МОИ

КНИГА-ПОБЕДИТЕЛЬ

конкурса рукописей учебников
по направлениям подготовки в МЭИ
2022/2023 гг.

I место

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебник

Москва
Издательство МЭИ
2025

УДК 621.1
ББК 31.23
Д 534

Утверждено учебным управлением НИУ «МЭИ»
в качестве учебного издания

Подготовлено на кафедре низких температур

Рецензенты: декан факультета бизнес-информатики
и управления системами НИЯУ «МИФИ»,
доктор техн. наук, профессор А.В. Путилов;
заведующий кафедрой инженерной теплофизики НИУ «МЭИ»,
кандидат физ.-мат. наук, доцент Д.Н. Герасимов

Дмитриев, А.С.

Д 534 Функциональные энергетические материалы: учебник / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2025. – 692 с.

ISBN 978-5-7046-2967-2

Рассмотрены базовые виды материалов, применяемых в атомной, тепловой, возобновляемой и альтернативной энергетике, а также новые функциональные наноматериалы. Изложены основные принципы придания материалам специальных функциональных свойств и сохранения этих свойств при термических, механических и радиационных воздействиях.

Учебное издание о классах и свойствах функциональных энергетических материалов учитывает специфику и программу подготовки магистров по направлению «Ядерная энергетика и теплофизика» и профилям обучения «Физика и техника низких температур» и «Нанотехнологии и наноматериалы в энергетике».

Для студентов, аспирантов и специалистов энергетического профиля, специализирующихся в области физики твердого тела, физических исследований и контроля свойств наноматериалов, функциональных материалов криогенной техники, энергетики и энергетического оборудования.

УДК 621.1
БК 31.23

Рукопись учебника подготовлена при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-19-00840).

ISBN 978-5-7046-2967-2

© А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова, 2025
© Национальный исследовательский университет «МЭИ», 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…… 11

Глава 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ…… 12

1.1. Классификация функциональных материалов…… 12
1.2. Основные физико-химические свойства ФЭМ…… 16
1.3. Функциональные энергетические материалы: основные свойства и тренды развития…… 16

Глава 2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ… 35

2.1. Описание механических свойств…… 35
2.2. Фундаментальные механические свойства…… 43
2.3 Механика деформаций и разрушения…… 46
2.3.1. Происхождение деформаций…… 47
2.3.2. Напряжение и дислокационное движение…… 48
2.4. Механизмы устойчивости материалов и разрушение…… 54
2.5. Дислокации и пластическая деформация…… 57
2.5.1. Динамические свойства дислокаций…… 58
2.5.2. Влияние дислокаций на физические свойства кристаллов…… 59
2.5.3. Прочность и ударная вязкость…… 60
2.5.4. Испытания на прочность…… 62
2.6. Механика разрушения…… 63
2.6.1. Интенсивность напряжения K_I и вязкость разрушения K_{Ic}…… 63
2.6.2. Механика линейно-упругого разрушения. Критерий Гриффита…… 66
2.6.3. Поведение на кончиках трещин в реальных материалах…… 68
2.6.4. Влияние трещин на прочность…… 70
2.7. Механические свойства наноструктур…… 70
2.7.1. Упругость на наномасштабах…… 71
2.7.2. Механические свойства углеродных нанотрубок…… 71
2.7.3. Механические свойства неорганических нанотрубок…… 76
2.7.4. Механические свойства нанопроволок…… 77

Глава 3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ…… 88

3.1. Система уравнений Максвелла–Лоренца для ЭМ поля и вещества…… 89
3.2. Модели сплошной среды и ЭМ поля…… 89
3.2.1. Материальные уравнения…… 90
3.2.2. Вектор Пойнтинга, плотность энергии и интенсивность ЭМ поля…… 91
3.2.3. Плоская монохроматическая ЭМ волна в линейной однородной изотропной среде…… 92
3.3. Комплексная диэлектрическая проницаемость, линейная восприимчивость и комплексный показатель преломления…… 93

3.4. Микроскопическое описание диэлектрической константы и модель Лоренца…… 94
3.5. Реальная и мнимая части диэлектрической постоянной…… 96
3.6. Показатель преломления плотных сред…… 100
3.7. Нормальная и аномальная дисперсия…… 101
3.7.1. Нормальная дисперсия…… 101
3.7.2. Аномальная дисперсия…… 101
3.8. Поглощение ЭМ поля осциллятором и ансамблем осцилляторов…… 104
3.8.1. Индуцированное поглощение (вынужденное) ЭМ поля осциллятором… 104
3.8.2. Поглощение и закон Бугера–Ламберта–Бера…… 106
3.9. Электрические свойства…… 108
3.10. Магнитные свойства…… 116
3.10.1. Орбитальный магнитный момент электрона…… 116
3.10.2. Спиновый магнитный момент электрона…… 117
3.10.3. Квантование магнитных моментов…… 118
3.10.4. Намагниченность и магнитная восприимчивость…… 120
3.10.5. Квантовая теория спинового парамагнетизма и диамагнетизма…… 122
3.10.6. Взаимодействие магнитных моментов и магнитные свойства ферромагнетиков…… 124
3.10.7. Ферромагнитные домены и кривая магнитного гистерезиса…… 125
Глава 4. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ…… 129
4.1. Тепловые свойства материалов и их особенности…… 129
4.2. Механизмы теплоемкости и теплопереноса в функциональных материалах…… 131
4.2.1. Вычисление термодинамических функций…… 132
4.3. Температуры и теплоты плавления и кристаллизации…… 139
4.4. Удельная теплота плавления и кристаллизации…… 143
4.5. Тепловое расширение материалов…… 144
4.6. Коэффициент термической диффузии…… 145
4.7. Перенос тепла в функциональных энергетических материалах…… 146
4.7.1. Средняя длина свободного пробега в межмолекулярных взаимодействиях в газах и теплопроводность…… 146
4.7.2. Перенос тепла в твердых диэлектриках – фононная теплопроводность… 148
4.7.3. Перенос тепла в металлах…… 151
4.7.4. Теплопроводность: уравнение Фурье…… 151
4.7.5. Характерные пространственные и временные масштабы…… 152
4.8. Некоторые характерные масштабы и режимы переноса тепла…… 154
4.9. Теплоперенос в высокотемпературных энергетических материалах…… 157
4.10. Теплоперенос в функциональных наноматериалах…… 161
4.10.1. Особенности кинетики переноса тепла в наноструктурах…… 161
4.10.2. Механизмы переноса тепла – наномасштабные факторы…… 162
4.10.3. Пределы теплопереноса в наноструктурированных материалах…… 165

Глава 5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРАДИЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА……. 169
5.1. Функциональные материалы для тепловой энергетики…….. 169
5.2. Высокотемпературные свойства материалов……..... 172
5.2.1. Ползучесть…… 172
5.2.2. Усталость и ползучесть…… 173
5.2.3. Окисление и коррозия……... 174
5.2.4. Основные кандидаты в высокотемпературные энергетические материалы для теплоэнергетики……..…… 175
5.2.5. Ферритно-мартенситные стали……...…… 177
5.2.6. Аустенитные стали……..…… 177
5.2.7. Сплавы на основе никеля……..…… 178
5.2.8. Базовые модели разрушения при ползучести……..…… 179
5.2.9. Модели разрушения при ползучести……..…… 181
5.2.10. Модели хрупкого разрушения……..…… 183
5.2.11. Аддитивные технологии для функциональных материалов энергетики……..……..…… 188
5.3. Материалы и технологии для термобарьерных покрытий…….. 190
5.3.1. Основы физики и технологий термобарьерных покрытий……..…… 193
5.3.2. Проектирование термобарьерных покрытий…… 199
Глава 6. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ…….. 222
6.1. Общие свойства поверхностей функциональных материалов…… 222
6.2. Смачиваемость поверхности и контактные углы……..... 222
6.2.1. Теоретические модели смачивания……..…… 222
6.2.2. Современные модели смачивания супершероховатых поверхностей…….. 233
6.3. Поверхности ФЭМ для интенсификации тепломассообмена…… 238
6.3.1. Модификации функциональных поверхностей энергетических материалов……... 238
6.4. Испарение капель на подложках……..…….... 242
6.4.1. Режимы испарения и кипения на поверхностях функциональных материалов……..…….... 242
6.4.2. Моды испарения капель на подложках……..…… 243
6.5. Кипение на функциональных поверхностях материалов……...…… 252
6.5.1. Основные методы улучшения кипения……..…… 254
6.6. Конденсация на функциональных поверхностях энергетических материалов…. 265
6.6.1. Процессы конденсации и роль поверхности…….. 265
6.6.2. Конденсация на супергидрофобных, мезо- и наноструктурированных поверхностях……..…… 267
6.6.3. Физика конденсации на супергидрофобных поверхностях……..… 271
Глава 7. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАКОПЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ……..…….. 281
7.1. ФЭМ для накопления электрической энергии (батареи, конденсаторы, суперконденсаторы)…… 281

7.1.1. Обычные и электролитические конденсаторы…….. 284
7.1.2. Электрохимические суперконденсаторы……... 285
7.1.3. Электрохимические конденсаторы на основе нанотехнологий……..... 292
7.1.4. Суперконденсаторы и нанотрубки…….…… 295
7.1.5. Электрохимические конденсаторы и литий-ионные батареи на основе нанопроволок…….. 303
7.1.6. Мультифункциональная архитектура литий-ионных батарей и конденсаторов……..…… 305
7.1.7. Мультифункциональные материалы для систем накопления электрической энергии…….…… 307
7.2. ФЭМ для накопления тепловой энергии. Материалы с фазовыми переходами……..……..……..…… 336
7.2.1. Общие представления……... 336
7.2.2. Критерии выбора подходящих материалов с фазовым переходом……..…… 352
Глава 8. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ…… 360
8.1. Введение в термоэлектричество…….…… 361
8.2. Термоэлектрические свойства стандартных материалов……..….. 364
8.3. Эффективность термоэлектрического преобразования……... 366
8.4. Современные термоэлектрические материалы…….…… 368
8.4.1. Неорганические материалы…….…… 372
8.4.2. Кремний, кремний-германиевые сплавы и силициды…….. 383
8.4.3. Клатраты…….…… 398
8.5. Функциональные ТЭ-наноматериалы……... 403
8.5.1. Термоэлектрический перенос в низкоразмерных системах……..…. 404
8.5.2. Плотность состояний и энергетические зоны в различных измерениях…….. 405
8.5.3. Приближение времени релаксации…….…… 408
8.6. Последние достижения в исследованиях ТЭ-материалов……... 410
8.6.1. Характеристики термоэлектрических материалов……... 411
8.6.2. Общие аспекты процесса ТЭ-преобразования……..... 412
8.6.3. Перспективные материалы для ТЭ…….…… 417
Глава 9. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ……..…… 421
9.1. Термоинтефейсные материалы…….…… 421
9.1.1. Термоменеджмент и термостабилизация электронных и энергетических устройств…….…… 421
9.1.2. Термоинтерфейсное (граничное) сопротивление и термоинтрфейсные материалы (ТИМ) ……..…… 425
9.1.3. Основные направления пассивного термоменеджмента – ТИМ……... 429
9.1.4. Современные коммерческие ТИМ ……..... 431
9.1.5. Современные методы активного термоменеджмента – системы термостабилизации и охлаждения ……..... 435
9.16. Современные функциональные термоинтерфейсные материалы……..…… 437
9.2. Метаматериалы……..…….... 448

9.2.1. Общие определения…… 448
9.2.2. Свойства метаматериалов…… 458
9.2.3. Механизмы настройки ТГц реконфигурируемых метаматериалов…… 464
9.2.4. Механизмы термической настройки…… 465
9.2.5. Механизмы настройки микро/нанофлюидных каналов…… 465
9.2.6. Механизмы настройки на жидких кристаллах …… 466
9.2.7. Механизмы настройки материалов с фазовым переходом..... 466
9.2.8. Реконфигурируемые ТГц метаматериалы с одиночным резонансом…… 467
9.2.9. Перестраиваемые по частоте ТГц метаматериалы…… 471
9.2.10. Применение перестраиваемых ТГц устройств из метаматериалов…… 472
9.2.11. Гиперболические метаматериалы…… 476
9.2.12. Применение метаматериалов…… 484
9.2.13. Термические метаматериалы…… 485
9.3. Материалы наноплазмоники и нанофотоники…… 490
9.3.1. Основные понятия…… 490
9.3.2. Оптические свойства наноструктур: нанофотоника…… 491
9.3.3. Наноплазмоника и оптические свойства …… 502
9.3.4. Нанофотоника: фотонные кристаллы и их электромагнитные свойства … 512
9.3.5. Выводы и перспективы …… 516

Глава 10. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ…… 518

10.1. Функциональные материалы для солнечной энергетики…… 518
10.1.1. Фотоэлектрические преобразователи и солнечная энергетика…… 518
10.1.2. Типы фотоэлектрических ячеек…… 520
10.1.3. ФЭЯ на основе кристаллического кремния (c-Si)…… 521
10.1.4. Аморфно-кремниевые ФЭЯ …… 521
10.1.5. Тонкопленочные ФЭЯ …… 522
10.1.6. Гетероструктурные ФЭЯ …… 523
10.1.7. ФЭЯ с барьером Шоттки …… 527
10.1.8. Наноматериалы в ФЭЯ …… 528
10.1.9. Фотосенсибилизированные ФЭЯ …… 528
10.1.10. Полимерные солнечные батареи …… 530
10.2. Физические принципы фотоэлектрического преобразования…… 533
10.3. Наноматериалы и нанотехнологии в ФЭЯ …… 540
10.3.1. Фотоэлектрические ячейки с наночастицами и квантовыми точками… 542
10.3.2. Фотоэлектрические ячейки на базе TiO_2-нанопроволок…… 543
10.3.3. Наноплазмоника в технологиях ФЭЯ…… 546
10.3.4. Нанотехнологии в фотоэлектрических ячейках на красителях…… 549
10.3.5. Фотоячейки на основе наностержней (наностолбиков)…… 552
10.4. Материалы для водородной энергетики…… 556
10.4.1. Основные представления…… 556
10.4.2. Нанокристаллические или наномасштабные металлогидриды…… 559
10.4.3. Наноматериалы для хранения водорода…… 578

10.5. Функциональные материалы для топливных ячеек……..... 590
10.5.1. Общие представления о топливных элементах…….... 590
10.5.2. Основные проблемы совершенствования ТЭ: наноматериалы и нанотехнологии ……..…….. 596
10.5.3. Современные ТЭ на базе нанотехнологий……... 617
Глава 11. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АТОМНОЙ И ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ…….…….…….…….…….…….…… 621
11.1. Основы атомной энергетики……..……..……..…… 621
11.1.1. Ядерный топливный цикл: уран……..……..……... 623
11.2. Базовые функциональные материалы для атомной энергетики……..…… 634
11.2.1. Требования к материалам атомной энергетики……..…… 634
11.2.2. Новые перспективные материалы для атомной энергетики……..…… 636
11.2.3. Стали, усиленные дисперсией окисления (ДУО-стали)……..…….. 663
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ……..……..……..……..……... 670

ВВЕДЕНИЕ

«Никто не рождается великим поваром,
всему он учится на практике»
Julia Child

В основу настоящего учебника положены лекции, которые авторы читают в Институте тепловой и атомной энергетики НИУ «МЭИ» бакалаврам и магистрам для профиля «Нанотехнологии и наноматериалы в энергетике» по дисциплинам «Функциональные энергетические материалы», «Физико-химия наночастиц и наноматериалов», «Проблемы и теплофизические процессы в наноэнергетике», «Тепловые процессы в наноструктурах» и «Современная оптоэлектроника».

Учебное издание посвящено функциональным энергетическим материалам – важному классу материалов, которые используются, в основном, в энергетических приложениях. Основное внимание уделяется рассмотрению физико-химических свойств современных функциональных и полифункциональных материалов, имеющих микроскопическую и/или наноструктуру и открывающих новые возможности для развития энергетики, информационных технологий, химической и металлургической промышленности, медицины, аэрокосмических и транспортных систем. Именно такие материалы в последнее десятилетие привлекают основное внимание исследователей и инженеров как в энергетическом секторе, так и в близких направлениях науки и индустрии.

Учебное издание суммирует как имеющиеся последние обзоры, научные статьи и монографии, написанные за последние десять лет, так и собственные книги и научные статьи авторов.

Авторы весьма признательны за обсуждения отдельных вопросов академикам РАН С.В. Алексеенко, А.В. Клименко, А.И. Леонтьеву, Д.М. Марковичу, Э.Е Сону, член-корреспондентам РАН Е.В. Аметистову и Б.Г. Покусаеву, профессорам А. Зейну, А.Б. Гаряеву, Л. Кабеза, О.А. Кабову, А.П. Крюкову, В.В. Кузнецову, О.А. Синкевичу, Ф. Спертино, В.И. Терехову, Д. Фломанту и К. Чою.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

1.1. Классификация функциональных материалов

Под термином «функциональные материалы» в настоящее время понимают широкий класс материалов, которые используются в самых разнообразных областях современной жизни: от микро- и оптоэлектроники до авиационно-космических технологий и имеют вполне определенные, управляемые или заранее заданные физические и химические свойства, т.е. наделенные некоторой «функционализацией». К таким материалам, в частности, могут быть отнесены как твердые вещества (композиты, сплавы, полимерные материалы и композиции), так и жидкие (например, наножидкости, ионные жидкости) и различные сложные компаунды со сложной реологией (например, коллоидные и эмульсионные системы). В настоящем учебнике будут рассмотрены только твердые функциональные материалы. Более того, основное внимание будет уделено таким функциональным материалам применительно к энергетике и смежным областям науки и технологий. Кроме того, отметим, что функционализация материалов может быть связана со своеобразной оптимизацией (например, усилением или подавлением каких-либо свойств) в уже имеющемся материале – «тюнингом».

Очевидно, что сама функционализация возможна при правильном понимании процессов на атомных, нано- и мезомасштабах, на которых формируются основные свойства всех материалов.

Классификация функциональных материалов может быть проведена различными способами, однако к настоящему времени установились некоторые критерии такой классификации. В частности, отдельно рассматривают так называемые конструкционные материалы (рис. 1.1), свойства которых важны на макромасштабах. Среди таких материалов есть и конструкционные функциональные материалы, однако их функциональность является интегральной, т.е. касается общих, в основном, механических или магнитных, свойств. Таким материалам посвящена обширная литература [2, 4, 13] и на них мы останавливаться в данном учебнике не будем.

В дальнейшем будут рассмотрены только функциональные энергетические материалы, общая схема которых показана на рис. 1.2. Следует отметить, что здесь их классификация представлена под определенные применения.

Удобство такой классификации связано с конкретными энергетическими проблемами использования материалов на практике. Ниже, в других разделах учебника, будут даны и другие классификации, связанные в основном с физико-химическими и размерными эффектами.

Рис. 1.1. Общая схема конструкционных материалов

Рис. 1.2. Общая схема функциональных энергетических материалов

Важно отметить, что функциональность различных материалов, в том числе, энергетических, может быть связана не только с их объемными свойствами, но и зачастую со свойствами их поверхности.

В этом случае говорят о функциональных энергетических поверхностях соответствующих материалов. Пример такой классификации поверхностей приведен на рис. 1.3.

Рис. 1.3. Примеры классификации функциональных энергетических поверхностей

В частности, к функциональным свойствам относятся антикоррозионные свойства, которые должны обеспечивать минимальную коррозию поверхностей, работающих в различных внешних условиях.

Особый класс функциональных поверхностей – поверхности, работающие в условиях роста на них льда. При этом здесь различают поверхности с управляемым временем замораживания (управляемая скорость роста слоя льда), поверхности с управляемой структурой намораживания, поверхности с эффектом антифростинга (т.е. поверхности, на которых появление льда и рост ледяных структур сильно затруднено).

Особый класс поверхностей – это самоочищающиеся поверхности (или поверхности с «эффектом лотоса»).

Такие поверхности, технологии изготовления которых были «подсмотрены» в природе, практически всегда являются чистыми, поскольку сформированная на них супергидрофобная структура ведет к скатываю капель жидкости (воды) практически при любых углах их наклона, приводя при скатывании к очищению поверхностей от грязи и других отложений.

Еще один класс интересных поверхностей для энергетики и других приложений – функциональные поверхности с пониженным коэффициентом гидродинамического сопротивления. Такие поверхности имеют специальную микро- и наноструктуру, которая способствует снижению локального коэффициента сопротивления при обтекании за счет наличия воздушных или паровых зазоров в области контакта жидкости (газа) и твердого тела.

В последние годы особый интерес связан со специальными супергидрофильными или супергидрофобными поверхностями. В зависимости от функциональности возможно изготовление искусственных поверхностей или специальных покрытий с различными масштабами (от макроразмерных до наноразмерных), которые проявляют разнообразные важные свойства, в том числе для работы в энергетическом оборудовании.

Помимо этого, широкое распространение получили покрытия с управляемой адгезией и трибологическими свойствами (например поверхности с управляемым трением между твердыми поверхностями).

Кроме перечисленных, в энергетике важный класс поверхностей связан с протеканием процессов испарения, кипения и конденсации. Основные свойства таких поверхностей – усиление или замедление конденсации, увеличение эффективности тепломассообмена на них, а также увеличение критических тепловых процессов при кипении и конденсации.

К указанными выше поверхностям следует добавить класс специальных поверхностей с управляемыми электропроводностью и теплопроводностью, а также функциональные селективные поверхности для селекции пропускания газов и жидкостей определенного типа.

Наконец, важную роль для некоторых процессов в энергетике и электронике имеют функциональные поверхности с управляемыми оптическими свойствами (отражением, пропусканием, поглощением).

Подобные поверхности в последнее время активно развиваются и позволяют надеяться на обнаружение в них новых характеристик, важных для целого ряда процессов в энергетике.

Практически все современные функциональные материалы построены из отдельных элементов или блоков – от атомного масштаба до макроскопического (рис. 1.4).

Рис. 1.4. Базовые блоки функциональных материалов

1.2. Основные физико-химические свойства ФЭМ

Физико-химические свойства ФЭМ можно разделить на несколько классов:

- механические и прочностные свойства;
- электромагнитные свойства;
- теплофизические свойства;
- специальные свойства поверхности;
- другие…

Ниже будут представлены основные методы описания и модели указанных свойств, влияющие на функциональные характеристики энергетических материалов [5, 9, 6–7]. В других разделах будут приведены конкретные данные и описание механизмов и процессов, способствующих проявлению указанных свойств применительно к конкретным технологиям и направлениям использования.

1.3. Функциональные энергетические материалы: основные свойства и тренды развития

Функциональные энергетические материалы представляют собой огромную область исследований и разработок. Для развития этого направления сегодня используются многочисленные методы, среди которых:

– математические методы описания структур и морфологий материалов, компонентов и архитектуры новых материалов;

– методы математического моделирования, включая методы молекулярной динамики;

– методы машинного обучения;

– подготовка и тестирование образцов новых перспективных материалов;

– подготовка технологических сборок новых материалов для реализации в них функциональных особенностей поведения;

– оценка трендов развития функциональных материалов, их особенностей, расширение функциональности, развитие технологий для их производства и снижения затрат.

Основные области разработок функциональных энергетических материалов включают:

1) пористые мембраны для разделения и очистки окружающей среды;
2) электролитные материалы для селективного ионного транспорта в батареях;
3) органические и полимерные материалы для электронного и фотоэлектрического применения;
4) сверхпроводящие материалы;
5) сегнетоэлектрики;
6) термоэлектрические материалы;
7) термоинтефейсные материалы;
8) материалы для защиты от коррозии;
9) функциональные материалы для термобарьерных покрытий;
10) энергетические материалы для информационных технологий;
11) функциональны материалы для оптоэлектроники и фотоники;
12) материалы для плазмоники и наноплазмоники;
13) метаматериалы;
14) материалы для защиты от обледенения;
15) энергетические материалы для накопления и хранения тепловой энергии;
16) энергетические материалы для накопления и хранения электрической энергии;
17) энергетические материалы для фотоэлектрического преобразования;
18) энергетические материалы для солнечной генерации пара;
19) функциональные материалы для атомной и термоядерной энергетики;
20) низкоэнергетические пути синтеза технологически важных материалов.

Особая область усилий находится в синтезе и переработке новых функциональных форм углерода: от удивительного разнообразия наноструктурированных углеродных материалов до «пенных» углеродных изоляторов и углеродного волокна для легких конструкционных материалов.

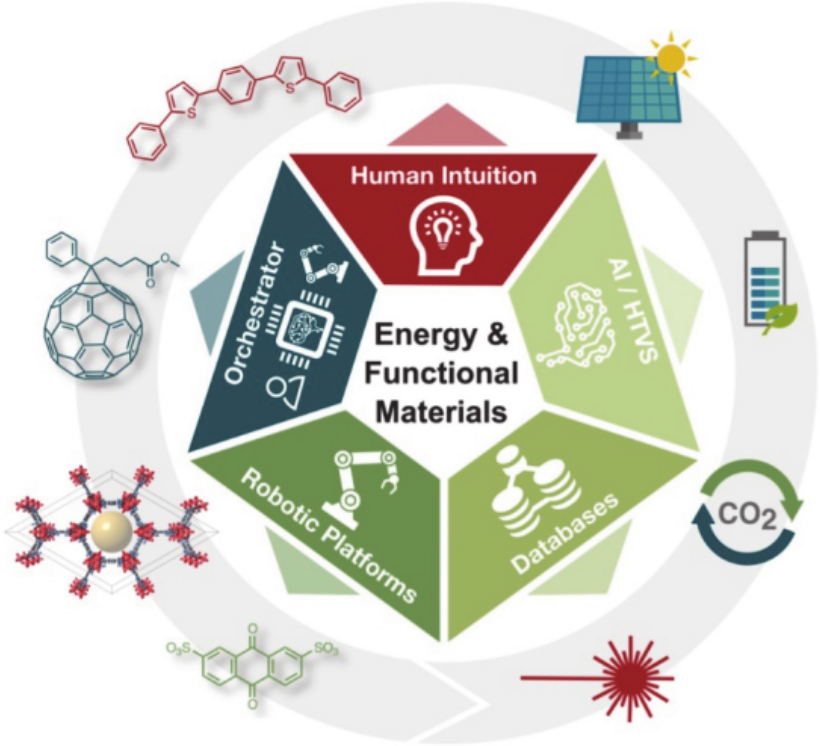


Рис. 1.5. Тренды и подходы к новым функциональным материалам

Прогнозные расчеты структуры и свойств успешно применяются к целому ряду материалов, включая цеолиты, новые аллотропы химических элементов, катодные материалы для аккумуляторов, окислительно-восстановительные каркасы, органические фотоэлектрические элементы, оксиды металлов и пористые твердые тела. Недавно была сформулирована инновационная идея интеграции методов разработки материалов с технологиями управления данными, так называемая информатика материалов или геном материалов.

Ее реализация изменит основную парадигму в материаловедении, заменив традиционный метод проб и ошибок на высокопродуктивный научно-обоснованный подход. При этом ключевой задачей компьютерных материаловедческих исследований является выявление новых материалов, которые являются не только гипотетическими, и разработка теоретических методов расчета свойств веществ по их структуре, минуя эксперимент, при этом выявленные закономерности могут быть использованы и при разработке новых теорий о связи свойств веществ с их строением. Это требует от исследователей расчета интересующего свойства и стабильности материала по отношению к альтернативным атомным конфигурациям. Вычислительное прогнозирование стабильности и функциональности имеет большой потенциал для открытия пористых материалов с задерживающими

свойствами, но практически это сложно реализовать из-за вычислительных затрат на исследование обширных структурных ландшафтов в сочетании с необходимостью определения точных энергий решетки и надежного предсказания свойств. Расчетные методы применяют для создания больших библиотек металлоорганических каркасов (МОК, *англ.* metal-organic frameworks, MOFs, на сегодняшний день синтезировано уже более 20 000 металлорганических каркасов, применимых в энергетике, в катализе, в биомедицинских приложениях) и прогнозирования их газо-адсорбционных свойств. Однако расчетные методы основаны на предполагаемых топологиях каркаса, в них нет определения относительных энергий гипотетических структур или способов синтеза реальных структур. Для прогнозирования, выбора и последующего синтеза новых функциональных материалов необходимо несложное и понятное описание вероятного структурно-функционального пространства, а не потенциального пространства, которое всегда будет неохватным.

Проблема проектирования структур особенно актуальна для молекулярных кристаллов, сложные структурные ландшафты которых определяются конкурирующими слабыми структуроопределяющими взаимодействиями.

В результате небольшие изменения в молекулярной структуре могут вызвать глубокие изменения в упаковке кристаллов, а полиморфизм является обычным явлением для молекулярных кристаллов. Следовательно, трудно применить соотношения «структура–функция», полученные в одной системе, к новой молекуле, которая может упаковываться совершенно по-другому, и поэтому существует мало молекулярных аналогов изо-ретикулярных MOFs или ковалентных органических каркасов, энергия решетки которых равна и преобладает специфическая структура связей между многочисленными строительными блоками. Следовательно, априорный дизайн функциональных молекулярных кристаллов требует прогнозирующей стратегии, которая не полагается на интуитивные правила, связи или предполагаемые топологии [3, 15].

Методы предсказания кристаллической структуры (*англ.* crystal structure prediction, CSP) были разработаны для определения стабильных кристаллических структур, в том числе молекулярных. Каждая предсказанная структура кодирует набор физических свойств: этот ансамбль структур и их свойств определяет карту «энергия-структура-функция» (*англ.* energy-structure-function, ESF), которая предсказывает возможные свойства материала. Вероятность того, что каждая структура будет стабильной и доступной для эксперимента, связана с ее энергией решетки. В литературе хорошо проиллюстрирован этот подход к картированию функций для пористых органических молекулярных кристаллов, которые встречаются редко, поскольку молекулы имеют тенденцию плотно упаковываться, также предсказаны кристаллические структуры органических клеток, для которых большинство возможных кристаллических упаковок являются пористыми из-за внутренней пористой молекулярной структуры [12, 16, 21, 22, 34]. Без такой встроенной

пористости кристаллические структуры молекул с самой низкой энергией, за некоторыми исключениями, являются плотноупакованными и непористыми. Карты ESF используются для расчета и дальнейшего получения молекулярных материалов с требуемыми уровнями пористости и высокой прогнозируемой селективностью по газу. Доказано, что карты ESF могут раскрыть многообразный массив неоткрытых структур и свойств известных молекул, а также предсказать свойства гипотетических молекул для конкретных целевых применений до того, как эти молекулы будут синтезированы в лаборатории.

В качестве примера разработки функциональных материалов можно расмотреть последовательную схему разработки новых материалов. Допустим, необходимо проверить, пригодна ли рассматриваемая кристаллическая структура для получения функциональных свойств. Расчеты требуют в качестве входных данных рациональную оценку кристаллической структуры (периодической элементарной ячейки и положения атомов) предлагаемого материала или молекулы, а также выбора приближений и численных параметров сходимости. Результаты расчета теории функционала плотности (ТФП, *англ.* density functional theory, DFT; в ТФП вместо волновой функции для каждого электрона используется обобщённая электронная плотность, это уменьшает количество переменных, упрощает описание и ускоряет вычисления) дают фундаментальные величины, такие как плотность заряда электронов, полная энергия, оптимизированная кристаллическая структура и зонная структура. Далее фундаментальные результаты ТФП необходимо проанализировать или объединить для создания дескрипторов (набора числовых характеристик, отражающих все особенности молекулярной структуры и определяющих соответствующее свойство), подходящих для конкретного приложения, и построить корреляции между величиной свойства (активности) и значениями дескрипторов. Например, вариант оптического поглощения может быть связан с совместной плотностью состояний и интегралами перекрытия волновых функций. Знания, полученные в результате расчетов ТФП часто определяют последующий набор тестируемых соединений (рис. 1.6) [16, 18, 19, 42].

Другой вариант (рис. 1.7,*а*) – определение и расчет путей диффузии ионов Li (зеленые атомы на схеме) через решетку кислорода (красные атомы) и ионов переходных металлов (синий атом). Вычислив барьеры активации этого пути диффузии как функцию расстояния между слоями и определяя основные параметры переноса ионов в данной среде, можно рассчитать и сконструировать новый ионообменный (*англ.* ion-exchange, IE) катодный материал для повышения скоростной способности переноса ионов и повышения мощности литий-ионных аккумуляторов. Одновременно с этим можно определить место данного материала и его функциональных свойств среди других аналогичных материалов, например, на основе известной кривой, демонстрирующей характеристики ионообменного материала по сравнению с обычным твердотельным материалом (*англ.* solid-state, SS) при поддержании высокой плотности энергии во время циклирования при высокой мощности (рис. 1.7,*б*).

Рис. 1.6. Подход к определению функциональных свойств новых материалов по кристаллической структуре исходного соединения

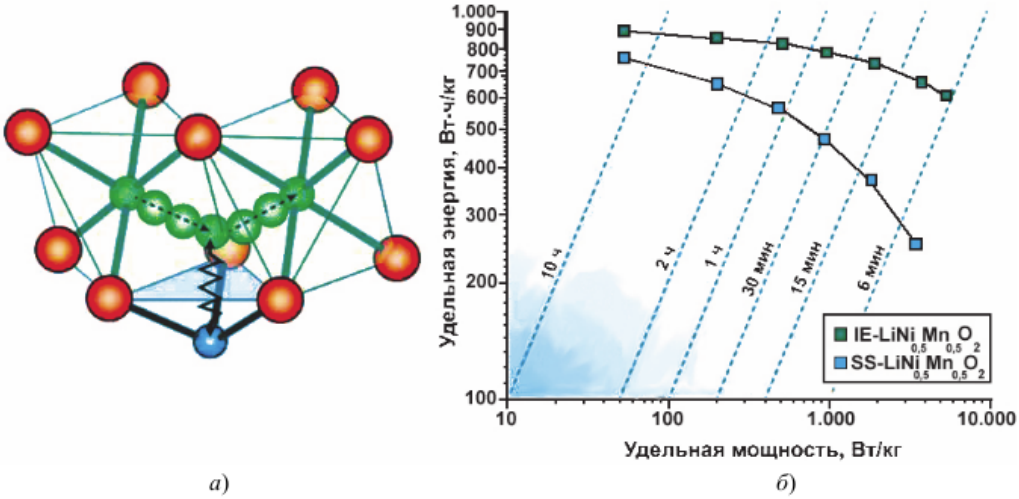


Рис. 1.7. Расчетное проектирование материалов для литий-ионных аккумуляторов высокой мощности:
схема расчета путей диффузии ионов лития (зеленые атомы) через решетку кислорода (красные атомы) и ионов переходных металлов (синие атомы) (*а*), характеристики нового ионообменного катодного материала (IE) в сравнении с обычным твердотельным материалом (SS, *б*) [19]

Наконец, можно сформулировать задачу о сборке новой архитектуры материала на базе известных его элементов. На рисунке 1.8,*а* приведены иллюстрации общей кристаллической структуры кубического перовскита ABX_3 (например титанат кальция $CaTiO_3$ – перовскит, атомы кислорода (красного цвета) образуют вокруг атомов титана (голубого цвета) правильные октаэдры, координационное число Ti равно 6, координационный полиэдр – октаэдр, ион Ca^{2+} окружен 12-ю ионами кислорода, расположенными в вершинах кубооктаэдра, пространственная

группа Pm^3m), рабочего механизма перовскитного солнечного элемента (рис. 1.8, *б*) и двух типичных архитектур устройств (рис. 1.8,*в–г*): плоскостные и мезоскопические, соответственно.

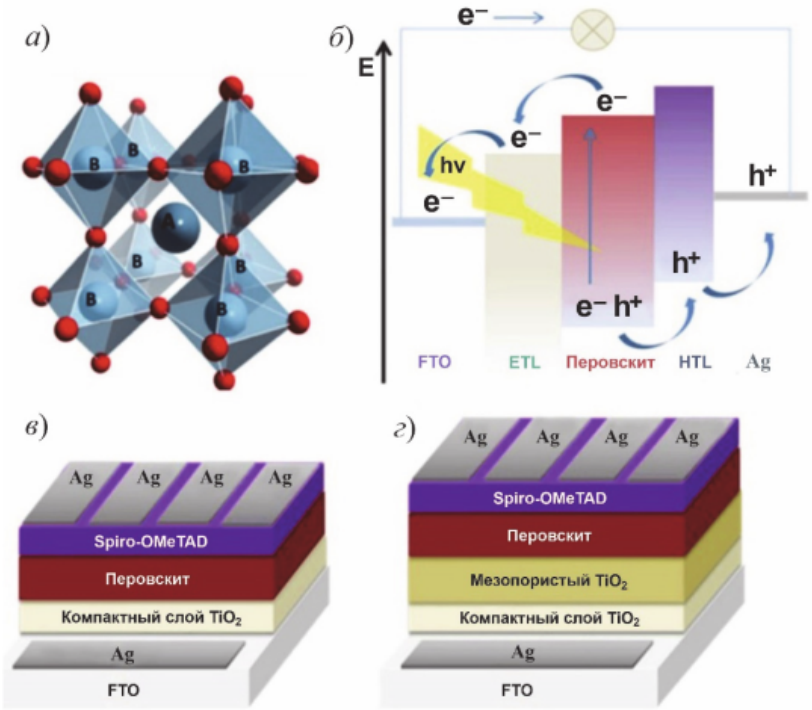


Рис. 1.8. Общая кристаллическая структура перовскита ABX_3 (*а*); рабочий механизм перовскитных солнечных ячеек (*б*); две типичные архитектуры устройств: плоскостные (*в*) и мезоскопические (*г*)

В типовой архитектуре мезоскопических устройств тонкий (~50 нм) компактный слой TiO_2 нанесен на фторированный оксид олова (FTO), представляющий собой прозрачный проводящий оксид (TCO) и выполняющий роль электронно-селективного контакта на стеклянной подложке [18]. Далее на компактный слой наносится мезопористый слой TiO_2, который служит основой для инфильтрации перовскитного поглотителя, а также слоя с электронной проводимостью (ETL) (также называемого электронно-селективным слоем, ESL). После спекания при высокой температуре (~ 450°C) наносится перовскитный поглощающий слой толщиной 300–600 нм путем осаждения из раствора или вакуумным напылением. Для получения окончательной архитектуры устройства (рис. 1.8,*г*) осаждается тонкий слой с дырочной проводимостью (HTL) (или дырочный селективный слой, HSL), покрытый металлическим электродом (обычно Au или Ag). В качестве дырочно-транспортного слоя использовался органический материал Spiro-OMeTAD

(2,2', 7,7'-тетракис [N, N-ди (4-метоксифенил) амино] -9,9'-спиробифлуорен), который в отличие от жидкого электролита препятствует рекомбинации зарядов на границе активный слой/металлический электрод.

Принцип работы этих устройств основан на поглощении света перовскитным поглотителем, генерации пар носителей заряда внутри поглощающего слоя, диссоциации и разделении зарядов с последующим переносом заряда к соответствующим электродам (рис. 1.8,*б*). Для достижения высокой эффективности перовскитный поглотитель должен обладать оптимальной шириной запрещенной зоны 1,55–1,6 эВ и высоким коэффициентом поглощения (~10^5 $см^{-1}$), чтобы поглощать максимальную часть видимого света. Для того, чтобы большая часть падающего света достигала перовскитного поглотителя, в котором происходит фотогенерация электронно-дырочных пар, прозрачный ТСО и нанесенный на него проводящий слой должны иметь пренебрежимо малое поглощение. Эти пары затем диссоциируют в свободные носители заряда. Низкая энергия связи экситонов перовскитных поглотителей (в диапазоне нескольких мэВ) на практике приводит к генерации свободных носителей заряда. Это обеспечивает высокоэффективную работу солнечных элементов, поскольку нет необходимости в приложении внешних сил для разделения фото-генерированных электронно-дырочных пар. На характеристики устройства также влияет эффективный перенос заряда внутри слоев устройства и его сбор соответствующими электродами. Зарядно-селективные слои, позволяющие собирать на каждом электроде носители заряда только одного типа, используются для воздействия на рекомбинацию на границе раздела, накопление и сбор заряда и на достижение требуемых фотоэлектрических параметров этих устройств.

В стандартных планарных (*n*-i-*p*) или инвертированных планарных (*p*-i-*n*) архитектурах перовскитных солнечных ячеек перовскитный планарный поглотитель осаждается непосредственно на материал с электронной (*n*-i-*p*) или дырочной (*p*-i-*n*) проводимостью (рис. 1.8,*в*), в котором происходит перенос фото-генерированных зарядов к аноду и катоду, соответственно. Поскольку в этих планарных устройствах отсутствует слой мезопористого TiO_2 , их можно обрабатывать при температуре ниже 150°C, что подходит для массового производства. Стандартная (*n*-i-*p*) планарная архитектура состоит из нижнего прозрачного контакта для сбора электронов (анода), тонкого компактного ETL (или ESL) *n*-типа, поглощающего слоя перовскита, HTL (или HSL) *p*-типа и верхнего металлического катода (который является контактом для сбора дырок). Наиболее эффективные устройства основаны на использовании нижнего ETL из оксида олова (SnO_2) вместо TiO_2.

Перовскитные солнечные элементы с инвертированной *p*-i-*n* структурой имеют реверсивную последовательность ETL и HTL по сравнению со стандартной *n*-i-*p* структурой. В этих устройствах ETL и HTL расположены в одном ряду, при этом нижний HTL представляет собой либо органический полупроводник *p*-типа,

либо оксид переходного металла *p*-типа, такой как оксиды вольфрама, никеля и меди (WO_x, NiO_x, CuO_x). Примечательно, что все эти архитектуры устройств используют в качестве верхних электродов металлические контакты из Au или Ag. В качестве альтернативы для электродов может быть использован такой доступный проводящий материал, как углеродные композиты на основе смеси сажи и графита, которые также химически устойчивы к окислению/реакциям и действуют в виде защитных барьеров, препятствующие проникновению влаги в перовскитный поглотитель. Кроме того, они могут быть напечатаны с использованием групповой или рулонной технологии, что предоставляет возможность создания полностью печатаемых устройств большой площади, удобно встраиваемых в подложки различных систем.

Прогресс в открытии новых материалов ускорился благодаря развитию квантово-механических подходов к предсказанию кристаллической структуры. Свойства материала определяются его структурой, а вычисления структур становятся ключом к открытию новых и все более сложных материалов. Эти востребованные методы, основанные на глобальной оптимизации и практически не требующие эмпирических знаний, используются для изучения кристаллических структур, точечных дефектов, поверхностей и интерфейсов. Современные методы прогнозирования структуры дают возможности для изучения различных систем материалов и представляют примеры компьютерных открытий новых материалов, включая сверхтвердые материалы, сверхпроводники и органические материалы для новых технологий. Достижения в предсказании структуры на основе первых принципов также приводят к лучшему пониманию физических и химических явлений в материалах.

Исторически новые материалы открывались либо методом проб и ошибок, либо по счастливой случайности, но везде требовались трудоемкие и сложные эксперименты. За последнее десятилетие стало возможным систематически открывать новые материалы с помощью компьютерных вычислений, и путь к этому прорыву проложен развитием методов прогнозирования кристаллической структуры (*англ.* crystal structure prediction, CSP). Существует два взаимодополняющих подхода: один основан на существующих знаниях и содержимом баз данных кристаллических структур (интеллектуальный анализ данных), а другой – на мощных исследовательских компьютерных алгоритмах, способных делать прогнозы с небольшими ранее существовавшими знаниями или вообще без них.

Такие базы данных, как База данных неорганических кристаллических структур (*англ.* Inorganic Crystal Structure Database, ICSD) являются ценными ресурсами, в которых сообщается об экспериментально полученных и теоретически предсказанных структурах неорганических материалов, включая чистые элементы, минералы, металлы и интерметаллические соединения, опубликованные начиная с 1913 г. по настоящее время, включены экспериментальные неорганические

и металлоорганические структуры, а также теоретические неорганические структуры. Чтобы быть включенными в базу данных ICSD, структуры должны быть полностью охарактеризованы, координаты атомов должны быть либо определены, либо они могут быть получены из известного типа структуры, а также должен быть полностью указан состав.

ICSD (icsd.products.fiz-karlsruhe.de) в настоящее время содержит более 210 000 рецензируемых записей данных, а Файл Полинга (paulingfile.com) включает примерно 335 000 записей; обе базы данных постоянно растут. На сегодняшний день около 159 тыс. записей ICSD присвоены более чем 9000 прототипам разных структур. Однако количество структур в ICSD невелико по сравнению с растущим числом структур, создаваемых с использованием методов первых принципов.

Подходам к интеллектуальному анализу данных уделяется большое внимание. Принято базовое внимание уделять фундаментальным и надежным неэмпирическим методам, основанным на мощных исследовательских алгоритмах, основным преимуществом которых является способность генерировать совершенно новые знания за пределами существующих баз данных и интуиции, что подтверждают примеры недавних открытий противоречивых новых материалов и явлений, полученных с помощью этих методов: от сверхтвердых материалов до электридов, органических материалов и сверхпроводников с самыми высокими известными критическими температурами.

Приведем некоторые примеры, которые показывают возможность современных подходов к открытию новых материалов и их функциональных свойств.

А. Поверхности

Поверхности многих материалов, особенно полупроводников, обычно имеют структуру, отличную от основной, и их реконструкции играют ключевую роль в определении их свойств и поведения (например, эпитаксиальный рост кристаллов или катализ). Прогнозирование реконструкций поверхности является давней проблемой. Как и в случае кристаллов, невозможно перечислить все модели реконструкции, а химической интуиции недостаточно для создания надежных моделей даже для элементарных систем (учитывая сложность реконструкции Si(111)7×7).

Чрезвычайно обширное пространство поиска затрудняет прогнозирование структуры поверхности, поэтому был предложен ряд методов. Разработан эволюционный метод прогнозирования поверхностных структур и новых материалов с заданными свойствами на основе эволюционного алгоритма USPEX (название алгоритма расшифровывается как Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography), позволяющий автоматически исследовать стабильные и низкоэнергетические метастабильные конфигурации с переменной стехиометрией и переменными поверхностными ячейками в физически доступном диапазоне химических потенциалов [19, 29, 42]. Этот метод помог разрешить разногласия по поводу

реконструкции поверхности рутила (TiO_2) и, поскольку структура поверхностных зон зависит от расположения атомов, может использоваться для настройки функциональных материалов для получения оптимальных свойств светопоглощения. При различных значениях химического потенциала кислорода на этой поверхности наблюдались четыре различные поверхностные фазы; в теоретически предсказанные модели вносят неоценимый вклад эксперименты. Также можно исследовать дополнительные степени свободы, такие как сегнетоэлектрическая поляризация, которая была исследована на поверхности $BaTiO_3$.

Б. Интерфейсы и границы зерен

Границы зерен могут иметь разные фазы в зависимости от условий формирования; изучение фазовых диаграмм границ зерен является новой областью. В традиционном подходе к γ-поверхности модели границ зерен строятся путем соединения двух разориентированных кристаллов с одновременным отбором образцов при различных перемещениях зерен, параллельных плоскости границ зерен. Конфигурация с наименьшей энергией тогда принимается за основное состояние. Расчеты твист-границ кремния показали упорядоченные основные состояния при 0 К. Также предложен метод, основанный на молекулярной динамике, позволяющий варьировать атомную плотность. Применение этих методов к ГЦК-металлам (Cu, Ag, Au и Ni) с использованием силовых полей внедренных атомов привело к предсказанию новых основных состояний и множественных фаз нескольких симметричных границ наклона [001] с различной атомной плотностью и сложными периодическими единицами, многие из которых раз больше, чем у объемных кристаллов. Как случайная выборка *ab initio*, так и эволюционный подход применялись для прогнозирования границ зерен на основе первых принципов [18]. Эволюционный подход отбирает зернограничные структуры с различным количеством атомов и размерами ячеек; во всем диапазоне разориентации обнаружен богатый полиморфизм зернограничных структур симметричных границ наклона меди и ряда ОЦК-металлов. Предсказание структуры границ зерен было распространено на многокомпонентные системы, такие, например, как стехиометрические границы раздела между кремнием и оксидом алюминия и нестехиометрические границы зерен в $SrTiO_3$. Границы зерен могут отображать новую физику посредством эффектов квантового ограничения и неожиданной стехиометрии; наблюдаемая сверхпроводимость на границах раздела $LaAlO_3/SrTiO_3$ до сих пор не объяснена. Прогнозирование зернограничной структуры позволит создавать поликристаллические и композиционные материалы.

В. Точечные дефекты

Локализованные дефекты структуры часто определяют физические свойства материалов. Полупроводники легируются введением примесей, а ионная проводимость контролируется вакансиями в основной решетке. Азотно-вакансионный центр (фотолюминесцентная примесь в решетке алмаза с уникальными

оптическими и спиновыми свойствами при комнатной температуре, демонстрирует спиновой магнитный резонанс) в алмазе был предложен в качестве источника кубитов, квантовых вентилей и квантовых алгоритмов для будущих квантовых технологий [42]. До недавнего времени атомистические модели дефектов создавались вручную, используя сочетание интуиции и ранее существовавших структур в родственных системах. Одним из примеров является модель тетрамежузельного кремния, основанная на более ранних результатах о структуре азотных пластинок в алмазе. Используя поиск случайных структур, межузельные дефекты в кремнии были исследованы путем удаления пяти атомов кремния из атомно-центрированной сферы в 32-атомной суперячейке. Затем шесть атомов кремния были неоднократно и случайным образом помещены в пустоты, а полученные структуры были релаксированы с использованием методов ТФП и ранжированы в соответствии с полной энергией. Атомная конфигурация split-<110> и гексагональные интерстициальные структуры были легко восстановлены как наиболее стабильные конфигурации. Этот подход получил дальнейшее развитие и был применен ко многим сложным дефектам в кремнии и цирконолите (имеет идеализированную общую формулу $CaZrTi_2O_7$). Было предложено расширить конструкцию выпуклой оболочки, чтобы обеспечить графическое представление относительной стабильности точечных дефектов переменного состава. Хотя и с акцентом на эмпирические потенциалы, эволюционный алгоритм был разработан специально для изучения структуры локальных дефектов.

Примеры новых материалов

А. Твердые и сверхтвердые материалы

Твердые материалы необходимы для изготовления инструментов для резки, сверления и механической обработки. Новаторские эксперименты и последующие исследования показали, что сжатие графита при комнатной температуре до ~17 ГПа создает новый прозрачный сверхтвердый аллотроп углерода. Обнаружено, что моноклинная метастабильная структура под названием М-углерод соответствует экспериментальным рентгенограммам, хотя позже были предложены и другие структуры и доказано, что они соответствуют экспериментальным данным низкого разрешения. Расчет выборки переходного пути показал, что М-углерод имеет самый низкий барьер образования из графита при комнатной температуре; таким образом, его образование кинетически наиболее вероятно среди всех форм углерода sp^3. Наконец, исследование дифракции рентгеновских лучей с более высоким разрешением выявило картины, которые были совместимы только с М-углеродом, что подтверждает его идентификацию как структуру метастабильного сверхтвердого аллотропа углерода. Если сравнивать М-углерод с другими сверхтвердыми материалами, то по твердости он находится между двумя самыми твердыми материалами: кубическим нитридом бора (c-BN), успешно применяемым как аналог алмазного инструмента, и собственно алмазом (твердость c-BN составляет 47 ГПа, М-углерода – 83,1 ГПа и алмаза ~ 100 ГПа).

Кроме этого, при расчете зонной структуры М-углерода выяснилось, что, во-первых, новая разновидность углерода – это устойчивое соединение, а не метастабильное, как изначально предполагалось, а во-вторых, М-углерод является диэлектриком.

Таким образом, с помощью холодного сжатия (не доводя температуру до тысяч градусов, как при трансформации графита в алмаз) можно получить вещество, практически не уступающее по твердости алмазу и превосходящее используемый в промышленных целях кубический нитрид бора.

Все аллотропы бора сверхтверды, т.е. имеют твердость по Виккерсу более 40 ГПа. Структура его самого твердого аллотропа, γ-бора, была предсказана, а затем подтверждена экспериментально. γ-Бор имеет широкую область стабильности в диапазоне 8–89 ГПа и твердость 50 ГПа и может восстанавливаться в условиях окружающей среды, что означает, что его можно использовать в качестве сверхтвердого материала (проблема заключается в необходимости использования высокого давления для его синтеза). Было предсказано несколько низкоэнергетических метастабильных структур, которые в итоге могут быть синтезированы.

Бориды, карбиды и нитриды переходных металлов (например, хрома, вольфрама, рения, титана) составляют выдающийся класс твердых материалов. Системы Cr–B, Cr–C и Cr–N были исследованы для поиска максимально твердых и стабильных фаз (с использованием оптимизации Вильфредо Парето). Установлено, что CrB_4 является самым твердым соединением среди этих систем; его прогнозируемая твердость составляет 48 ГПа, что делает его сверхтвердым. Системы W–B также изучались, и среди предсказанных новых стабильных фаз наиболее интересна структура пентаборида вольфрама (WB_5) с прогнозируемой твердостью по Виккерсу 45 ГПа (для сравнения: твердость алмаза 60–120 ГПа, кубического нитрида бора 80–90 ГПа, монокарбида вольфрама 30 ГПа) и очень высокой вязкостью разрушения 4 МПа·м^{½}; было предсказано, что этот материал сохранит превосходные механические свойства даже при высоких температурах (~ 2000 К). Бориды в целом могут стать более перспективными системами для выбора сверхтвердых материалов, чем карбиды или нитриды, поскольку электроны, отданные атомами металла углероду или азоту, будут занимать разрыхляющие орбитали, тогда как электрон-дефицитный бор, принимая электрон (согласно правилу Цинтля-Клемма), будет вести себя как атом углерода; таким образом, бориды металлов могут быть аналогом сверхтвердых sp^3-форм углерода. В рамках этой теории бориды могут быть тверже, чем чистые аллотропы бора, но не могут превышать твердость кубического BN (~ 60 ГПа). Исследование CSP предположило существование полупроводникового FeB_2 и сверхпроводящего FeB_4. Последний, как предполагалось, незначительно метастабилен, но был синтезирован при умеренном давлении 8 ГПа и оказался сверхпроводящим (с критической температурой сверхпроводимости $T_c < 2{,}9$ К) и спорно сверхтвердым (измеренная твердость 62 ГПа, скорее всего, это завышенная оценка).

Состав и структура стабильных и низкоэнергетических метастабильных боридов 41 металла были тщательно изучены и получена полезная общая картина. Кроме того, обнаружено, что структура *P21/c-type* MnB_4 является структурой основного состояния, а не моноклинной структурой *C2/m* (о которой сообщалось в ранней экспериментальной работе, но позже было показано, что она динамически нестабильна)[30,34]. Было предсказано, что соединение MnB_3 будет стабильным в нормальных условиях. Предсказания как о MnB_3, так и о структуре *P21/c-type* MnB_4 были подтверждены экспериментально. Предсказано, что как MnB_3, так и MnB_4 будут иметь очень высокую твердость по Виккерсу – 32,3 ГПа и 40,1 ГПа, соответственно. Используя комбинацию прогнозирования соединений переменного состава и данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, были исследованы крошечные (размером ~ 200 мкм) выделения W–Cr–B в суперсплаве на основе Ni. Поиски CSP выявили два стабильных упорядоченных стехиометрических тройных борида, W_2CrB_2 и W_4CrB_3, структуры которых объясняют экспериментальные наблюдения. Кристаллическая структура выделенных фаз важна для понимания дисперсионного твердения суперсплавов. Исследование системы Ti–N при давлениях до 60 ГПа обнаружило несколько новых стабильных фаз, из которых наиболее необычной и твердой является пернитрид титана *I4/mcm* -TiN_2 (предсказанная твердость по Виккерсу 25,6 ГПа при атмосферном давлении), который впоследствии был успешно синтезирован.

Б. Сверхпроводники

Сверхпроводимость используется, среди прочего, в магнитно-резонансной томографии (МРТ), магнитной левитации, в коллайдерах частиц и быстрых электронных переключателях. Сверхпроводимость можно классифицировать как традиционную, основанную на фононном механизме Бардина–Купера–Шриффера (БКШ) с *s*-волновым спариванием электронов, или нетрадиционную, основанную на механизме, который до сих пор теоретически не изучен.

В. Электриды

Электриды – класс нетрадиционных материалов с сильным накоплением плотности валентных электронов в пустых пространствах, играющих роль анионов. Эти межузельные электроны, не принадлежащие какому-либо конкретному атому или связи, соответствуют состояниям, близким к уровню Ферми, и, поскольку они слабо связаны, можно ожидать резкого уменьшения работы выхода и высокой проводимости, что делает их интересными для таких применений, как расщепление углекислого газа при комнатной температуре и синтез аммиака из атмосферного азота в мягких условиях, а также в электронных излучателях, ионных источниках, светодиодных устройствах, нелинейных оптических переключателях, сверхпроводниках и катализаторах. Хотя органические электриды были открыты первыми, в последнее время интерес сместился к неорганическим материалам из-за их потенциально более высокой термической и химической стабильности.

Первый стабильный при комнатной температуре электрид был получен экспериментально путем удаления одного атома кислорода из формульной единицы соединения-прекурсора майенита цементной фазы $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, создавая $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$ $(4e^-)$, часто обозначаемый как (C12A7:e^-). Этот материал можно считать нульмерным (0D) электридом, поскольку электроны анионов заперты в полости кристаллической структуры. Существуют также 1D электриды, где электроны анионов заключены в канале структуры, и 2D электриды, в которых электроны анионов располагаются в виде слоев. Предсказанная и затем синтезированная прозрачная форма натрия высокого давления, и новое соединение гелия Na_2He (динатриевый телид), а также некоторые другие предсказанные фазы высокого давления являются электридными кристаллами, т.е. они положительно заряжены и противоионами в них являются электроны.

Также предсказано, что сужение полосы, сопровождающее образование электридов, способствует магнитному состоянию в плотном калии. Первоначально, руководствуясь структурными аналогиями, ряд слоистых электридов, в том числе нитриды щелочноземельных металлов $(Sr, Ba)_2N$ и карбиды переходных или редкоземельных металлов $(Y, Tb, Dy, Ho)_2C$, изоструктурные экспериментально известному двумерному электриду Ca_2N, были предсказаны с использованием заместительных. CSP применялся для поиска новых электридов стехиометрии A_2B и AB на основе энергетической/электронной локализации, с учетом возможных конкурирующих фаз с разной стехиометрией. Действительно, поиск переменных составов обнаружил два новых стабильных электрида Sr_8P_5 и Sr_5P_3 (в отличие от ранее предложенного Sr_2P) в качестве основного состояния в условиях окружающей среды, а Sr_5P_3 подтвержден экспериментально [33,39].

Г. Органические материалы

Области неорганического и органического CSP начинают сближаться. Вычислительные ограничения часто делают непрактичным прогнозирование структуры органических кристаллов полностью на основе первых принципов, поскольку они часто содержат сотни атомов в элементарной ячейке. Самая продвинутая стратегия включает в себя два этапа: сначала межатомные силовые поля высокого уровня используются для первого этапа структурной оптимизации и оценки энергии, а затем более точная оценка энергии используется для короткого списка кандидатов в ТФП. На практике предсказание структуры можно еще больше упростить на основе наблюдения, что большинство органических кристаллов имеют одну или часть молекулы в асимметричной единице ($Z' \leq 1$) и в одной из немногих пространственных групп, таких как *P21/c., P-1, P212121, P21, C2/c и Pbca*. Стратегия выборки кристаллических структур в уменьшенном конфигурационном пространстве (только с определенным количеством пространственных групп и небольшим Z') является правильной для решения кристаллических структур молекул в реальных условиях, как продемонстрировано в многочисленных

слепых тестах органических CSP, организованных Кембриджским центром кристаллографических данных. Аналогичный пример: известно, что глицин, простейшая аминокислота, имеет шесть полиморфов; структура короткоживущей метастабильной ζ-фазы не была найдена более десяти лет и в итоге определена с помощью развивающегося метода CSP.

Компьютерный скрининг фармацевтического соединения дальцетрапиба (*англ.* dalcetrapib) с десятью крутильными степенями свободы привел к открытию новой формы, которая была успешно синтезирована под высоким давлением. Кумарин (кумарины – обширный класс органических соединений, получивших распространение во многих отраслях науки, техники и медицины; изменение структуры молекулы кумарина введением различных функциональных заместителей в остов молекулы придает ей новые свойства), хорошо изученная молекула, имеет пять полиморфов, один из которых имеет три молекулы в асимметричной единице. Структуры четырех новых полиморфов кумарина были определены вычислительным путем и подтверждены экспериментально.

Полиморфизм – это новая стратегия проектирования органических функциональных материалов, и определение структуры метастабильных полиморфов может получить импульс в ближайшем будущем. CSP распространился на органические полупроводники – особый класс органических материалов с делокализованными молекулярными орбиталями, в которых носители заряда подвижны благодаря расширенному π-сопряжению. Органические полупроводники представляют значительный интерес, поскольку на их основе проектируют полностью гибкие устройства для дисплеев большой площади, твердотельного освещения и солнечных батарей. Значительные усилия были направлены на улучшение их мобильности и стабильности. В ходе компьютерного скрининга в поисках новых соединений, полученных из существующих молекул, исследователи обнаружили новое соединение с улучшенной подвижностью (12,3–16,0 $см^2/В{\cdot}с$, тогда как подвижность в других органических материалах редко превышает 10 $см^2/В{\cdot}с$) по *t* молекулы исходных веществ. Благодаря достижениям как в вычислительной мощности, так и в методологии CSP, стали возможны систематические исследования CSP-карт энергия–структура–функция (ESF) для небольших гипотетических молекул [20].

Очень интересная адаптация идей эволюции была использована для поиска пористых органических материалов с желаемой формой и размером пор. Исследователи начали с библиотеки известных самособирающихся мономеров и набора простых топологий каркаса, а затем, применив перекрестные и консервативные мутации к наиболее подходящим пробным решениям, получили эффективный эволюционный оптимизатор. Удалось восстановить экспериментально известные структуры и предсказать ряд мономеров, которые должны самоорганизоваться с

образованием пористых материалов с очень большими (до 16 Å) порами, что положило начало исследованиям и расчетам синтезируемых органических соединений для прогнозирования материалов с желаемыми свойствами [30, 32, 38, 41].

Д. Фотоэлектрические материалы

Эффективное преобразование солнечной энергии непосредственно в электричество остается важной долгосрочной целью. Активно исследуются несколько классов фотовольтаических материалов, в том числе монокристаллический, аморфный и поликристаллический кремний, соединения III–V, тонкопленочные халькогениды и органические фотоэлектрические материалы. Кремний в настоящее время является ведущим материалом в индустрии солнечных батарей. Однако обычная кубическая алмазная форма кремния имеет непрямую запрещенную зону 1,17 эВ и минимальную прямую запрещенную зону 3,4 эВ, что препятствует эффективному поглощению солнечного излучения. Предпринимались интенсивные усилия по поиску материалов для замены кремния. Подход с обратной зонной структурой для предсказания метастабильных фаз кремния был использован для нахождения кубической формы с квазипрямой щелью 1,55 эВ. Несколько более стабильных кандидатов были предложены с использованием различных методов предсказания структуры и ожидают экспериментального подтверждения. Аллотроп кремния с открытым каркасом и прямой запрещенной зоной был реализован экспериментально с помощью двухстадийного синтеза. Кроме того, предсказано, что низкоэнергетическая тетрагональная структура кремния T32 с квазипрямой запрещенной зоной 1,28 эВ может быть синтезирована путем декомпрессии аллотропа Si-II высокого давления на основе недавно разработанного метода эволюционной мета-динамики. Одновременно совместные теоретические и экспериментальные работы нашли экспериментальное подтверждение существования T32-Si. Практическое применение T32-Si станет вероятным, если его удастся получить в достаточных количествах [24].

Выводы и перспективы

Многочисленные примеры успешных предсказаний структуры на основе первых принципов за последнее десятилетие ясно показывают, что эти методы стали центральными в изучении структур материалов и начинают превращаться в важный инструмент в открытии материалов. Вычислительные инструменты для такой работы широко доступны и начинают использоваться экспериментальными группами для планирования и интерпретации экспериментов.

Подходы, обсуждаемые в этой главе, дополняют интеллектуальный анализ данных, и возможны плодотворные комбинации этих направлений. Существует простая идея – использовать известные типы структур для создания стартовой популяции кристаллических структур для эволюционного поиска. Более общий подход состоит в том, чтобы начать с идеальных сетей (которые получаются из реальных кристаллических структур путем абстракции: игнорирование различий между химическими

соединениями, удаление 1-координатных и 2-координатных участков и максимизация симметрии); 2500 наиболее распространенных идеальных сетей описывают >70% всех известных неорганических структур. Де-абстракция идеальных сетей с использованием отношений группа–подгруппа аналогична деревьям Бернигхаузена, может генерировать большинство известных неорганических структур и бесконечное количество разумных новых структур. Показано, что использование этого генератора топологической структуры для создания начальной популяции значительно (в доступных тестах примерно в 3 раза) ускоряет предсказание эволюционной структуры. Глобальная оптимизация способна открывать совершенно новые кристаллические структуры и соединения, в том числе те, которые не связаны с исходным набором идеальных сетей (например, проект www.materialsproject.org). Во многих случаях такие новые предсказанные соединения впоследствии подтверждены экспериментами и сами могут быть внесены в базы данных. Знание о существовании таких скрытых основных состояний важно для понимания фундаментальной химии и может представлять технологический интерес, если такие состояния удастся получить [24].

Предсказание структуры сталкивается с рядом проблем, включая сложность работы с большими системами, беспорядок и температуру. Существуют многообещающие разработки, которые могут решить каждую из этих проблем, например построение сложных структурных иерархий, рассмотрение ансамблей структур и использование эффективных и точных методов управления вибрациями и температурой. Качество предсказаний, полученных с использованием различных методов электронной структуры, ограничено доступными вычислительными ресурсами, пониманием химии интересующей системы и навыками человека, работающего над вычислениями. Необходимость описания все более сложных материалов, таких как материалы с сильными электрон-электронными или электрон-фононными взаимодействиями и магнетизмом, будет становиться все более важной.

В то время как давление является простым термодинамическим параметром, а температура – нет, его правильный учет требует выборки обычно 10^3–10^7 конфигураций для каждой фазы, что делает расчеты свободной энергии дорогостоящими вычислениями. К счастью, число C локальных минимумов свободной энергии быстро уменьшается с температурой T, возможно, по экспоненциальному закону:

$$C=C_0\exp(\alpha T_*-TT_*), \qquad (1.1)$$

где C_0 – количество локальных минимумов при 0 K, α – константа, а T_* – характерная температура (выше температуры плавления), при которой существует только один минимум свободной энергии. Смысл уравнения (1.1) состоит в том, что при повышении температуры многие соседние минимумы потенциальной энергии сливаются в один широкий минимум свободной энергии. Самый точный (полностью учитывающий ангармонические эффекты) способ вычисления колебательной свободной энергии и энтропии – это молекулярная динамика с термодинамическим интегрированием. Для изучения конфигурационного беспорядка при конечных

температурах (например, в сплавах) можно использовать моделирование Монте-Карло с энергиями, оцененными с помощью эффективного гамильтониана кластерного расширения; этот подход традиционно используется для моделирования явлений порядка–беспорядка, когда известна основная структура.

Другая область, в которой ожидается быстрый прогресс, – это понимание и предсказание метастабильности. В принципе можно предсказать бесконечное количество низкоэнергетических кристаллических метастабильных структур, но только немногие из них (если таковые вообще имеются) удастся синтезировать. Правила отбора синтезируемых полиморфов в настоящее время неизвестны. Гипотеза Сана сводит метастабильность к термодинамической стабильности при некоторых условиях, и это дает практический рецепт для суждения о возможном синтезе. К проблеме также можно подойти с точки зрения кинетики, предполагая, что для того, чтобы быть синтезируемой, метастабильная фаза должна быть легко собрана из стабильных строительных блоков, таких как магические нанокластеры.

Поиск материалов с оптимальными свойствами до сих пор был сосредоточен на физических свойствах, которые описывают конкретную модель. Молекулярное состояние часто является функцией реагирования [39]. Химические свойства сложнее, так как описывают не одно состояние, а процесс изменения состояния, а их расчет требует обширного и дорогостоящего отбора проб. Более точные реактивные силовые поля (включая силовые поля машинного обучения), разработка более эффективных и автоматических методов отбора проб и растущая вычислительная мощность позволят добиться прогресса в этой области [20, 23, 39].

На сегодняшний день не только лавинообразно развиваются новые идеи и методы, но и становятся доступными новые типы вычислительных ресурсов. Многие коды *ab initio* уже портированы на графические процессоры, и в некоторых случаях это дает большие преимущества. Технология виртуальных машин позволяет использовать практически любую архитектуру; например, для запуска таких кодов (обычно в *Linux*) могут быть использованы ПК с ОС *Windows* или даже смартфоны. Это позволяет использовать распределенные вычисления для поиска материалов с высокой пропускной способностью. Возможно, квантовые компьютеры станут практически применимы как для решения задач оптимизации, так и для расчета энергий и свойств.

ГЛАВА 2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К механическим свойствам материалов относятся те, которые связаны со способностью материала сопротивляться механическим силам и нагрузкам; это группа свойств, которая характеризует способность металлов, сплавов и изделий из них выдерживать различные внешние механические нагрузки (растягивающие, сжимающие, изгибающие, крутящие и др.). Механические свойства материалов имеют большое значение при создании инструментов, машин и конструкций. Эти свойства чувствительны к структуре в том смысле, что они зависят от структуры материала, его атомных связей (на микроструктурном уровне), особенно от природы и поведения несовершенств, существующих внутри самого материала (кристалла) или на границах зерен.

Основные механические свойства материалов можно оценить с помощью диаграммы напряжение–деформация (приведена далее), которая строится по результатам испытания на растяжение. Базовые механические свойства функциональных энергетических материалов перечислены на рис. 2.1.

Рис. 2.1. Механические свойства функциональных энергетических материалов

2.1. Описание механических свойств

Ниже приведены краткие определения механических свойств, представленных на рис. 2.1.

А. Твёрдость – свойство материала сопротивляться внедрению более твёрдого (не получающего остаточных деформаций) тела, например индентора. Индентор (*англ. indenter* от *indent* – вдавливать) – элемент прибора для измерения твердости, вдавливаемый в испытываемый материал. Иногда инденторами называют сами приборы для измерения твёрдости. Индентор применяется для статического

измерения твёрдости исследуемого материала. При измерении индентор вдавливается в исследуемый материал с некоторой постоянной силой. После снятия нагрузки и удаления индентора измеряются геометрические параметры отпечатка: площадь, глубина, объём и т.п. На основе измеренных параметров проводят количественное соотнесение поверхностной или объемной твердости исследуемого материала с избранной шкалой твёрдости.

Проведение измерений с помощью индентора возможно также в динамическом режиме или посредством царапания. Динамические методы основаны на упругой отдаче индентора от испытуемого материала. Распространены следующие типы инденторов:

- индентор для измерения твёрдости по Бринеллю представляет собой шарик из закалённой стали, твердого сплава или алмаза. Метод Бринелля применяют для определения твердости незакаленных материалов;
- индентор для измерения твёрдости по Виккерсу представляет собой усечённую четырёхгранную алмазную пирамиду с квадратным основанием и углом при вершине между противолежащими гранями 136°;
- индентор для измерения твердости по Роквеллу для шкал A, C, D, N; представляет собой алмазный или твердосплавный конус с углом при вершине 120° и радиусом скругления вершины 0,2 мм. Метод Роквелла используют для определения твердости закаленных материалов, всего существует 11 шкал определения твердости по методу Роквелла (A; B; C; D; E; F; G; H; K; N; T), основанных на комбинации «индентор (наконечник)-нагрузка»;
- индентор для измерения твердости по Роквеллу для шкал B, F, G, T; представляет собой стальной или твердосплавный шарик с диаметром 1/16 дюйма;
- индентор для измерения твердости по Роквеллу для шкал E, H, K; представляет собой стальной или твердосплавный шарик с диаметром 1/8 дюйма;
- индентор Кнуппа для измерений на тонких слоях и на особо хрупких материалах; представляет собой усечённую четырёхгранную алмазную пирамиду с ромбическим основанием;
- индентор Берковича; представляет собой усечённую трёхгранную алмазную пирамиду (обычный и модифицированный инденторы различаются углом при вершине).

Твердость металлов проявляется при обработке резанием (точение, фрезерование, сверление, пиление и другие технологические процессы). При эксплуатации изделий наблюдается изнашивание контактных пар. Чем выше износостойкость материала деталей, тем меньше изнашивание контактной пары. Износостойкость материала зависит от его твердости.

В производственной практике при ремонтных работах, как правило, необходимо знать твердость рабочих поверхностей изнашиваемых деталей и механизмов (направляющих станин крупногабаритного оборудования, крупногабаритных

деталей, зубчатых колес, коленчатых валов, муфт сцепления и др.), не вырезая образцов из этих деталей. Тогда твердость определяют на рабочем месте или в ремонтной мастерской с помощью твердомера Шора. Метод основан на упругой отдаче испытуемого материала в момент удара бойка (индентора). В твердомере Шора в специальном устройстве размещен боек с алмазным наконечником массой 2,5 г. Кроме того, этим методом можно определить твердость после отдельных технологических операций (шлифование, полирование, нанесение керамических покрытий), не нарушая при этом качество обработанной поверхности.

Твёрдость определяется как отношение величины нагрузки к площади поверхности, площади проекции или объёму отпечатка. Различают поверхностную, проекционную и объемную твёрдость:

– *поверхностная твёрдость* – отношение нагрузки к площади поверхности отпечатка;

– *проекционная твёрдость* – отношение нагрузки к площади проекции отпечатка;

– *объёмная твёрдость* – отношение нагрузки к объёму отпечатка.

Твёрдость измеряют в трёх диапазонах (макро-, микро-, нано-):

– макродиапазон регламентирует величину нагрузки на индентор от 2 Н до 30 кН;

– микродиапазон регламентирует величину нагрузки на индентор менее 2 Н и глубину внедрения индентора больше 0,2 мкм;

– нанодиапазон регламентирует только глубину внедрения индентора, которая должна быть меньше 0,2 мкм. Часто твёрдость в нанодиапазоне называют нанотвердостью (*англ.* nanohardness). Величина нанотвердости может значительно отличаться от микротвёрдости для одного и того же материала.

Б. Механическая жёсткость – способность твердого тела, конструкции или её элементов сопротивляться деформации (изменению формы и/или размеров) от приложенного усилия вдоль выбранного направления в заданной системе координат. Обратная к характеристике называется *механической податливостью.* Для случая упругих деформаций в записи закона Гука рассматривается как физико-геометрическая характеристика сечения элемента конструкции и равна произведению модуля упругости материала и соответствующей геометрической характеристики сечения.

Механическая жёсткость является одним из важных факторов, определяющих работоспособность конструкции, и имеет такое же, а иногда и большее значение для обеспечения её надежности, как и прочность. Конструкция может быть прочной, но не жёсткой, поскольку значительные деформации (например, упругие деформации и обусловленные ими перемещения отдельных точек конструкции) могут привести к появлению опасных с точки зрения прочности напряжений. Недостаточная жёсткость и связанные с ней повышенные деформации могут вызвать

потерю работоспособности конструкции по различным причинам. Повышенные деформации могут нарушить равномерность распределения нагрузки и вызвать их концентрацию на отдельных участках, создавая высокие местные напряжения, что может привести к разрушению. Недостаточная жёсткость корпусных деталей нарушает взаимодействие размещенных в них механизмов, вызывая повышенное трение и износ в кинематических парах, появление вибраций.

В. Хрупкость (*англ.* fragility) – свойство материала разрушаться без образования заметных остаточных деформаций, является противоположным свойству пластичности. Материалы, обладающие этим свойством, называются хрупкими. Для таких материалов удлинение при разрыве составляет не более 2–5%, а в ряде случаев измеряется долями процента. К хрупким материалам относятся высокоуглеродистая инструментальная сталь, стекло, кирпич, камни и др. Диаграмма растяжения хрупких материалов не имеет площадки текучести и зоны упрочнения (рис. 2.2).

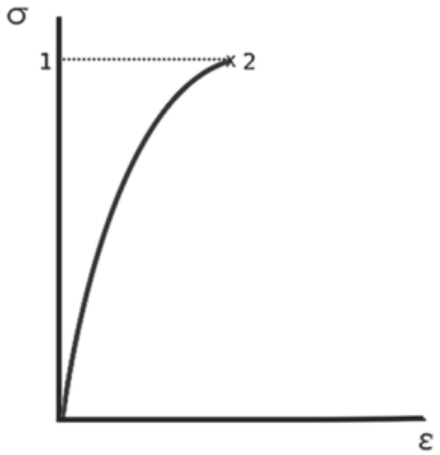


Рис. 2.2. Типичная диаграмма σ–ε растяжения-сжатия для хрупких материалов:
1 – предел прочности, 2 – точка разрушения в относительных координатах:
нормальное напряжение σ – относительная продольная деформация ε

Сопоставление предела прочности хрупких материалов при растяжении $\sigma_{в.р.}$ с пределом прочности при сжатии $\sigma_{в.с}$ показывает, что эти материалы обладают более высокими прочностными показателями при сжатии, чем при растяжении. Отношение $\sigma_{в.р.}/\sigma_{в.с.}$ для керамических материалов находится в пределах 0,1–0,2, для чугуна – в диапазоне 0,2–0,4.

Большое влияние на проявление свойств пластичности и хрупкости оказывают скорость нагружения и температура. При быстром нагружении более резко проявляются свойства хрупкости, а при медленном – свойства пластичности. Например, хрупкое стекло способно при длительном воздействии нагрузки при

нормальной температуре проявлять пластические свойства и получать остаточные деформации. Пластичные же материалы, такие как малоуглеродистая сталь, под воздействием резкой ударной нагрузки проявляют хрупкие свойства. При понижении температуры хрупкость материалов увеличивается, а при повышении температуры увеличивается свойство пластичности. Одной из основных технологических операций, позволяющих изменять в нужном направлении свойства материала, является термообработка. Закалка резко повышает прочностные характеристики стали и одновременно снижает её пластические свойства.

Г. Ползучесть (*англ.* creep) **материалов** – медленная, происходящая с течением времени, деформация твёрдого тела под воздействием постоянной нагрузки или механического напряжения. Ползучести в той или иной мере подвержены все твердые тела – как кристаллические, так и аморфные. Ползучесть наблюдают при растяжении, сжатии, кручении и других видах нагружения. Явление ползучести было замечено К. Навье (1826), Г. Кориолисом (1830), но впервые количественно изучено Л. Вика (1834). Систематические исследования ползучести металлов и сплавов, резин, стекол относятся к началу XX в. и особенно к 40-м годам, когда в связи с развитием техники столкнулись, например, с ползучестью дисков и лопаток паровых и газовых турбин, реактивных двигателей и ракет, в которых значительный нагрев сочетается с механическими нагрузками. Потребовались конструкционные материалы (жаропрочные сплавы), детали из которых выдерживали бы нагрузки длительное время при повышенных температурах. Долгое время считали, что ползучесть может происходить только при повышенных температурах, но ползучесть имеет место и при очень низких температурах, например в кадмии заметная ползучесть наблюдается при температуре −269°С, а у железа − при −169°С. Ползучесть описывается так называемой кривой *ползучести*, которая представляет собой зависимость деформации от времени при постоянных температуре и приложенной нагрузке (или напряжении) (рис. 2.3). Образец материала устанавливают в захваты испытательной машины и помещают в печь. При этом автоматически производят измерение и запись длины образца, т.е. записывается кривая ползучести. На этой кривой участок *OA* соответствует мгновенной деформации E_0, возникшей в момент приложения нагрузки (начальная или внезапная деформация).

Кривую ползучести условно делят на три участка (стадии): *AB* – участок неустановившейся (или затухающей) ползучести (стадия I), *BC* – участок установившейся ползучести – деформации, идущей с постоянной скоростью (стадия II), *CD* – участок ускоренной ползучести (стадия III), E_0 – деформация в момент приложения нагрузки, точка *D* – момент разрушения. Описанные кривые ползучести имеют одинаковый вид для большинства материалов – металлов и сплавов, ионных кристаллов, полупроводников, полимеров, льда и других твёрдых тел.

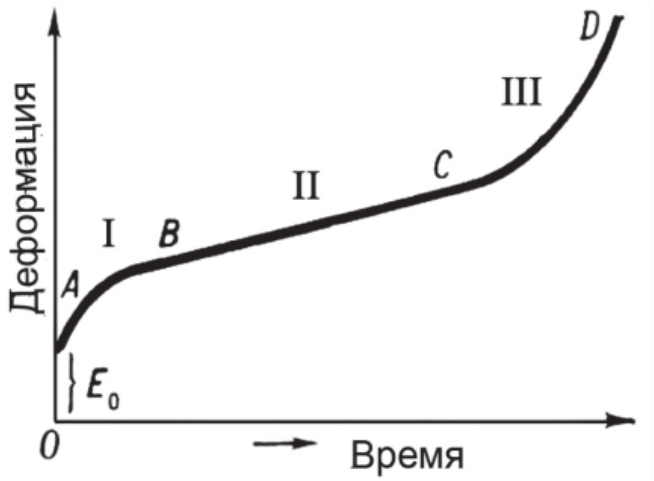


Рис. 2.3. Качественный вид кривой ползучести

При этом структурный механизм ползучести, т.е. элементарные процессы, приводящие к ползучести, зависит как от вида материала, так и от условий, в которых происходит ползучесть. Физический механизм ползучести, особенно при высоких температурах, имеет преимущественно диффузионную природу и тем отличается от механизма деформирования при пластичности, которая связана с быстрым скольжением вдоль атомных плоскостей зёрен поликристалла.

Всё многообразие элементарных процессов необратимой пластической деформации, приводящих к ползучести, можно условно разделить на процессы, осуществляемые движением дислокаций (дефектов в кристалле), и процессы, обусловленные диффузией. Последние имеют место у аморфных тел при всех температурах их существования, а также у кристаллических тел, в частности у металлов и сплавов, при достаточно высоких температурах. При температурах, близких к температурам плавления, различие между ползучестью и пластичностью становится менее выраженным. При неизменной общей деформации напряжения в нагруженном теле с течением времени убывают вследствие *ползучести*, т.е. происходит релаксация напряжений.

Д. Усталость материалов (*англ.* fatigue) – деградация механических свойств материала в результате постепенного накопления повреждений под действием повторно-переменных (часто циклических) напряжений с образованием и развитием трещин, что обуславливает его разрушение за определённое время. Такой вид разрушения называют *усталостным разрушением* (рис. 2.4).

Явление уменьшения прочности деталей машин под действием циклической нагрузки было обнаружено ещё в середине XIX в. Это послужило основанием создания нового направления науки о прочности материалов и конструкций, получившем название «*физика усталости материалов*».

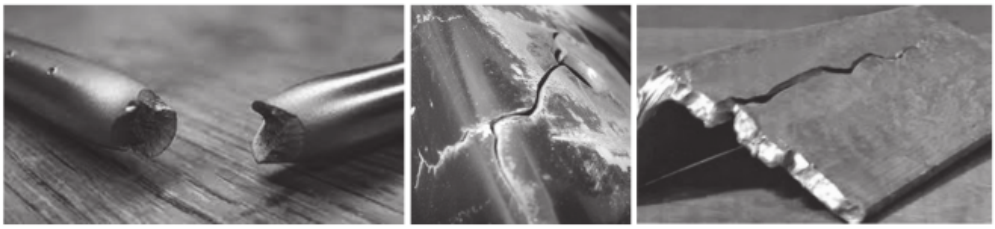


Рис. 2.4. Примеры усталости различных металлических материалов

На усталость конструкционных и функциональных материалов влияет множество факторов, перечисленных на рис. 2.5.

Деталями, которые традиционно разрушаются от усталости, являются все узлы подвижного железнодорожного состава: вагонные рамы, оси колеса, сцепки, железнодорожные рельсы.

Усталостному разрушению подвержены валы двигателей, валы-шестерни, компрессорные лопатки, различные инженерные конструкции, мосты, морские сооружения, силовые энергетические машины, материалы авиационных двигателей и т.п.

Иногда проявление усталости является неожиданным. Например, по причине усталости разрушаются провода высоковольтных ЛЭП из-за раскачивания их ветром.

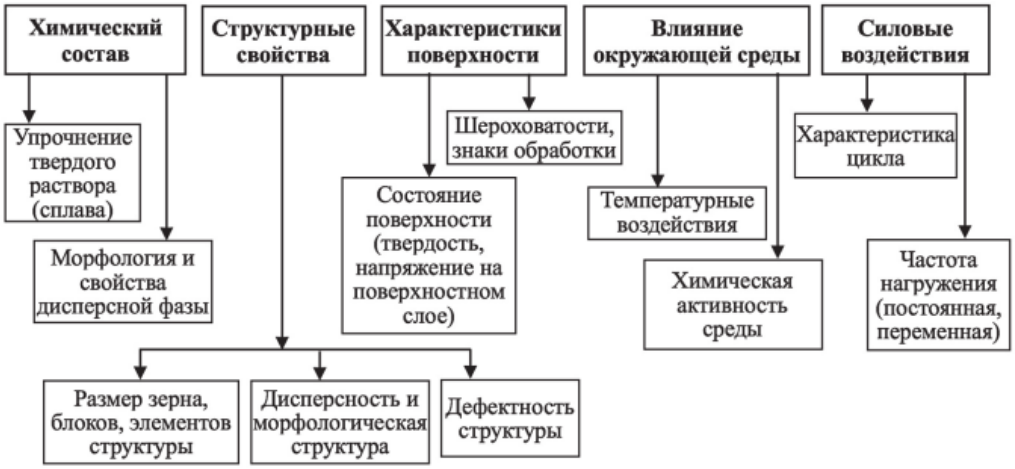


Рис. 2.5. Факторы, влияющие на усталостную прочность материалов

Е. Прочность материалов (*англ.* strength of materials) – это способность материала сопротивляться разрушающему воздействию внешних сил/нагрузок: растягивающих, сжимающих, изгибающих, скручивающих и срезающих (рис. 2.6).

Рис. 2.6. Нарушение прочности материалов и конструкций

В техническом материаловедении различают истинное сопротивление разрыву $S_к$ и временно́е сопротивление (предел прочности при растяжении) $\sigma_в$. Истинное сопротивление разрыву $S_к$ (МПа) – это отношение нагрузки $P_к$ (Н) к площади поперечного сечения образца после разрыва $F_к$ (м^2): $S_к = P_к/F_к$. Площадь поперечного сечения образца после разрыва определяют из соотношения $F_к = \pi d_к^2/4$, где $d_к$ (м) – диаметр поперечного сечения образца после разрыва. При определении временно́го сопротивления $\sigma_в$ (МПа) наибольшую нагрузку, предшествующую разрушению материала P_{max} (Н), относят к площади поперечного сечения образца до испытания F_0 (м^2): $\sigma_в = P_{max}/ F_0$; где $F_0 = \pi d_0^2/4$, d_0 (м) – диаметр образца до испытаний.

Временное сопротивление во многом определяет долговечность, надежность, износостойкость, демпферные и другие свойства, отвечающие функциональному назначению изделия.

Ж. Пластичность – способность материала без разрушения получать большие остаточные деформации. Свойство пластичности имеет решающее значение для таких технологических операций, как штамповка, вытяжка, волочение, изгиб и др. Мерой пластичности являются *относительное удлинение* δ (%) и *относительное сужение* ψ (%), определяемые при проведении испытаний на растяжение на разрывных машинах. Чем больше относительное удлинение, тем более пластичным считается материал. По уровню относительного сужения можно делать вывод о технологичности материала. К числу высоко пластичных материалов относятся отожженная медь, малоуглеродистая сталь, алюминий, латунь, золото и др. Менее пластичными являются дюраль и бронза. К числу слабо пластичных материалов относятся многие легированные стали.

З. Вязкость (*внутреннее трение*) – одно из явлений переноса, свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой. В результате макроскопическая работа, затрачиваемая на это перемещение, рассеивается в виде тепла. Твёрдые тела (стекло, металлы, полупроводники, диэлектрики, ферромагнетики) также могут обладать вязкостью, но внутреннее трение в твёрдых телах в силу специфики явления обычно рассматривается отдельно в теории упругости и пластичности.

При деформировании твердых тел с бесконечно малой скоростью можно считать этот процесс обратимым. Однако при реальных скоростях деформации возможны внутренние процессы релаксации (стремление в равновесию), т.е. диссипации механической энергии (преобразование в тепло). Подобные процессы диссипации энергии, как и в жидкости, являются процессами внутреннего трения или вязкости.

Детали оборудования и машин (рессоры, торсионы, коленчатые валы, зубчатые колеса и др.), работающие при динамических знакопеременных нагрузках, должны обладать высокой прочностью на удар (ударная вязкость).

Ударная вязкость – способность материала оказывать сопротивление действию ударных нагрузок – характеризует способность материала к хрупкому разрушению.

2.2. Фундаментальные механические свойства

Фундаментальные механические свойства материалов связаны непосредственно с атомной структурой, типом атомно-молекулярных связей, а также мультимасштабностью морфологии и структуры материалов (на разных структурных уровнях – от атомного до макроскопического). Ниже представлены базовые характеристики твердых материалов с точки зрения физики и химии твердого тела. Справочные данные можно найти на информационных ресурсах https://www.matweb.com/, а также в [45].

Модуль упругости – общее название нескольких физических величин, характеризующих способность твёрдого тела (материала, вещества) упруго деформироваться (принимать в итоге первоначальный вид после приложения силы) при приложении к нему силы. В области упругой деформации модуль упругости тела в общем случае зависит от напряжения и определяется производной (градиентом) зависимости напряжения от деформации, т.е. тангенсом угла наклона начального линейного участка диаграммы напряжений-деформаций: $E=d\sigma/d\varepsilon$, где E – модуль упругости; σ– напряжение, вызываемое в образце действующей силой (равно силе, делённой на площадь приложения силы); ε– упругая деформация образца, вызванная напряжением (равна отношению изменения размера образца после деформации к его первоначальному размеру). В наиболее распространенном случае зависимость напряжения и деформации линейная (закон Гука): $E=\sigma/\varepsilon$.

Информация к размышлению: если напряжение измеряется в Па (паскалях), то, поскольку деформация является безразмерной величиной, единицей измерения E также будет паскаль.

Разнообразие способов, которыми могут быть изменены напряжения и деформации, включая различные направления действия силы, позволяют определить множество типов модулей упругости. Обычно используют три основных модуля.

• *Модуль Юнга* (E) характеризует сопротивление материала растяжению/сжатию при упругой деформации, или свойство объекта деформироваться вдоль

оси при воздействии силы вдоль этой оси; определяется как отношение напряжения к деформации сжатия (удлинения); часто модуль Юнга называют просто *модулем упругости*.

• *Модуль сдвига* или *модуль жесткости* (G илиμ) характеризует способность материала сопротивляться изменению формы при сохранении его объёма и определяется как отношение напряжения сдвига к деформации сдвига, определяемой как изменение прямого угла между плоскостями, по которым действуют касательные напряжения; модуль сдвига является одной из составляющих явления вязкости.

• *Модуль объёмной упругости* или *модуль объёмного сжатия* (K) характеризует способность объекта изменять свой объём под воздействием всестороннего нормального напряжения (объёмного напряжения), одинакового по всем направлениям (возникающего например при гидростатическом давлении). Он равен отношению величины объёмного напряжения к величине относительного объёмного сжатия. В отличие от двух предыдущих величин, модуль объёмной упругости невязкой жидкости отличен от нуля (для несжимаемой жидкости – бесконечен).

Существуют и другие модули упругости: коэффициент Пуассона, параметры Ламе́. Коэффициент Пуассона (обозначается как ν, σ или μ) – упругая константа – величина отношения относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению. Этот коэффициент зависит не от размеров тела, а от природы материала, из которого изготовлен образец. Коэффициент Пуассона μ и модуль Юнга E полностью характеризуют упругие свойства изотропного материала. Модули упругости определяют жесткость материала, т.е. интенсивность увеличения напряжения по мере упругой деформации.

Приложим к стержню из однородного материала растягивающие силы. В результате воздействия таких сил стержень в общем случае окажется деформирован как в продольном, так и в поперечном направлениях (рис. 2.7) равномерно, при этом коэффициент Пуассона μ имеет вид $\mu = -c\frac{l}{\Delta l}$.

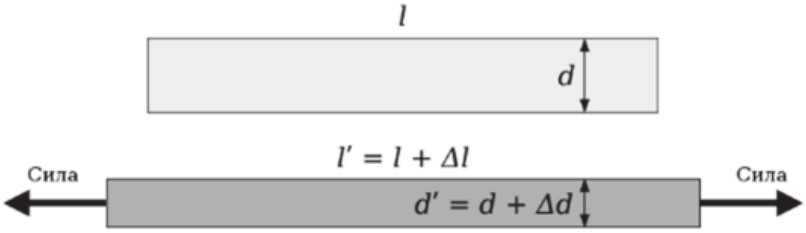


Рис. 2.7. Однородный стержень до и после приложения к нему растягивающих сил:
l и d – длина и поперечный размер образца до деформации,
l' и d' – длина и поперечный размер образца после деформации,
$\Delta l = (l' - l)$ – продольное удлинение, $\Delta d = (d' - d)$ – поперечное сжатие

Обычно при приложении растягивающих усилий стержень удлиняется в продольном направлении $\frac{l}{\Delta l} > 0$ и сокращается в поперечных направлениях $\frac{\Delta d}{d} < 0$ (рис. 2.8).

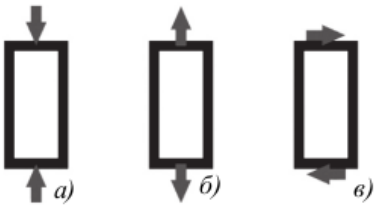


Рис. 2.8. Образец материала нагружается:
а) сжатием, *б)* растяжением, *в)* сдвигом

Как показывает опыт, при сжатии коэффициент Пуассона имеет то же значение, что и при растяжении. Для абсолютно хрупких материалов коэффициент Пуассона равен 0, для абсолютно несжимаемых – 0,5. Для большинства сталей этот коэффициент около 0,3, для резины он равен ~ 0,5. Для многочисленных сплавов, металлов, горных пород значение коэффициента Пуассона находится в пределах 0,25–0,35, для бетона 0,16–0,18.

Постоянные Ламé, упругие постоянные Ламé, коэффициенты Ламé, константы Ламé, модули упругости Ламé (по имени франц. Математика Габриэля Ламé) – материальные константы, характеристики упругих деформаций изотропных твердых тел, принадлежащие к множеству модулей упругости.В линейной теории упругости закон Гука выражает линейную зависимость между тензором деформации ε и тензором напряжений σ в упругой среде: $\sigma = \lambda \mathrm{Tr}(\varepsilon) + 2\mu\,\varepsilon$, где λ – первый коэффициент Ламé, а μ – второй коэффициент Ламé (модуль сдвига). Параметр Ламé μ совпадает с модулем сдвига. Модуль всестороннего сжатия K выражается через параметры Ламе, модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν.

Гомогенные и изотропные материалы (твердые), обладающие линейными упругими свойствами, полностью описываются двумя модулями упругости (парой любых модулей). Если дана пара модулей упругости (K, E, G, λ, ν,), то, поскольку все эти константы связаны между собой (например, $E = 2 \cdot G \cdot (1 + \nu)$; $E = 3 \cdot K \cdot (1 - 2 \cdot \nu)$), все другие модули могут быть получены по формулам преобразования.

Модули упругости являются важнейшими характеристиками прочности межатомной связи (табл. 2.1).

Их величина зависит от всех факторов, определяющих силы межатомного взаимодействия. С повышением температуры модули упругости снижаются.

При легировании металлов элементами, образующими твердые растворы, модули упругости меняются линейно, причем могут увеличиваться и уменьшаться [46, 53, 55, 58].

Таблица 2.1

Модули упругости (*E*) для некоторых материалов

Материал	*E*, МПа	*E*, кгс/см²
алюминий	70 000	713 800
вольфрам	350 000	3 569 000
никель	170 000	1 733 500
вода	2 030	20 700
лед	3 000	30 600
древесина вдоль волокон	10 000	102 000
кость	30 000	305 900
медь	110 000	1 121 700
резина	5	51
сталь	200 000	2 039 400
инконель	214 000	2 183 000
стекло	70 000	713 800
алмаз	815 773	8 000 000
графен	1 050 000	10 700 000

В невязких течениях не существует сдвигового напряжения, поэтому сдвиговый модуль всегда равен нулю, что определяет также и равенство нулю модуля Юнга.

2.3. Механика деформаций и разрушения

Важными аспектами функционирования энергетических материалов являются проблемы их деформаций, разрушения и деградации.

В данном разделе будут рассмотрены только проблемы механических нагрузок; влияние тепловых и радиационных воздействий будет рассмотрено в последующих разделах.

Если не оговорено иное, далее речь пойдет в основном о твердых кристаллических и поликристаллических телах, керамиках и полимерах.

2.3.1. Происхождение деформаций

Теоретическая прочность идеального кристалла намного выше, чем реально измеренная. Установлено, что это несоответствие в механической прочности объясняется дислокациями (линейными дефектами в кристаллической решётке твердого тела, нарушающими правильное чередование атомных плоскостей).

В макроскопическом масштабе пластическая деформация соответствует чистому движению большого количества атомов в ответ на приложенное напряжение.

Существует два типа основных дислокаций*: краевые* и *винтовые* дислокации. В краевой дислокации нарушение правильного чередования атомных плоскостей связано с появлением в части кристалла лишней полуплоскости, край которой образует дислокацию, поэтому вдоль конца дополнительной полуплоскости атомов существует локализованное искажение решетки. Винтовая дислокация возникает в результате сдвиговой деформации.

В винтовой дислокации нарушается параллельное чередование атомных плоскостей, которые расположены относительно линии дислокации подобно ступеням винтовой лестницы.

Многие дислокации в кристаллических материалах имеют как краевой, так и винтовой компоненты – смешанные «вывихи».

Наличие дислокации в реальном кристалле принципиально меняет механизм пластической деформации, которая теперь связывается с движением дислокаций под действием внешний силы.

Процесс, при котором пластическая деформация вызывает движение дислокаций, называется скольжением (движением дислокаций). При этом происходит следующее:

• дополнительная полуплоскость перемещается вдоль плоскости скольжения;

• движение дислокации похоже на движение гусеницы: горб гусеницы представляет дополнительную полуплоскость атомов.

Напряжение, необходимое для движения дислокации, оказывается значительно меньше, чем для сдвига атомных плоскостей в идеальном кристалле, т.е. наличие дислокаций делает кристалл очень пластичным.

Когда материалы пластически деформируются, некоторая часть (примерно 5%) энергии сохраняется внутри; остальное рассеивается в виде тепла.

В основном эта энергия запасается в виде энергии деформации, связанной с дислокациями. Вокруг линии дислокации существуют искажения решетки (рис. 2.9).

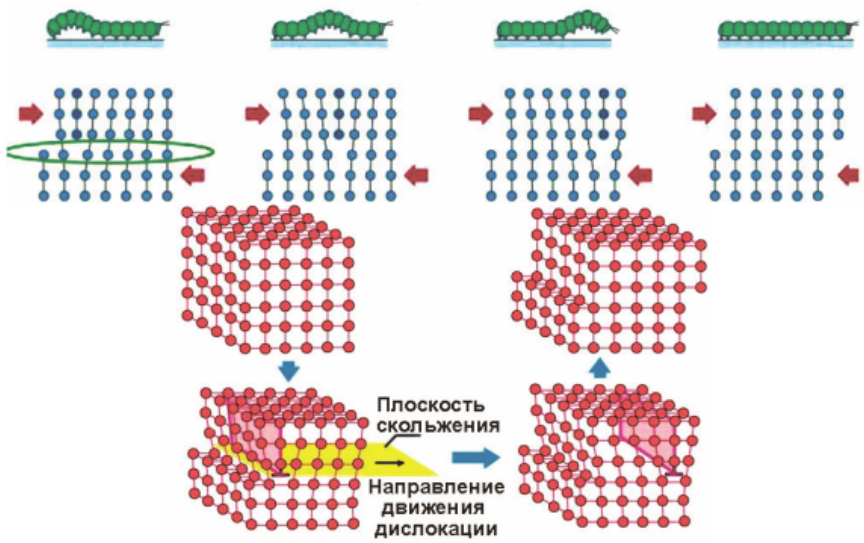


Рис. 2.9. Схема движения дислокаций (скольжение)

2.3.2. Напряжение и дислокационное движение

Краевые и винтовые дислокации перемещаются в ответ на касательное напряжение, приложенное вдоль плоскости скольжения в направлении скольжения.

Несмотря на то, что приложенное напряжение может быть растягивающим, компоненты сдвига существуют в направлениях, отличных от тех, которые параллельны или перпендикулярны направлению напряжения и называются разрешенными касательными напряжениями $\tau_R = \sigma \cdot \cos\lambda \cdot \cos\phi$ (рис. 2.10).

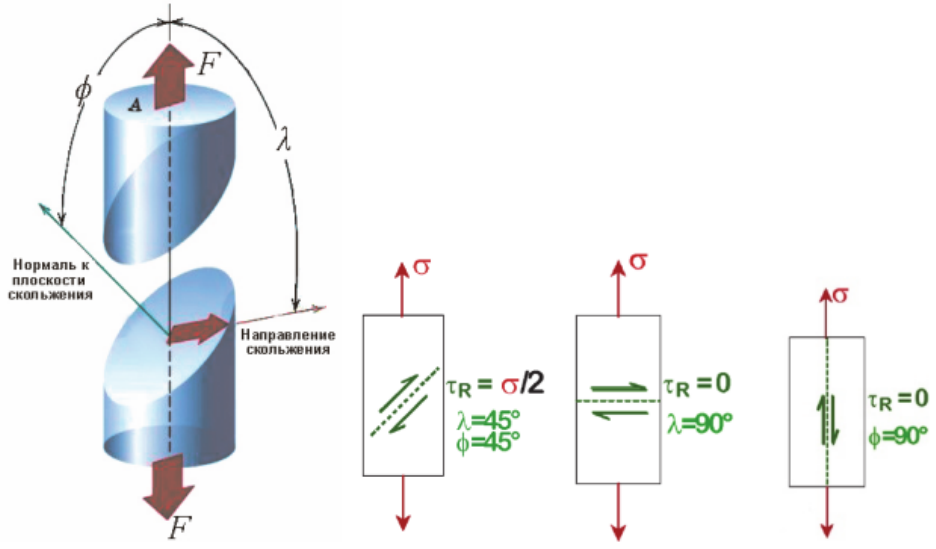


Рис. 2.10. Разрешенные касательные напряжения (связь между направлением растяжения, плоскостью скольжения и направлением скольжения)

А. Критическое разрешенное напряжение сдвига

В ответ на приложенное растягивающее или сжимающее напряжение скольжение в монокристалле начинается, когда разрешенное касательное напряжение достигает некоторого критического значения $\tau_{кр}$. Оно представляет собой минимальное напряжение сдвига, необходимое для инициирования проскальзывания, и является свойством материала, определяющим момент возникновения текучести.

Б. Деформация в монокристалле

Для монокристалла при растяжении скольжение будет происходить по ряду эквивалентных и наиболее благоприятно ориентированных плоскостей и направлений в различных положениях вдоль образца. Каждый шаг является результатом движения большого количества дислокаций вдоль одной и той же плоскости скольжения.

Скольжение осуществляется в результате перемещения в кристалле дислокаций. Перемещение дислокации в плоскости скольжения через весь кристалл приводит к сдвигу соответствующей части кристалла на одно межплоскостное расстояние, при этом на поверхности кристалла образуется ступенька. Обычно в одном месте выходит на поверхность кристалла группа дислокаций (~ 10–100). Большие деформации возможны только вследствие того, что движение этих дислокаций вызывает появление или размножение большого количества новых дислокаций в процессе пластической деформации.

В. Движение дислокаций в поликристаллах

Применяемые в технике металлы и сплавы обычно являются поликристаллическими телами, поскольку состоят из множества отдельных кристалликов неправильной формы, жестко связанных между собой. Их принято называть кристаллитами или зернами.

Поликристаллом считается такой образец, в поперечное сечение которого укладывается не менее 20 зерен-монокристаллов, поэтому принципиальное отличие поликристалла от монокристалла заключается в наличии в его структуре замкнутой сетки высокоугловых межзеренных границ, которые в большинстве случаев становятся непреодолимыми препятствиями на пути движения дислокаций. Экспериментальными подтверждениями того, что межзеренные границы эффективно тормозят дислокации, является то, что, во-первых, плотность дислокаций вблизи границ всегда несколько выше, чем во внутренних объемах зерен, а во-вторых, микротвердость вблизи границ также выше, чем в теле зерен.

Из-за различной ориентировки зерен пластическая деформация в поликристаллах начинается неодновременно и проходит неоднородно (рис. 2.11,*а*). В первую очередь, скольжение дислокаций начинается в наиболее благоприятно ориентированных зернах, т.е. таких, в которых нормаль к плоскости наилегчайшего скольжения составляет угол 45° с вектором напряжения от внешнего усилия $\sigma_{внеш}$.

На поверхности полированного поликристалла эти ступени (шаги) проявляются в виде линий (линий скольжения), причем, во-первых, плоскости скольжения

и направления меняются от одного зерна/поликристаллита к другому, во-вторых, τ_R будет варьироваться от одного поликристаллита к другому (рис. 2.11,*а*). В поликристаллите с наибольшим τ_R скольжение начинается первым.

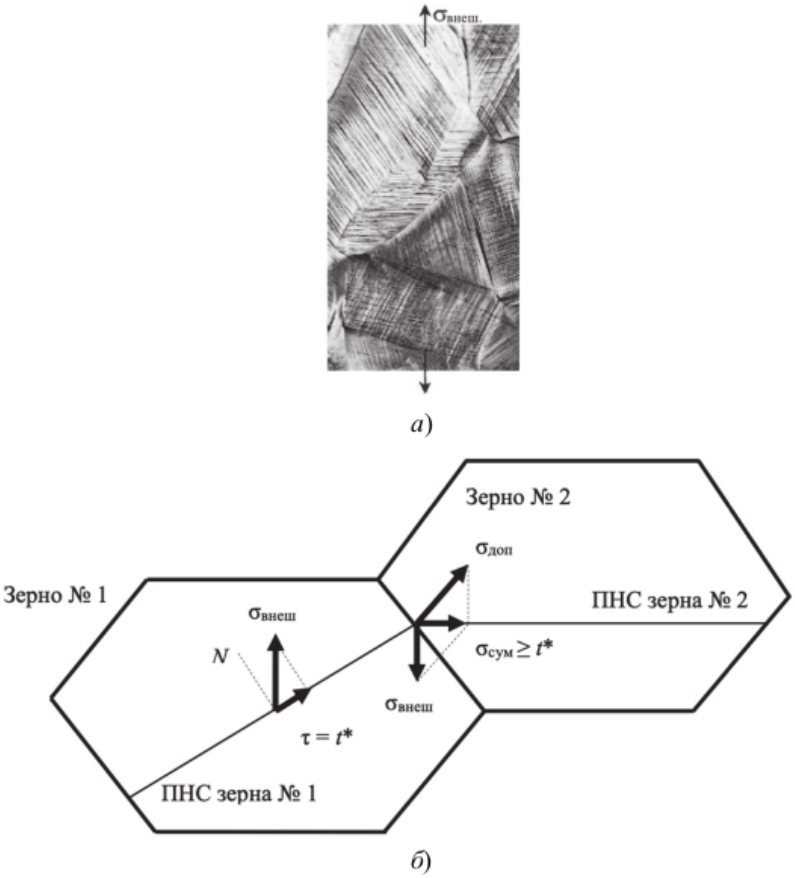


Рис. 2.11. Скольжение дислокаций в поликристаллах (*а*); схема, иллюстрирующая эстафетную передачу пластической деформации в поликристалле (*б*)

На схеме (рис. 2.11,*б*) таким благоприятно ориентированным зерном является зерно № 1. В том случае, если величина касательного напряжения, лежащего в плоскости наилегчайшего скольжения и рассчитываемого по формуле $\tau = \sigma_{внеш} \cdot \cos\alpha$, окажется не меньше, чем величина приведенного критического напряжения сдвига t^*, в плоскости наилегчайшего скольжения зерна № 1 (ПНС зерна №1) начнется скольжение дислокаций. Дислокации будут скользить в плоскостях наилегчайшего скольжения (на рис. *б* слева направо) до ближайшего непреодолимого препятствия, каким станет межзеренная граница (граница между зернами №1 и №2). Из-за процесса скольжения дислокаций в зерне №1 на границе

с зерном №2 будет сформировано плоское скопление дислокаций. Вокруг «головы» плоского дислокационного скопления возникнет поле дополнительных упругих напряжений $\sigma_{доп}$. Эти напряжения могут складываться с полем напряжений от внешнего усилия $\sigma_{внеш}$, и в результате в системе наилегчайшего скольжения зерна №2 сформируется суммарное напряжение $\sigma_{сум}$.

В том случае, если это суммарное напряжение, принадлежащее системе наилегчайшего скольжения зерна №2, окажется не меньше, чем приведенное критическое напряжение сдвига, в зерне №2 будет инициирован процесс независимого скольжения дислокаций. Таким образом происходит эстафетная передача процесса пластической деформации от одного зерна (благоприятно ориентированного) к другому, положение которого далеко от благоприятного.

Таким образом, в любом поликристаллическом материале существуют внутренние границы (поверхности), разделяющие соседние зерна, представляющие собой области несовершенного контакта, где имеется нарушение непрерывности кристаллической структуры. Два соседних зерна в общем случае имеют несовпадающую кристаллографическую ориентировку.

Г. Движение дислокаций

Сравнение теоретической и реальной прочности кристаллов показывает, что при сдвиге одна его часть перемещается относительно другой не как жесткое целое. Сдвиг зарождается на некоторых участках плоскости скольжения и затем постепенно распространяется на всю плоскость.

Поэтому в каждый конкретный момент лишь небольшая часть атомов участвует в работе против внешних сил.

Дислокации легче перемещаются в определенных плоскостях и в определенных направлениях. Обычно существует предпочтительная плоскость (плоскость скольжения) и определенные направления (направление скольжения), по которым движутся дислокации. Комбинация плоскости скольжения и направления скольжения называется системой скольжения:

• система скольжения зависит от кристаллической структуры металла;

• плоскость скольжения – это плоскость с наиболее плотной упаковкой атомов (наибольшая планарная плотность);

• направление скольжения наиболее плотно упаковано атомами (самая высокая линейная плотность).

Чем больше количество движущихся дислокаций и длиннее их суммарный путь, тем больше величина макропластической деформации. Количественно это выражается соотношением для относительной величины пластического сдвига: $g = b \cdot l \cdot \rho$, где b – вектор Бюргерса дислокации (мера искаженности кристаллической решетки, обусловленная присутствием в ней дислокации); ρ – плотность (концентрация) дислокаций, представляющая собой суммарную длину всех дислокаций в единице объема; l – длина пробега дислокации.

Плотность дислокаций – это суммарная длина всех дислокаций в единице объема металла: $\rho = \frac{\sum l}{V}$, в связи с этим физическая размерность плотности дислокаций – это длина в минус второй степени (см$^{-2}$ или м$^{-2}$). Плотность дислокаций является важной характеристикой дислокационной структуры и в сильной мере зависит от способа получения материала, а также от технологического режима его обработки. В отожженном монокристалле она может составлять 10^4–10^6 см$^{-2}$. В то же время в отожженном поликристалле плотность дислокаций достигает 10^6–10^8 см$^{-2}$, а в сильно деформированном состоянии – до 10^{12} см$^{-2}$. В определенных случаях удается получить материалы (нитевидные кристаллы), в которых дислокации практически полностью отсутствуют.

В реальных металлах и сплавах еще до начала деформации существует большое количество дислокаций разных типов. Под действием приложенных напряжений начинают работать различные источники дислокаций, порождающие новые дислокации. Движущиеся дислокации выходят на поверхность образца, взаимодействуют друг с другом: вступают в реакции, тормозятся, аннигилируют, образуют сплетения и т.д. Поэтому реальная картина пластической деформации металлических материалов сложна и во многих случаях до конца не изучена. Она определяется структурой, составом материала и условиями деформации.

Если выражение $g = b \cdot l \cdot \rho$ продифференцировать по времени при постоянном ρ, то получим скорость пластической деформации: $\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\tau} = b\rho v$, где v – скорость движения дислокаций. Тем самым скорость пластического течения напрямую зависит от скорости перемещения дислокаций, а также от их концентрации.

Таким образом, дислокации следует рассматривать в качестве линейных дефектов, являющихся носителями сдвиговой пластической деформации. Скольжение дислокаций не обусловлено диффузионными перемещениями атомов и потому протекает при любых температурах. Вместе с тем скорость скольжения дислокаций может меняться в широких пределах, она зависит от приложенного напряжения, температуры и других факторов. Однако ее величина не должна превышать скорость распространения в данном материале упругой деформации, т.е. скорости звука. Особенность перемещения краевой дислокации путем скольжения состоит в том, что она движется параллельно самой себе, оставаясь все время в исходной плоскости скольжения.

Д. Деформация путем двойникования

Пластическая деформация может происходить за счет двойникования в тех случаях, когда скольжение по каким-либо причинам затруднено. Наиболее часто двойникование наблюдается при низких температурах и высоких скоростях деформации, особенно в металлах с ГПУ-решеткой (Cd, Mg, Zn, Co, α-Ti, Be) и ОЦК-решеткой (α-Fe, Cr, Mo, W).

Сила сдвига может вызывать смещения атомов так, что на одной стороне плоскости (граница двойника) атомы располагаются в положениях зеркального

отображения по отношению к атомам на другой стороне. Плоскость двойникования – это обычно кристаллографическая плоскость с малыми индексами, которая является плоскостью симметрии двойника относительно исходного кристалла. При этом:

– краевые и винтовые дислокации перемещаются в ответ на касательное напряжение, приложенное вдоль плоскости скольжения в направлении скольжения;

– несмотря на то, что приложенное напряжение может быть растягивающим, компоненты сдвига существуют в направлениях, отличных от тех, которые параллельны или перпендикулярны направлению напряжения. Они называются разрешенными касательными напряжениями (t_R) ;

– двойникованию способствуют все факторы, которые затрудняют скольжение дислокаций: снижение температуры и увеличение скорости деформации, укрупнение зерна;

– двойникование характерно для металлов с низкой симметрией кристаллической решетки;

– для инициации двойникования необходимы более высокие напряжения, чем для инициации скольжения. За счет этого накапливается большая упругая энергия, часть которой в процессе двойникования выделяется в виде акустической эмиссии, поэтому металл, деформирующийся по механизму двойникования, потрескивает. По этому признаку можно легко отличить припои от чистого олова, поскольку олово деформируется двойникованием и трещит, а припои деформируются скольжением беззвучно;

– двойник растет со скоростью упругой волны в металле, и в вершине растущего двойника напряжения очень велики, поэтому при столкновении двух двойников обычно возникает трещина;

– напряжение, необходимое для зарождения и начала движения двойника, выше напряжения, необходимого для продолжения его движения. Поэтому на диаграммах деформации при двойниковании наблюдаются так называемые «пилообразные» участки.

Е. Поверхностные и объемные дефекты

Образование и дальнейшее поведение самого распространенного типа ***поверхностных дефектов – границ зерен***, как правило, описывают в рамках дислокационной модели их строения.

Количественная модель разработана только для малоугловых границ зерен. Примером таких границ являются границы между соседними субзернами внутри одного зерна, полученные в процессе роста кристаллов из расплава, или субзеренные границы, образующиеся в результате пластической деформации материала.

Структурные объемные дефекты формируются в результате последовательной трансформации имеющихся дефектов более простых геометрических форм.

1. *Образование трещин*. Отличительная особенность трещины состоит в том, что она является комплексом дислокаций, точнее, полым ядром сверхдислокации. Известны различные механизмы образования дислокационных трещин, один из которых (модель Стро) основан на концентрации напряжений в вершине плоского скопления дислокаций у барьера (граница зерна, частица другой фазы), где и возможно объединение нескольких дислокаций, приводящее к образованию клиновидной трещины.

2. *Образование пор*. Распространенный механизм возникновения пор – путем формирования локальных скоплений вакансий с последующей конденсацией их в поры. Поэтому пору можно рассматривать как комплекс вакансий. При этом считается, что если пора ничем не заполнена, то ее называют вакансионной. Чем больше объем вакансионной поры, тем больше вероятность того, что в него просочатся (за счет диффузии) атомы или молекулы воздуха.

Механизм зарождения пор требует высокой концентрации вакансий. Поэтому обработки, связанные с внешним воздействием и приводящие к получению вакансионного пересыщения кристаллической решетки результате закалки, сильной пластической деформации, радиационного облучения, объективно создают благоприятные условия для порообразования за счет точечных дефектов.

Геометрия пор определяется механизмом их образования и особенностями последующего существования в изменяющихся условиях эксплуатации материала. Часто возникают сферические поры, но возможны и поры другой формы – правильные и неправильные многогранники, эллипсоиды и др.

3. *Образование технологических объемных дефектов*. Формирование таких дефектов можно отнести на счет тех технологических операций, которые материал претерпевает по мере осуществления необходимых процедур его изготовления. Например, поры могут возникать вследствие эффекта усадки твердого материала в ходе кристаллизации. Другая распространенная схема образования технологических пустот – их появление в процессе прессования и спекания порошковых материалов, когда поры возникают вследствие неплотного прилегания отдельных порошковых фракций (частиц) друг к другу, хотя применение давления (в ходе прессования) и последующего высокотемпературного нагрева (спекания) существенно снижают пористость материала и увеличивают его плотность.

2.4. Механизмы устойчивости материалов и разрушение

Материалы разрушаются, когда внешняя сила превышает внутреннее сопротивление. Такое сопротивление разрушению, или ударная вязкость, часто не является характеристикой жестких материалов. Оно возрастает, когда трещины расширяются, приводя к отклику кривой сопротивления росту трещины (R-кривой) (рис. 2.12). R-кривая представляет собой график общей скорости рассеивания

энергии в зависимости от размера трещины и может использоваться для изучения процессов медленного стабильного роста трещины и нестабильного разрушения. Если в образце материала происходит стабильный рост трещины, появляется тенденция к увеличению вязкости разрушения при возрастании длины трещины. Важность *R*-кривой заключается в том, что она подтверждает механизм стабилизации трещины, придающий материалу определенную дефектоустойчивость. Сопротивление разрушению увеличивается с увеличением размера трещины в упруго-пластичных материалах. Степень устойчивости к дефектам существенно зависит от детальной структуры и механизмов упрочнения.

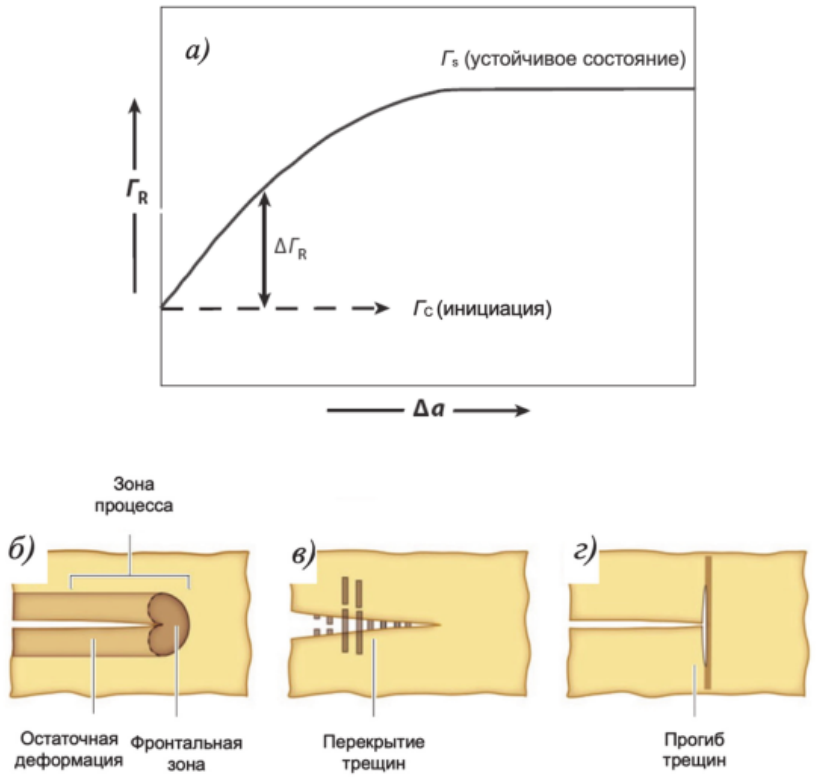


Рис. 2.12. Вид кривой сопротивления для прочных керамических материалов (*а*) и три основных механизма упрочнения: (*б*) упрочнение зоны процесса на основе неупругости или микротрещин, (*в*) перекрытие трещины и (*г*) трещина-отклонение:
Γ_R обозначает сопротивление разрушению; Γ_C – вязкость образования трещин

Физика разрушения различных функциональных энергетических материалов зависит от разных факторов и определяет многие их конструкционные особенности. В частности, механизмы разрушения можно разделить на следующие типы (рис. 2.13):

– ***перелом*** – разделение тела на две или более частей в ответ на приложенное напряжение при температуре, низкой по сравнению с температурой плавления материала;

– ***вязкое разрушение*** – сопровождается значительной пластической деформацией; при вязком разрушении трещина может расти только в условиях непрерывно повышающейся нагрузки и может быть остановлена в любой момент просто путем остановки процесса нагружения.

– ***хрупкий излом*** – небольшая или отсутствующая пластическая деформация; при хрупком разрушении хрупкая трещина, единожды стартовав, пробегает все сечение детали, и остановить ее каким-либо способом невозможно.

Примеры разрушения функциональных энергетических материалов показаны на рис. 2.14. Стадии разрушения материалов представлены на рис. 2.15: *а* – образование «перешейка», *б* – зарождение микропустот, *в* – рост микропустот и их коалесценция, *г* – сдвиг на поверхности, *д* – разрушение.

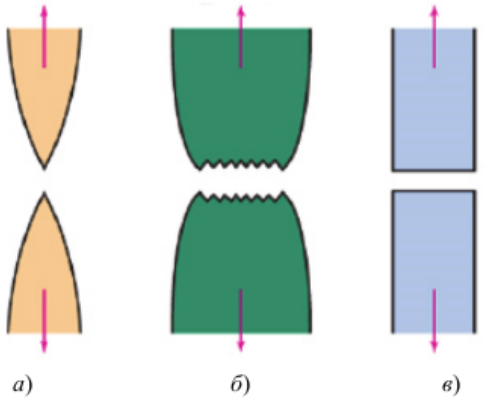


Рис. 2.13. Схема видов разрушения:
а) пластическое разрушение, *б*) вязко-хрупкое разрушение (волокнистый излом), *в*) хрупкое разрушение

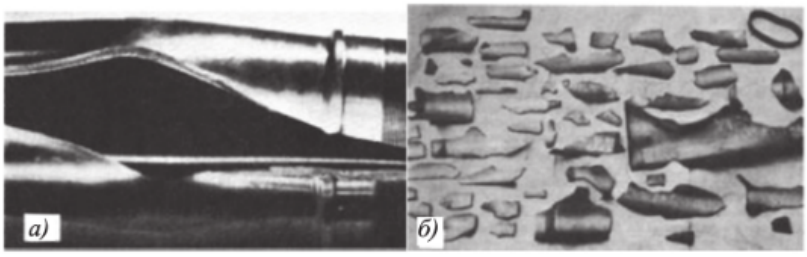


Рис. 2.14. Пример разрушения функциональных энергетических материалов – разрушение труб:
а) пластическое разрушение (большая деформация, разрушение единого образца трубопровода), *б)* хрупкое разрушение (небольшие деформации, разрушение на мелкие фракции)

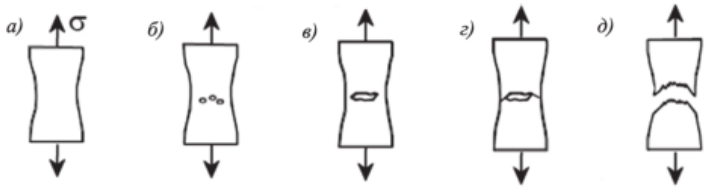


Рис. 2.15. Стадии разрушения:
а) образование «перешейка», *б*) зарождение микропустот,
в) рост микропустот и их коалесценция, *г*) сдвиг на поверхности,
д) разрушение (волокнистый излом, смещение)

2.5. Дислокации и пластическая деформация

Приложенная извне нагрузка, взаимодействуя с полем напряжений вокруг дислокаций, приводит к их перемещению. Различают консервативное (без переноса массы) и неконсервативное движение дислокаций. Последний тип движения возможен практически вдоль любого направления (например, под острым углом к экстра-плоскости краевой дислокации), но требует повышенных температур, поскольку должен сопровождаться диффузионными потоками точечных дефектов (вакансий или межузельных атомов). При умеренных температурах реализуется только консервативный тип движения путём пересоединения связей в ядре дислокации. Это возможно лишь в выделенных плоскостях, называемых плоскостями скольжения и задаваемых совокупностью направлений вектора Бюргерса и линии дислокации. Для вовлечения дислокаций в движение по плоскости скольжения нужны значительно меньшие напряжения, чем для сдвига части кристалла как целого вдоль этой плоскости при отсутствии дислокаций. Разница заключается в несопоставимом количестве разрываемых связей, чем и объясняется пластичность многих металлов, содержащих заметную плотность дислокаций.

Перемещение дислокаций на заметные расстояния приводит к необратимой (в отличие от упругой деформации) пластической деформации кристалла. При смещении дислокации на период кристаллической решётки происходит разрыв атомных связей в дислокационном ядре и пересоединение их в новом положении, эквивалентном исходному вследствие периодичности кристалла. Перемещение дислокаций приводит к изменению формы образцов (рис. 2.16). Пластичность кристалла почти полностью определяется его способностью к размножению дислокаций и их подвижностью.

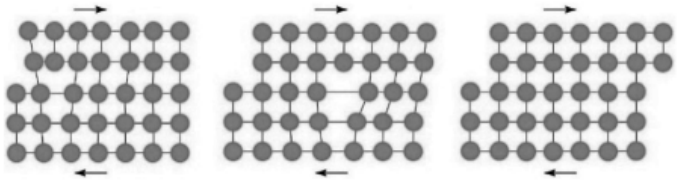


Рис. 2.16. Деформация кристалла из-за прохождения дислокации

2.5.1. Динамические свойства дислокаций

Подвижность дислокаций зависит не только от типа кристаллов, но и от их «возраста», поскольку дислокации являются мощным стоком для точечных дефектов: примесей, межузельных атомов, вакансий и др. Диффузионный дрейф дефектов к дислокации заканчивается созданием вокруг неё так называемой атмосферы Коттрелла, которая почти полностью закрепляет дислокацию. Поэтому в экспериментах по изучению подвижности дислокаций всегда предварительно вводят «свежие» дислокации (коротким импульсом напряжения, царапанием поверхности и т.п.).

При этом в процессе активной деформации кристалла такие атмосферы не успевают формироваться, но взаимодействие дислокации с точечными дефектами, которые она встречает на своём пути, остаётся важным фактором, определяющим её подвижность. Каждый такой локальный центр пиннинга (закрепления) дислокации характеризуется необходимой для его преодоления определённой энергией активации $U(\sigma)$, которая убывает по мере увеличения суммарного напряжения s, действующего на дислокацию в данном месте. Соответственно, время Δt, требуемое на термоактивационное откреплениe дислокации от центра, $\Delta t \sim \exp(U/k_B T)$, должно резко уменьшаться сростом σ и температуры T (k_B – постоянная Больцмана), что подтверждено экспериментально.

Существуют и другие механизмы торможения дислокаций при их движении. Например, так называемый рельеф Пайерлса, обусловленный дискретностью решётки: структура ядра дислокации и его энергия должны периодически меняться при перемещении дислокации в плоскости скольжения (рис. 2.17).

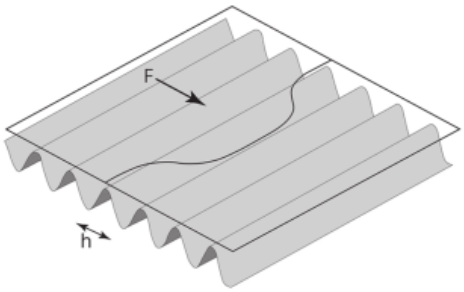


Рис. 2.17. Флуктуационное преодоление дислокацией потенциального рельефа Пайерлса с периодом *h* под действием внешней силы *F*

Дислокация не перемещается как единое целое из одной долины рельефа в другую. Реальные дислокации содержат кинки и джоги, т.е. перегибы в плоскости скольжения и ступеньки вне плоскости скольжения. Такие «дефекты на дефекте» существенно влияют на подвижность дислокаций и, следовательно, на пластичность материалов. Основным зародышем консервативного движения дислокации

в рельефе Пайерлса является двойной перегиб, возникновение которого обусловлено тепловыми (при высоких температурах) и квантовыми (при низких температурах) флуктуациями формы дислокационных линий, приводящими к локальным смещениям дислокационных сегментов, далее распространяющихся на всю линию [56].

Высота рельефа Пайерлса сильно различается в кристаллах разных типов. Определено, что рельеф Пайерлса высок в ОЦК-металлах и таких полупроводниках, как кремний и германий. В экспериментах по динамике дислокаций в кремнии их движение наблюдалось только при высоких температурах ~800 K. Но даже в этих кристаллах подвижность дислокаций оказалась чувствительной к введению в кристалл различных примесей. При этом иногда появляются нетривиальные эффекты, например некоторые примеси облегчают движение дислокаций, поскольку химическая связь этих примесей с дислокациями снижает энергию образования двойного перегиба.

Термоактивационные механизмы перемещения дислокаций характерны для относительно медленного движения, когда кинетическая энергия дислокации значительно меньше энергии активации U преодоления локальных барьеров или образования двойного перегиба в рельефе Пайерлса. При высоких скоростях v (выше 10 м/с), обеспечивающих надбарьерное движение дислокаций, или при их колебательных движениях между точками закрепления в переменных полях ультразвука в условиях внутреннего трения торможение дислокаций имеет вязкий характер и лимитируется взаимодействием с фононами и электронами проводимости в металлах. В этом случае справедлива оценка $v \approx b\sigma/B$, где B – константа демпфирования дислокации, возрастающая с температурой. Таким образом, в динамическом режиме скорость (как и в случае медленного движения дислокаций) тоже возрастает при увеличении упругого напряжения (но линейно, а не экспоненциально) и уменьшается, а не возрастает с ростом температуры.

2.5.2. Влияние дислокаций на физические свойства кристаллов

Применяемые в промышленности твердые кристаллические материалы имеют реальную структуру, отличающуюся от идеальной упорядоченной наличием разнообразных дефектов. Некоторые из них являются неизбежными дефектами синтеза (роста) кристаллов (краевые и винтовые дислокации, границы зерен, поры), другие (точечные дефекты собственные и примесные) могут создаваться или устраняться в процессе термообработки твердого вещества.

Дислокации влияют не только на механические свойства кристаллических материалов (прочность и пластичность), но и на многие другие фундаментальные свойства твёрдых тел. Возникновение оборванных атомных связей в ядре дислокаций может приводить к захвату электронов и связанному с этим влиянию дислокаций на электрические, люминесцентные и магнитные свойства материала.

Скорость диффузионного перемещения точечных дефектов вдоль оси дислокации («трубочная диффузия») обычно выше, чем в объёме совершенного кристалла. Поэтому дислокации способствуют ускорению диффузионных процессов и используются для выведения из кристаллов вредных примесей. Способность дислокаций, вовлекаемых в колебательное движение, рассеивать механическую энергию приводит к заметному вкладу во внутреннее трение в твёрдых телах.

В пьезоэлектриках дислокации создают вокруг себя не только механические напряжения, но и электрическое поле напряженностью E, которое нарастает по мере приближения к ядру дислокации ($\sim 1/r$), и в окрестности ядра E может достигать высоких значений: $\sim 10^8$ В/м.

В немагнитных кристаллах наблюдается особый магнито-пластический эффект, когда дислокации благодаря оборванным связям в ядре образуют радикальные пáры с примесными центрами пиннинга. В результате во внешнем магнитном поле (~1 Тл) происходит спиновая трансформация, снимающая квантовый запрет на определённый электронный переход в системе. В результате происходит существенное изменение структуры центра дислокации, уменьшение силы пиннинга и открепление дислокации даже без приложения внешней нагрузки или без повышения температуры.

2.5.3. Прочность и ударная вязкость

Среди механических свойств конструкционных материалов фундаментальными являются сопротивления текучести и разрушению. Даже в случаях, когда в процессе эксплуатации используются другие свойства твердых тел (электрические, тепловые, магнитные, оптические и др.) материал должен иметь способность выдерживать минимальные нагрузки, сохраняя свою целостность, форму и размеры. Но в настоящее время весьма проблематичной является оценка предельных напряжений при сложном напряженном состоянии и оценка условий перехода твердых материалов под нагрузкой из хрупкого состояния в вязкое. В связи с этим, изучение механизмов деформирования и разрушения и совершенствование методов оценки предельных напряжений и долговечности – актуальная проблема физики и механики твердого деформируемого тела. Прочность и текучесть твердых материалов имеет две особенности: 1) явно выраженный температурно-временной характер; 2) явно выраженный статистический характер.

Механические свойства твердого тела связаны с его реакцией на нагружение, когда в материале возникают напряжения и деформации. Внешняя нагрузка может быть постоянной по величине и изменяться во времени, приложенной кратковременно и в течение длительного промежутка времени, в условиях низкой, нормальной или высокой температуры окружающей среды. Окружающая среда может быть химически активной и неактивной, создавать нормальное и повышенное давление. В любом случае реакцией материала на нагружение будет возникновение

упругой и пластической деформации или разрушение. Твердое тело обладает размерами, формой и сплошностью. Выделяют два предельных состояния: одно предельное состояние связано с потерей размеров и формы; другое – с потерей сплошности. Упругой деформацией называют деформацию, которая при разгрузке исчезает полностью. Пластическая деформация необратима при разгрузке. Поэтому она недопустима в деталях и элементах конструкций; и состояние, при котором в материале возникают заметные пластические деформации, является предельным. Но твердое тело при деформировании составляет единое целое. Под разрушением понимают разделение твердого тела или отдельных его структурных элементов на части с образованием одной или множества новых поверхностей. Разрушение также является предельным состоянием материала под нагрузкой. Для обеспечения надежности деталей машин и элементов конструкций необходимо знать наименьшие значения напряжений, которые создают недопустимые пластические деформации и разрушение. Эти напряжения называют предельными. А зная предельные напряжения при одних видах нагружения, нужно уметь прогнозировать создание предельных состояний в материале при любых других эксплуатационных условиях.

Прочность – это сопротивление материала распространению трещины. Предположим, образец материала содержит небольшую острую трещину, как на рис. 2.18. Трещина уменьшает поперечное сечение A и, поскольку напряжение σ равно F/A, увеличивает напряжение. Но предположим, что трещина небольшая, почти не уменьшающая сечение, а образец нагружен по-прежнему. Жесткий материал будет деформироваться, упрочняться и поглощать энергию, при этом трещина не имеет существенного значения. Но если материал не жесткий, то может произойти непредвиденное увеличение трещины и разрушение образца, причем при таком напряжении, которое может быть намного ниже предела текучести.

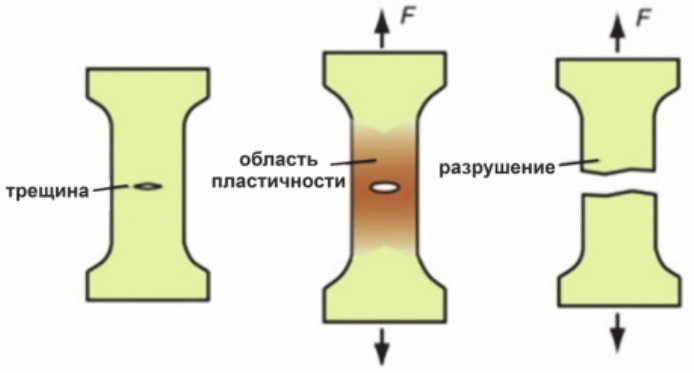


Рис. 2.18. Жесткое и хрупкое поведение образца:
а) трещина в прочном материале, не распространяется при нагрузке образца;
б) в хрупком материале распространяется область пластичности при напряжении меньше предела текучести; *в*) внезапное разрушение

Таким образом, существует возможность разрушения материала при напряжениях ниже предела текучести, что может происходить с материалами, строениями и оборудованием, вызывая взрывы котлов, разрушение мостов, разрушение кораблей пополам, разрыв трубопроводов и крушение самолетов. Учитывая сложность и важность современного энергетического машиностроения, двигателестроения и других отраслей техники, невозможно избежать существенных затрат для предотвращения техногенных катастроф, возникающих в результате недостаточной трещиностойкости элементов конструкций.

2.5.4. Испытания на прочность

Многообразие условий эксплуатации и обработки материалов определяет необходимость проведения многочисленных механических испытаний (на растяжение, на сжатие, на сдвиг, на изгиб, на скручивание, определение твердости, определение ударной вязкости), которые можно классифицировать по различным принципам. По характеру изменения действующих на образец нагрузок различают статические, динамические и усталостные испытания. Статические испытания характеризуются плавным, относительно медленным (длительностью от нескольких секунд до минуты) возрастанием нагрузки на образец от нуля до некоторой максимальной величины и, соответственно, малой скоростью деформации образца.

В зависимости от схемы приложения нагрузки к образцу различают следующие статические испытания: одноосное растяжение, одноосное сжатие, изгиб, кручение, растяжение и изгиб образца с надрезом и трещиной. Наиболее важными испытаниями являются те, при которых в образце создается однородное напряжённое состояние (одноосное растяжение, одноосное сжатие, кручение тонкостенного образца), поскольку при таких испытаниях определяют основные механические характеристики материала.

Динамические испытания характеризуются приложением к образцу нагрузки с резким изменением её величины и большой скоростью деформации образца. Длительность всего испытания не превышает сотых или тысячных долей секунды. В результате динамических испытаний обычно определяют величину полной и удельной работы динамической деформации, а также величину остаточной деформации образца. Динамические испытания в основном проводят по схеме изгиба.

Испытания на усталость проводят при многократном приложении к образцу изменяющихся (циклических) нагрузок. Такие испытания обычно длительны (часы, десятки и сотни часов), и по их результатам определяют число циклов до разрушения образцов при разных значениях напряжений, а в результате – то предельное напряжение, которое образец выдерживает без разрушения при заданном числе циклов нагружения. В процессе испытания может осуществляться «мягкое» или «жёсткое» нагружение образца. При «мягком» нагружении в образце с помощью испытательной установки в соответствии с программой испытаний задается

усилие (или напряжение) и измеряются возникающие при этом перемещения и деформации. При «жёстком» нагружении задаются перемещения (или деформации) и измеряются возникающие при этом усилия и напряжения. Самым распространенным является «жёсткий» способ нагружения, предусматривающий возможность непрерывного измерения и записи силы сопротивления образца деформированию. Он используется почти во всех разновидностях статических испытаний. «Мягкий» способ нагружения образца реализуется обычно при испытаниях на ползучесть и длительную прочность. Их проводят при повышенных температурах по схеме одноосного растяжения для оценки характеристик жаропрочного материала. При испытаниях на ползучесть измеряют величину деформации в зависимости от времени при разных уровнях напряжения в образце, а при испытании на длительную прочность определяют время до разрушения образца под действием заданного напряжения. Реакция материала при разрушении может оказаться в различных условиях существенно разной, приходится проводить испытания в значительных интервалах температур и силовых нагружений.

2.6. Механика разрушения

2.6.1. Интенсивность напряжения K_I и вязкость разрушения K_{Ic}

В металлах всегда имеются концентраторы напряжений – неоднородности структуры (примеси, упрочняющие фазы), дефекты (поверхностные и внутренние трещины), конструктивные особенности изделия (надрезы, резкие изменения в сечении). Механизмы разрушения связаны с микропластическими деформациями, которые развиваются вблизи концентраторов напряжений и с течением времени приводят к зарождению трещины.

По скорости распространения трещины различают вязкое и хрупкое разрушение. Разрушение называют хрупким, если оно происходит при преимущественно упругом деформировании материала, т.е. при напряжениях, меньших условного предела текучести. Как правило, хрупкое разрушение твердых тел наблюдается при низких температурах, при высоких скоростях нагружения, при многоцикловой усталости. Вязким называют разрушение, сопровождающееся развитием заметных пластических деформаций. Такой характер разрушения наблюдается при высокой температуре, высоком внешнем давлении, при некоторых видах сложного напряженного состояния, при малоцикловой усталости.

При хрупком разрушении скорость распространения трещины достигает 1000 м/с, а при вязком – в сотни раз меньше. Для вязкого разрушения требуется значительно больше энергии, поскольку область деформации охватывает область металла далеко за пределами трещины. При хрупком разрушении деформация локализована в узкой области у вершины трещины, поэтому для её продвижения требуется намного меньше энергии.

Пока трещина развивается медленно, изделие сохраняет работоспособность. Но после того, как трещина достигает некоторой критической величины, её дальнейшее распространение происходит очень быстро и наступает катастрофическое разрушение конструкции. Чем медленнее развивается трещина, тем больше конструкционная прочность. Для характеристики конструкционной прочности используют несколько величин.

Важнейшим параметром конструкционной прочности материала является критический коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины K_{1c} (или вязкость разрушения), учитывающий длину трещины и процесс её развития. Его знание позволяет рассчитывать максимально допустимую нагрузку в конструкции с трещиной таких размеров, при которых ещё не начинается её быстрое развитие до полного разрушения. В конструкционных сталях, алюминиевых и титановых сплавах коэффициент K_{1c} изменяется в широких пределах: от 15 до 200 МПа·м$^{1/2}$. Чем больше его значение, тем выше конструкционная прочность материала.

Трещины концентрируют напряжение. Дистанционное напряжение σ сообщает силу, которая передается через материал с трещинами, как показано на рис. 2.19. Местное напряжение σ_{loc}, пропорциональное количеству силовых линий, пересекающих единицу длины поперечного сечения, неравномерно и резко возрастает по мере приближения к вершине трещины. Коэффициент концентрации напряжений, определенный для вырезов и отверстий, здесь не поможет – он актуален только для элементов с конечным радиусом кривизны.

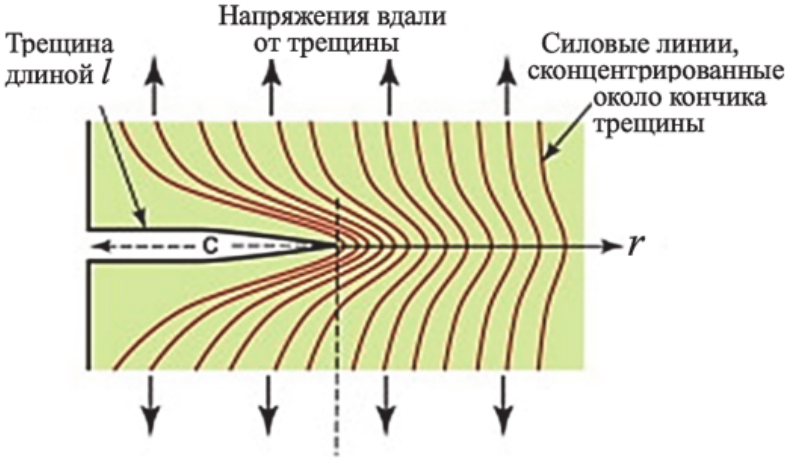


Рис. 2.19. Схема концентрации напряжений в материале

Трещины острые – радиус кривизны вершины трещины крайне мал – порядка межатомного расстояния (2–3)·10^{-4} мкм. Трещина длиной 1 мкм способна снизить прочность детали во много десятков раз, т.е. «сконцентрированное» напряжение у вершины трещины может достигать теоретической прочности на разрыв, приводя

к росту трещины. Разрыв межатомных связей у вершины трещины приводит к увеличению ее длины, и, как следствие, к росту коэффициента концентрации напряжений.

Трещины в теории хрупкого разрушения аналогичны дислокациям в теории пластической деформации: они обеспечивают последовательный разрыв межатомных связей при таких значениях приложенного напряжения, которые на порядки меньше «теоретической» прочности.

Анализ поля напряжений перед острой трещиной длиной C показывает, что локальное напряжение на расстоянии r от ее вершины, вызванное удаленным однородным растягивающим напряжением σ, равно

$$\sigma_{\text{loc}} = \sigma\left(1 + Y\sqrt{\frac{\pi l}{2\pi r}}\right),$$

где Y – константа со значением, близким к единице, слабо зависящая от геометрии тела трещины. Вдали от трещины, где $r \gg$ l, локальное напряжение падает до значения σ, а вблизи вершины, где $r \ll$ l, резко возрастает, поскольку

$$\sigma_{\text{loc}} = \sigma Y\sqrt{\frac{\pi l}{2\pi r}}.$$

Таким образом, для любого заданного значения r локальное напряжение масштабируется как $\sigma\sqrt{\pi l}$, что является мерой интенсивности локального напряжения (включение π является общепринятым). Эта величина называется коэффициентом интенсивности напряжения 1-го вида («мода 1» означает растягивающую нагрузку по нормали к трещине), обозначается K_1 и находится из соотношения $K_1 = \sigma Y\sqrt{\pi l}$. Коэффициент K_1 измеряется в МПа·м$^{1/2}$. Трещины распространяются, когда коэффициент интенсивности напряжения K_1 превышает критическое значение, которое называется вязкостью разрушения K_{1c}. Образец, содержащий острую трещину длиной C (если поверхностная трещина) или $2C$ (если скрытая трещина), нагружают, регистрируя растягивающее напряжение σ*, при котором она внезапно распространяется. Крайне важно, чтобы трещина была острой, чего добиться нелегко, поскольку в противном случае изменяется часть поля напряжений с наибольшими напряжениями, где силовые линии на рис. 2.18 расположены ближе всего друг к другу. Существуют разные способы сделать острые трещины в материале для проведения испытания – они описаны в книгах по механике разрушения.

Значение Y для этой геометрии равно 1 при условии $C \ll w$; когда это не так, существует небольшой поправочный коэффициент. Тогда величина K_{1c} определяется выражением $K_{1c} = \sigma^* Y\sqrt{\pi l} \approx \sigma^*\sqrt{\pi l}$.

Трещины в теории хрупкого разрушения в определенном смысле аналогичны дислокациям в теории пластической деформации. Они обеспечивают последовательный разрыв межатомных связей при таких значениях приложенного напряжения, которые на порядки меньше «теоретической» прочности.

2.6.2. Механика линейно-упругого разрушения. Критерий Гриффита

Механика разрушения была разработана во время Первой мировой войны английским авиационным инженером А.А. Гриффитом (отсюда появился термин «трещина Гриффита») для объяснения разрушения хрупких материалов. Гриффит в своей работе руководствовался двумя противоречивыми фактами:

1) напряжение, необходимое для разрушения массивного стекла, составляет около 100 МПа (15 000 фунтов на квадратный дюйм);

2) теоретическое напряжение, необходимое для разрыва атомных связей стекла, составляет примерно 10 000 Мпа (1 500 000 фунтов на квадратный дюйм).

Требовалась теория, чтобы примирить эти противоречивые наблюдения. Кроме того, эксперименты со стеклянными волокнами, которые до этого проводил Гриффит, показали, что напряжение разрушения увеличивается по мере уменьшения диаметра волокна.

Поэтому величина прочности на одноосное растяжение, которая широко использовалась для прогнозирования разрушения материала до Гриффита, не могла быть свойством материала, не зависящим от образца.

Гриффит предположил, что наблюдаемую в экспериментах низкую прочность на излом, а также зависимость прочности от размера можно объяснить наличием микроскопических дефектов в объемном материале.

Для проверки гипотезы о дефектах, Гриффит ввел искусственный дефект в экспериментальные образцы стекла. Искусственный дефект представлял собой поверхностную трещину, которая была значительно больше других дефектов образца.

Эксперименты показали, что произведение квадратного корня из длины дефекта a и напряжения при разрушении σ_f было почти постоянным, что выражается уравнением $\sigma_f \sqrt{a} \approx C$.

Объяснить эту связь в линейной теории упругости сложно, необходимо ввести в рассмотрение дополнительные величины, характеризующие молекулярные силы сцепления и сопротивляемость материала разрыву.

Теория линейной упругости предсказывает, что напряжение (и, следовательно, деформация) на вершине острого дефекта в линейно-упругом материале бесконечно. По этой причине Гриффит разработал термодинамический подход для объяснения наблюдаемого соотношения.

Рост трещины и расширение поверхностей по обе стороны от трещины требует увеличения поверхностной энергии. Гриффит нашел выражение для константы C через поверхностную энергию трещины, решая задачу упругости конечной трещины в упругой пластине в следующей последовательности:

– вычислил потенциальную энергию, запасенную в идеальном образце под действием одноосной растягивающей нагрузки;

– в эксперименте закрепил границу так, чтобы приложенная нагрузка не действовала, а затем внес в образец трещину, поскольку трещина, с одной стороны, ослабляет напряжение и, следовательно, уменьшает упругую энергию вблизи берегов трещины, а с другой стороны, трещина увеличивает общую поверхностную энергию образца;

– провел расчет изменения свободной энергии (поверхностная энергия – упругая энергия) в зависимости от длины трещины. Разрушение происходит, когда свободная энергия достигает максимального значения при критической длине трещины, за пределами которой свободная энергия уменьшается по мере увеличения длины трещины, т.е. вызывая разрушение. Используя эту процедуру, Гриффит обнаружил, что $\sigma_f\sqrt{a}\approx C$, $C=\sqrt{2E\gamma/\pi}$, $G=\pi\sigma^2 a/E$, $G_c=\pi\sigma_f^2 a/E$, где E – модуль Юнга, γ – плотность поверхностной энергии материала. Схема роста трещины при разрушении по Гриффиту представлена на рис. 2.20. На рисунке 2.21 показаны характерные типы разрушения материалов при прохождении трещин

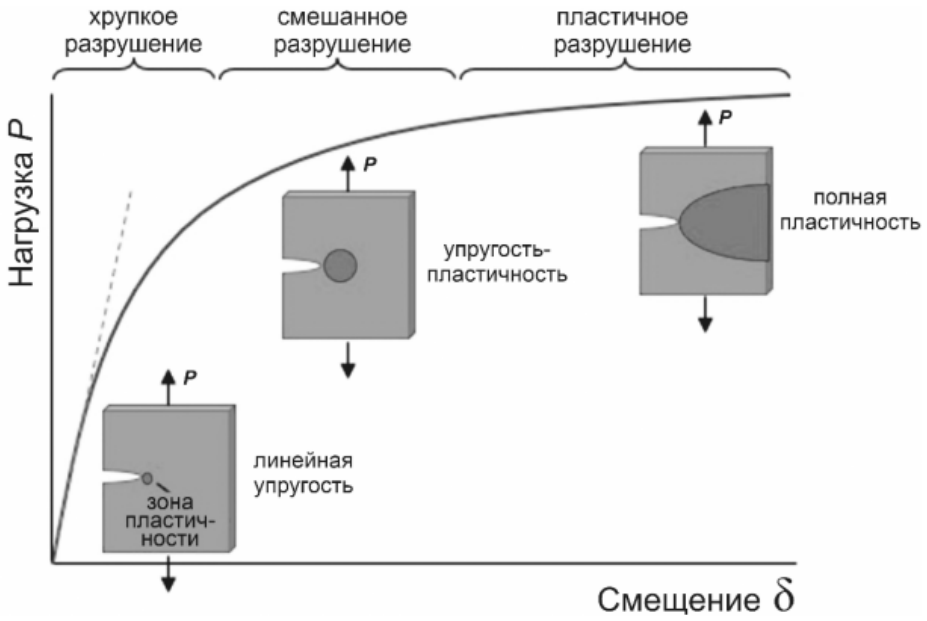
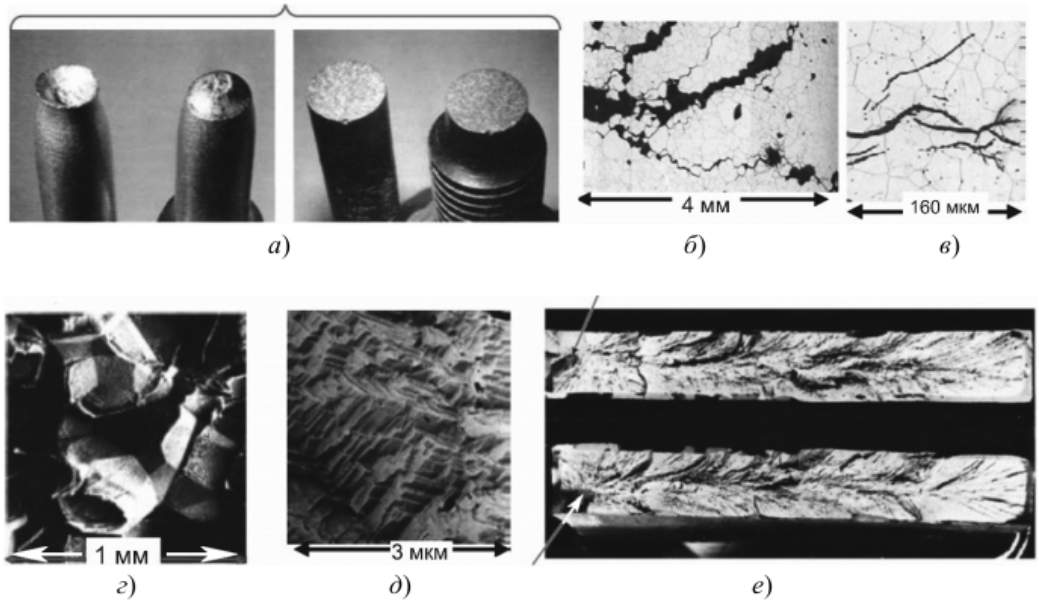


Рис. 2.20. Схема роста трещины при разрушении



а) *б*) *в*)

г) *д*) *е*)

Рис. 2.21. Характерные типы разрушения при прохождении трещин в разных функциональных материалах:
а) вид поверхности пластичного разрушения металлического образца;
б) вид поверхности хрупкого разрушения с межзеренными трещинами в металле (сталь);
в) вид металлической поверхности (сталь) с трещинами, проходящими сквозь зерна;
г) вид поверхности хрупкого разрушения в полимере полипропилене;
д) хрупкое разрушение оксида алюминия; *е*) хрупкое разрушение, стрелки указывают точку, в которой возникло напряжение

2.6.3. Поведение на кончиках трещин в реальных материалах

Бесконечное напряжение не может существовать в реальном материале (рис. 2.22). Если приложенная нагрузка не слишком высокая, материал может приспособиться к наличию изначально острой трещины таким образом, что теоретически бесконечное напряжение сводится к конечному значению.

В пластичных материалах имеют место большие пластические деформации вблизи вершины трещины (зона пластичности). В некоторых стекловидных аморфных полимерах (например, в поликарбонате, в полистироле) образуется зона растрескивания/крейз-зона (волокнистая структура, перекрывающая поверхности трещин, *англ.* craze zone).

В хрупких материалах высокая плотность мелких трещин вызывает высокое напряжение, которое распространяется по области (перераспределение напряжения).

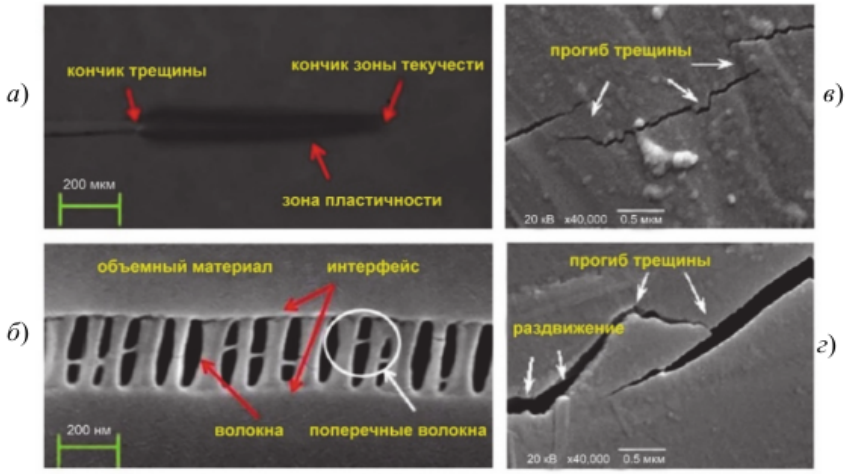


Рис. 2.22. Поведение на кончиках трещин в реальных материалах:
а) трещина в полимере, *б*) снимок СЭМ трещины в полимере,
в, г) СЭМ-снимок трещины в оксидной керамике

Растрескивание представляет собой плоские трещиноподобные дефекты, где две стороны растрескивания соединены тонкими фибриллами/волокнами, в которых молекулярные цепочки образуют выровненные участки. При приложении напряжения растрескивание расширяется, что приводит к растяжению соединительных фибрилл до окончательного разрушения. Фибриллы придают растрескиванию некоторую способность выдерживать напряжение, пока их разрыв не приведет к образованию трещины.

Влияние трещин на прочность характеризуется коэффициентом интенсивности напряжения K, который описывает меру серьезности трещины, зависит от размера, напряжения и геометрии, линейно-упругое поведение. Другой параметр – вязкость разрушения K_c – критерий хрупкого разрушения под действием ряда факторов, например температуры, скорости загрузки, толщины материала и т.п. В качестве характеристики, отражающей предельное состояние материала в локальном объеме у вершины трещины, обычно используется вязкость разрушения (K_{1c} при плоской деформации, K_c при плосконапряженном состоянии) – пороговое значение интенсивности напряжений. Следовательно, трещина не будет распространяться до тех пор, пока K_1 меньше K_{1c}. В линейной механике разрушения величина K_{1c} связана с уровнем разрушающих напряжений σ_c и критическим размером трещины l_c выражением $K_{1c} = \sigma\sqrt{\pi\, l_c}\,Y(l)$, где $Y(l)$ – поправочный множитель, учитывающий геометрию плоского тела с трещиной. Кроме геометрических характеристик тел с дефектом, вязкость разрушения зависит от многих параметров, в первую очередь, от температуры T и скорости нагружения σ_n, а также от прочностных характеристик материала (в частности, от предела текучести σ_T) и размера зерна d.

2.6.4. Влияние трещин на прочность

В ряде случаев появляется необходимость оценить прочность элементов конструкции при наличии трещин. Трещины могут оказаться в результате пропуска при контроле технологических дефектов (литейных, ковочных и сварочных) или возникнуть под действием внешних нагрузок.

Влияние трещин на работоспособность конструкции зависит прежде всего от вида нагружения. При переменных нагрузках почти все конструкционные и функциональные материалы резко снижают прочность при наличии трещин (в два-три раза и более), так как в вершине трещины образуется высокая концентрация напряжений. При статических нагрузках существенное влияние трещин проявляется у хрупких материалов (высокопрочных сталей и сплавов с удлинением при разрыве). Практика показывает, что возникновение трещины часто не означает окончания безопасного периода работы конструкции.

До некоторого критического размера повреждение оказывается безопасным. Если имеется возможность обнаружения и слежения за дефектом, то это дает обоснование эксплуатации дорогостоящей конструкции по «техническому состоянию».

В настоящее время анализ распределения напряжений возле трещин и других линейных дефектов, изучение условий роста трещин и их влияния на прочность составляют специальный раздел механики твердого деформируемого тела – линейную механику разрушения.

2.7. Механические свойства наноструктур

Механические свойства материалов, например прочность, в сильной степени зависят от наличия в материале дефектов. В частности, теоретическая прочность составляет по этой причине примерно 10% и менее от модуля Юнга и никогда не достигается для макрообъектов.

При этом для нанообъектов, например для углеродных нанотрубок (УНТ), которые фактически не содержат дефектов, ситуация отличается – в них могут быть достигнуты очень близкие к теоретическим значениям механические свойства.

Механические свойства наноструктур сегодня достаточно хорошо исследованы [44, 48, 49, 50, 59], поэтому приведем только основные результаты с описанием особенностей экспериментов. Сначала сравним (табл. 2.2) механические параметров основных функциональных материалов со свойствами некоторых наноструктур и наноматериалов.

Таблица 2.2

Механические свойства некоторых объемных материалов

Материал	Модуль упругости, ГПа	Прочность на растяжение, ГПа	Относительное удлинение, %
Сталь, сплав 4340	207	1,76	12
Нержавеющая сталь 440A	200	1,79	3,5
Вольфрам	400	0,76	2
Алмаз	700–1200	1,05	–
Нитрид кремния, SiN	304	0,7–1,0	–
ZrO_2	205	0,8–1,5	–
Арамид (волокно), кевлар	60–150	3,6–4,1	2,8
Углеродные волокна	200–750	4,65–7,1	1,8
Электронные стекла (*e*-glass)	72	3,45	4,3
Углеродные нанотрубки	1000	20–63	13,0

2.7.1. Упругость на наномасштабах

В классической теории упругости вводят ряд параметров, которые характеризуют механические свойства материалов при изменении формы или объема материала под действием нагрузки (изменение равновесной атомной конфигурации). Например, модуль Юнга определяется как $E = V_0^{-1}(\partial^2 U / \partial \varepsilon^2)\big|_{\varepsilon=0}$, где U – энергия системы, $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ – относительная деформация (l, l_0 – длина системы после деформации и начальная длина), V_0 – равновесный объем тела. Поскольку энергия системы растет с увеличением объема, то фактор V_0^{-1} делает модуль Юнга зависящим от размеров системы. Вместе с тем величина V_0 может быть не определена для наномасштабов, поскольку один из масштабов, например, для нанотрубки, имеет атомный размер (для ОСУНТ ее толщина составит один атомный масштаб $0{,}35$ нм). Поэтому для наномасштабов необходимо переопределить модуль Юнга соотношением $E = N^{-1}(\partial^2 U / \partial \varepsilon^2)\big|_{\varepsilon=0}$, где N – число атомов. В этом случае имеем связь традиционного модуля Юнга с вновь введенным через плотность числа частиц $\rho_0 = N/V_0$.

Исходя из сказанного, проведем анализ механических свойств различных наноструктур и наноматериалов.

2.7.2. Механические свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки представляют собой одномерные кристаллические структуры, состоящие из атомов углерода толщиной от нескольких нанометров

(одностенные углеродные нанотрубки, ОСУНТ) до десятков нанометров (многостенные углеродные нанотрубки, МСУНТ) и длиной до сотен микрометров. Эксперименты показали, что хиральность нанотрубок практически не влияет на их механические свойства, поэтому их можно рассматривать как тонкие цилиндрические оболочки. Механические свойства структур характеризуются набором параметров, среди которых модули упругости (коэффициенты пропорциональности между напряжениями и деформациями в определенном направлении при малой нагрузке – упругий закон Гука); виды таких деформаций представлены на рис. 2.23.

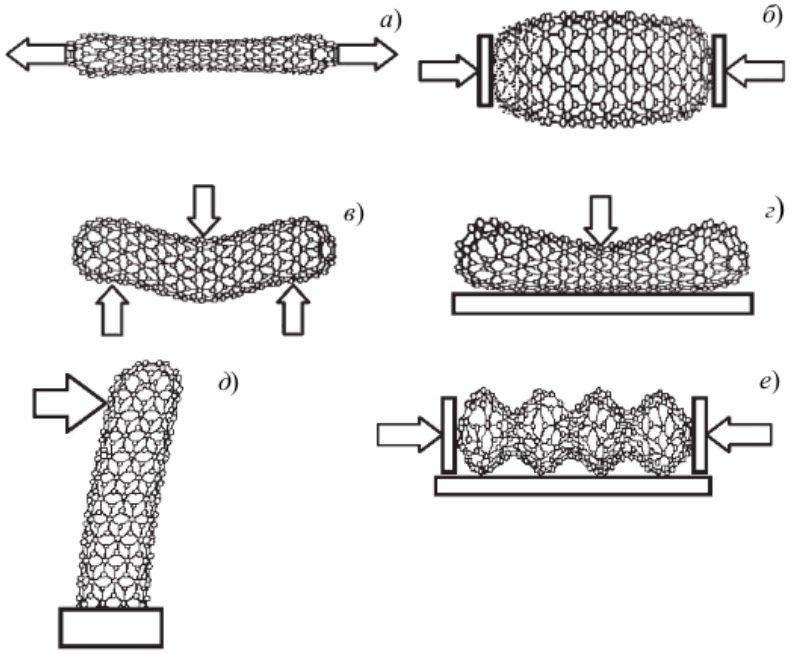


Рис. 2.23. Основные виды деформаций нанотрубок:
а) осевое растяжение, *б*) осевое сжатие, *в*) изгиб, *г*) радиальное сжатие, *д*) отклонение оси, *е*) эйлеровская деформация

Прочность на растяжение характеризуется продольным модулем Юнга E, который определяется как $E = \sigma/\varepsilon = N/2\pi Rh\varepsilon$, где σ – продольное напряжение (отношение продольного усилия N к площади поперечного сечения, ε – относительное растяжение, R – радиус нанотрубки, h – толщина ее стенок.

При растяжении оболочки обычно происходит уменьшении ее поперечного размера, что в теории упругости характеризуется коэффициентом Пуассона ν, который определяют отношением относительного поперечного сжатия $\varepsilon_\perp$ к относительному продольному растяжению $\nu = \varepsilon_\perp/\varepsilon$. При достаточно больших нагрузках структура нанотрубок может нарушаться: происходит резкое изменение структуры оболочки (эйлеровская неустойчивость), определяемое предельной величиной

сжатия. Согласно теории упругости, модули упругости, отвечающие за изгибные деформации (рис. 2.23), можно выразить через модуль Юнга и коэффициент Пуассона по соотношению $D = Eh^3/12(1–\nu^2)$. Жесткость бокового усилия определяется соотношением $C=Eh$. Иногда используют объемный модуль упругости, определяемый как $B = -pV / \Delta V$ (p – однородное давление на оболочку, $\Delta V/V$ – относительное изменение объема при воздействии однородного давления). Если материал изотропен, то имеет место соотношение $B = E/3(1 – 2\nu)$.

Поскольку механические свойства наноструктур определяются атомными потенциалами между частицами, то их можно оценить исходя из какого-либо модельного потенциала взаимодействия, например, потенциала Морса $U(r) = U_0\left[1 - \exp(-2\beta\xi)\right]^2$, где U_0 – глубина потенциальной ямы, $\xi = (r - r_0) / r_0$ (r_0 – межатомное расстояние); параметр резкости потенциала можно принять $\beta \approx 1$. Если растяжение нанотрубки мало ($\xi << 1$), то имеем

$$E = \left.\frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2}\right|_{r=r_0} nr_0 / n\pi a_0^2 = \frac{8U_0\beta^2}{\pi a_0^2 r_0}. \qquad (2.1)$$

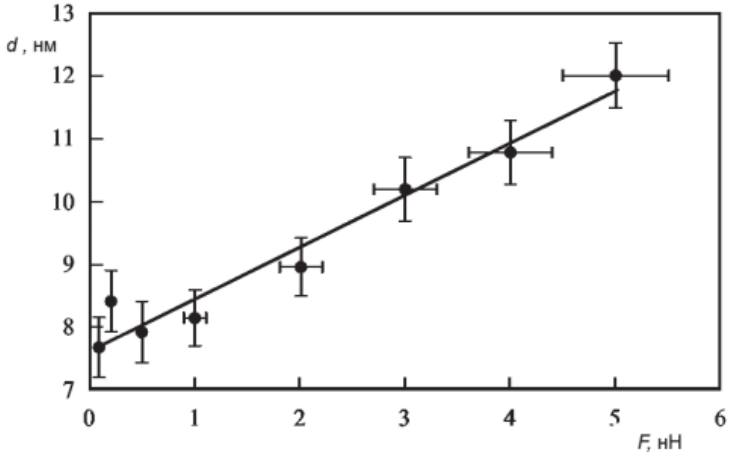


Рис. 2.24. Зависимость деформации УНТ от нагрузки

Здесь n – эффективное число, пропорциональное диаметру нанотрубки, a – размер атома углерода ($a \approx 0{,}5\cdot10^{-8}$ см). Подставив в соотношение (2.1) характерные величины ($r_0 \sim 1{,}5\cdot10^{-8}$см, $U_0 \sim 6$ эВ, $\beta \approx 1$), получим $E \approx 6\cdot10^{12}$ Па.

Экспериментальная зависимость деформации УНТ от нагрузки приведена на рис. 2.24. В этих опытах нанотрубка жестко закреплена между берегами (висит над по́рой в материале). Видно, что отклонение нанотрубки от величины усилия носит упругий и линейный характер (оценки по наклону графика дают модуль Юнга в диапазоне $E \approx 0{,}81\pm0{,}41$ ТПа. В таблице 2.3 представлены параметры некоторых ОСУНТ, полученные на основе расчетов в модели силовых постоянных.

Таблица 2.3

Параметры ОСУНТ, полученные на основе расчетов в модели силовых постоянных

Индексы хиральности (n_1, n_2)	R, нм	C_{11}	C_{33}	B, ТПа	E, ТПа	M, ТПР	ν
(5,5)	0,34	0,397	1,054	0,191	0,971	0,436	0,280
(10,10)	0,68	0,398	1,054	0,192	0,972	0,457	0,278
(100,100)	6,78	0,399	1,054	0,192	0,972	0,462	0,277
Графит, вдоль гексагональной плоскости		1,06	–	0,008	1,02	0,44	0,16
Графит, перпендикулярный гексагональной плоскости		–	0,036	0,008	0,037	0,004	0,012
Алмаз вдоль кубической оси		1,07	1,07	0,442	1,063	0,576	0,104

Для вычисления изгибной нагрузки (рис. 2.23, *д*) можно воспользоваться соотношением типа

$$P = 3yIE_{ef} / l^3,$$

где P – изгибная нагрузка, Н;

l – длина нанотрубки от точки закрепления, мм;

y – смещение вершины нанотрубки, мм;

I – поперечный момент инерции нанотрубки, мм^4.

Модуль Юнга, найденный из соотношения $E_{ef} = l^3 P / 3yI$, не является реальным, поскольку не учитывает искажение структуры нанотрубки при изгибе.

Например, как показывает опыт, при нагрузке P = 6,6 нН на вершину нанотрубки диаметром 20 нм, смещение равно $y \approx 88$ нм, что отвечает модулю Юнга $E_{ef} \approx 3{,}3$ ТПа.

Другие измерения и модельные расчеты показывают, что в среднем модуль Юнга для ОСУНТ равен $E \approx 1{,}0$ ТПа, т.е. является рекордным для всех существующих на сегодня материалов.

Для сравнения модуль Юнга для металлов (медь, сталь, молибден и т.п.) находится в пределах 10–30 ГПа, прочность на растяжение у нанотрубок на два порядка выше, чем у известных металлов.

Естественно, что нанотрубки, полученные разными методами, имеют различные величины модуля Юнга и прочности. Кроме того, если число дефектов в наностробках велико, то возможна их довольно высокая пластичность.

В частности, аномально высокая пластичность УНТ наблюдается при высоких температурах. Так, при $T \approx 2000$ К величина растяжения на разрыв достигает $\Delta l / l_0 \sim 280\%$, что ведет к уменьшению диаметра УНТ: от начального d =12 нм до конечного d = 0,8 нм (при этом УНТ удлиняется с 24 нм до 91 нм).

Для многостенных УНТ изгибная прочность достигает величины $\sigma^*_{изг} \approx 14,2 \pm 0,8$ ГПа, что в 15 раз выше, чем у графитовых нитей $\sigma^*_{изг} \approx 1$ ГПа.

Нанотрубки обладают жесткостью (поперечная упругость и прочность) к радиальной нагрузке (рис. 2.23, *г*) намного более низкой, чем в случае продольного нагружения.

Жесткость по отношению к радиальной нагрузке варьируется у некоторых УНТ в диапазоне 11–40 Н/м, что дает величину поперечного модуля Юнга в интервале $E_\perp \approx 3 - 40$ ГПа (по-видимому, это связано с наличием полости внутри УНТ).

Что касается торсионного модуля упругости (сопротивление крутящему усилию), этот вопрос изучен недостаточно. Имеются немногочисленные результаты, в частности для ОСУНТ диаметром $d = 0,97$ нм, выращенных CVD-методом, модуль торсионного сдвига (модуль упругости по отношению к кручению) составляет ~ 0,41÷0,36 ТПа.

Важное значение для УНТ имеет осевое сжатие и возможности развития эйлеровской неустойчивости (осевая необратимая деформация нанотрубки – выпучивание) или рэлеевской неустойчивости (резкое снижение модуля упругости и сложение нанотрубок в «гармошку») (рис. 2.25).

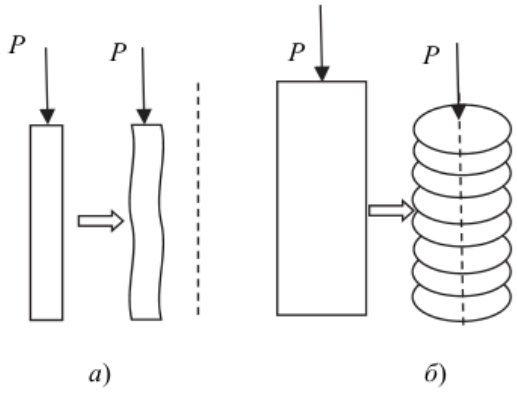


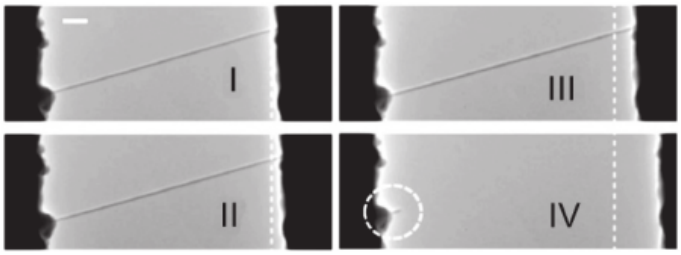
Рис. 2.25. Эйлеровская (*а*) и рэлеевская (*б*) неустойчивости нанотрубок, нагруженных по оси

Выше были рассмотрены одиночные углеродные нанотрубки. Представляет интерес рассмотрение механических свойств связок УНТ. Такие исследования ведутся недавно, и получено небольшое число результатов, которое приводим ниже.

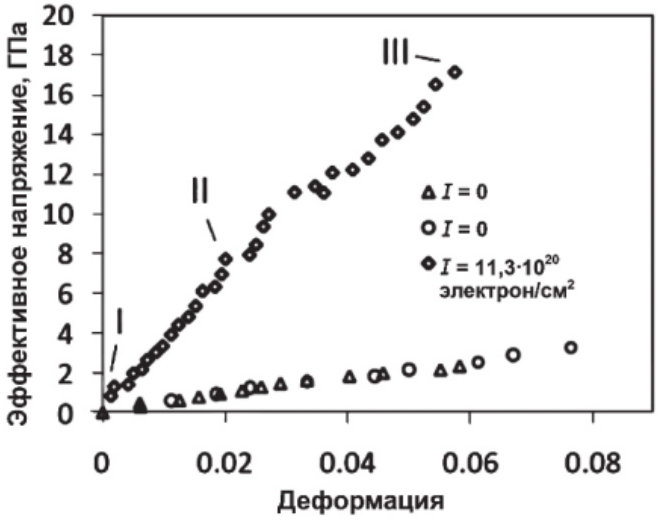
Например, изучено влияние облучения электронным пучком связок двустенных УНТ.

На рисунке 2.26 показаны эволюция таких УНТ при растяжении и зависимости для них эффективного напряжения от относительной деформации.

Видно, как влияет на поведение этой зависимости доза облучения (электронный пучок с энергией до 200 кэВ).



а)



б)

Рис. 2.26. Эволюция ДСУНТ при растяжении (*а*) и зависимости для ДСУНТ эффективного напряжения от относительной деформации при облучении и без него (*б*):
I–III – режимы напряжения, IV – разрыв

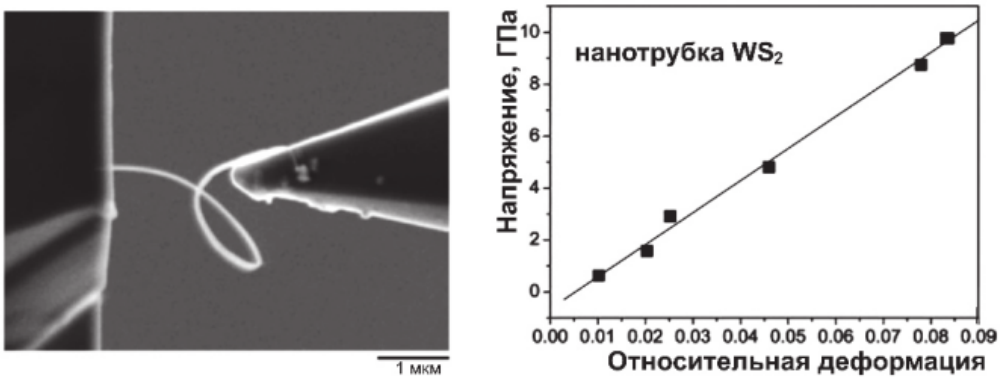
2.7.3. Механические свойства неорганических нанотрубок

Большое значение имеет исследование неорганических нанотрубок, у которых проявляется много особенностей в механических свойствах по сравнению с объемными материалами. Сегодня известно достаточно много фуллереноподобных наноструктур и нанотрубок из неорганических веществ: MoS_2, BN, VO_x, $NiCl_2$, WO_2Cl_2 и других. Эксперименты с многостенными нанотрубками WS_2 (число слоев 5–8, длина 2–5 мкм) показали, что их механические свойства сильно отличаются от свойств объемных материалов. Типичные результаты экспериментов представлены на рис. 2.27 и в табл. 2.4. Предельная прочность на растяжения оказалась ~16 ГПа, что превосходит значения всех объемных материалов и уступает только углеродным нанотрубкам (см. табл. 2.2). Моделирование на основе метода молекулярной динамки показывает, что разрушение подобных WS_2-структур идет при очень малой концентрации дефектов.

Таблица 2.4

Механические свойства нанотрубок WS_2

Длина, мкм	Диаметр, нм	Модуль Юнга, ГПа	Прочность на растяжение, ГПа	Относительное удлинение, %
2,17	20	–	15,1	–
2,95	30	119,9	9,77	8,3
2,03	20	150,4	8,66	8,7
2,0	34	–	3,75	–
1,55	25	–	16,09	–
4,6	25	218,0	15,07	5,03
0,85	30	81,6	13,32	10,08
2,4	36	244,0	16,27	11,6
2,09	19	102,2	6,74	6,9
1,81	18	109,3	15,8	14,0



а) *б*)

Рис. 2.27. Сканирующая электронная микроскопия деформации WS_2-нанотрубки под действием осевого сжатия (*а*) и зависимость напряжения от ее относительного удлинения (*б*)

2.7.4. Механические свойства нанопроволок

Механические свойства различных нанопроволок (НП) привлекают внимание из-за многочисленных приложений и интересного физического поведения. Не имея возможности описать все многообразие механических свойств различных нанопроволок, остановимся только на некоторых примерах.

Один из методов определения упругих свойств нанопроволок состоит в использовании острия атомного силового микроскопа (АСМ) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) для определения зависимости отклонения от нагрузки (рис. 2.28).

Отклонение δ свободного конца НП зависит от загрузки P и определяется из снимков в сканирующем электронном микроскопе. Для модуля Юнга тогда получается соотношение $E = PL^3/3\delta I$, где L – длина НП, I – момент инерции. Зная такую зависимость, можно построить величину модуля Юнга. В частности, на рис. 2.30 показано СЭМ-изображение деформации TiO_2-нанопроволоки под действием острия АСМ и полученная экспериментально кривая зависимости деформации от нагрузки, позволяющая опытным путем определить значение модуля Юнга для TiO_2-нанопроволоки: $E \approx 11{,}87 \pm 0{,}923$ ГПа.

Важно заметить, что эта величина модуля Юнга существенно ниже, чем ее значение для объемных проволок TiO_2, где модуль Юнга составляет $E \approx 280$ ГПа. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с наличием большого числа дефектов (вакансий) в нанопроволоке (которая, как показали исследования, имеет нанокристаллическую структуру, т.е. имеет развитую систему наномасштабных границ раздела) по сравнению с объемным материалом вследствие особенностей синтеза.

Нанопроволоки GaN показывают несколько иное поведение. Например, сравнение этих НП шестиугольного и кругового сечения разных диаметров (от 57 до 135 нм), проведенное методом, схематично изображенном на рис. 2.29 (нанопроволоку кладут на решетку кремния, а затем на нее действует игла кантилевера), показало, что с ростом диаметра НП упругий модуль падает, в то время как жесткость НП увеличивается.

Нанопроволока диаметром 57 нм имеет самую низкую жесткость с упругой константой $\alpha \approx 0{,}98$ Н/нм и самым высоким значением модуля упругости $E \approx 400{,}1 \pm 14{,}9$ ГПа (рис. 2.31).

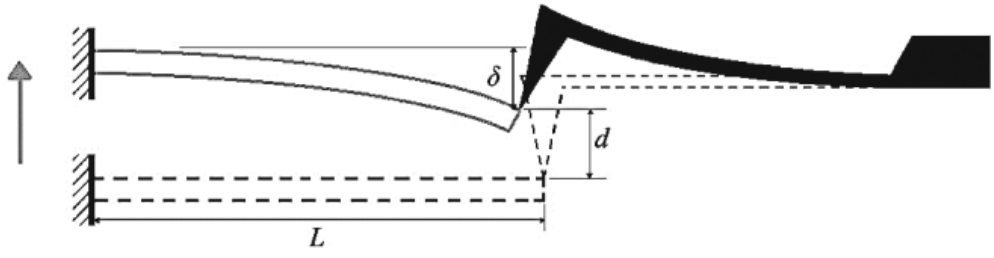
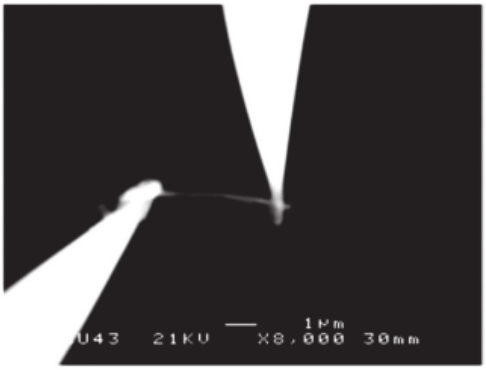
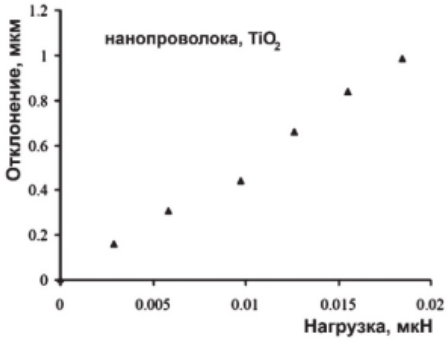


Рис. 2.28. Схема изгиба нанопроволок с использованием острия атомного силового микроскопа

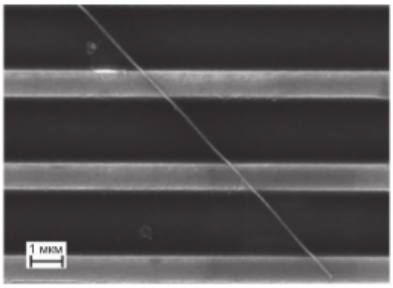


а)

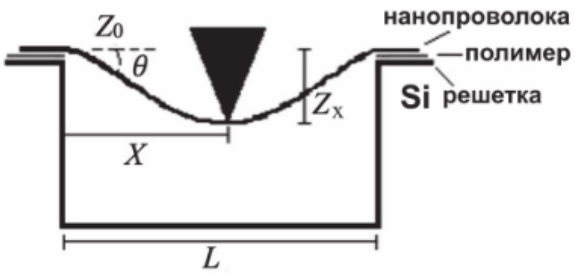


б)

Рис. 2.29. Деформация нанопроволоки TiO_2 (*а*) и зависимость отклонения от нагрузки (*б*)



а)



б)

Рис. 2.30. Кремниевая решетка с лежащей на ней нанопроволокой GaN (диаметр 57 нм) (*а*) и схема измерений деформации НП (*б*)

Модули упругости нанопроволок бóльшего диаметра (89÷110 нм) дали величину $E \approx (218{,}1 \div 316{,}9)$ГПа, что близко к значениям для объемных монокристаллических проволок GaN ($E \approx 295$ ГПа). Отметим также, что для НП треугольного

сечения (с эквивалентным диаметром 36÷184 нм) получены значения $E \approx (227 \div 305)$ГПа. Такое поведение модулей упругости близко к их поведению для нанопроволок ZnO, SiC, TiO_2. В частности, для НП ZnO имеет место сильное возрастание модуля упругости с уменьшением диаметра (для диаметров <120 нм), а значение модуля упругости значительно выше, чем для НП большого диаметра или объемных материалов.

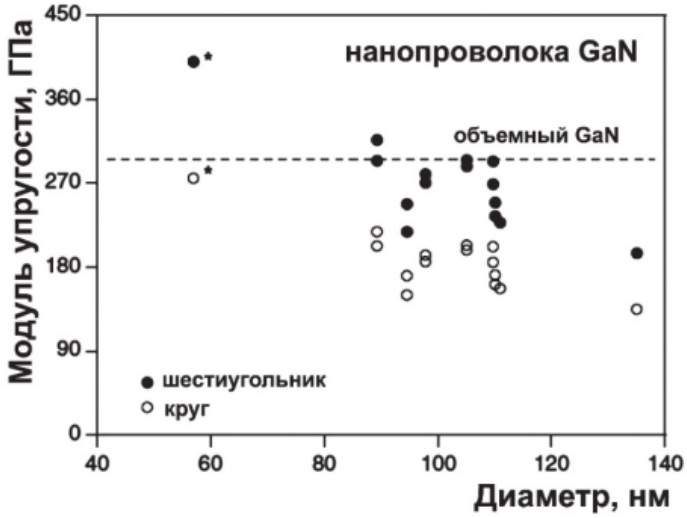
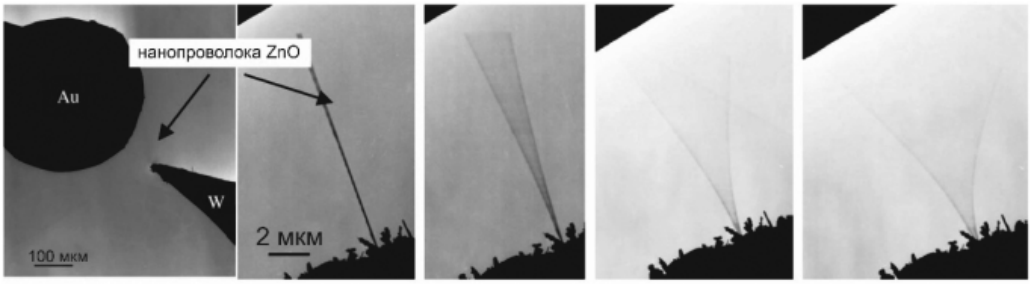


Рис. 2.31. Зависимость модуля упругости нанопроволок GaN от их диаметра (при разных геометриях поперечного сечения)

При определении модулей упругости также имеет значение длина НП. Например, для НП $TaSi_2$, легированных Ni, при длине $L \approx 0{,}224$ мкм модуль упругости $E \approx 343$ ГПа, при $L \approx 0{,}145$ мкм – $E \approx 312$ ГПа, при $L \approx 0{,}310$ мкм модуль упругости $E \approx 485$ ГПа, т.е. с увеличением длины модуль Юнга растет.

Ряд важных экспериментальных данных по механическим свойствам НП получили, исследуя их колебания и резонансы. Классическая теория упругости для проволок (струн) дает следующее соотношения для вычисления частоты колебаний: $\omega_n = (\beta_n^2 D / 8\pi L^2)\sqrt{\tilde{E}/\rho}$, где β_n – постоянная для n-й гармоники, $\beta_1 = 1{,}875$, $\beta_2 = 4{,}694,\ldots$), $\tilde{E}$ – модуль упругости на изгиб ($\tilde{E} \approx E$), D, L – диаметр и длина нанопроволоки, ρ – плотность материала. Если основные частоты колебаний и резонансные частоты получены в эксперименте, то модуль на изгиб можно определить из соотношения $\tilde{E} = \rho(8\pi L^2 \omega_n L^2 / \beta_n^2 D)$. Типичная схема исследования механических колебаний и механические колебания различных частот и резонансы НП ZnO представлены на рис. 2.32.



а) *б*)

Рис. 2.32. Картина эксперимента (*а*); механические колебания различных частот и резонансы ZnO-нанопроволок (*б*)

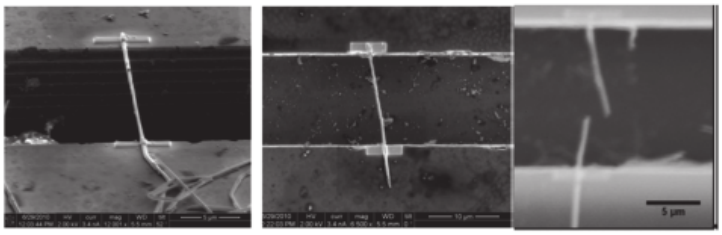
Колебания создавались электромеханическим путем подачей переменной разности потенциалов на электроды. НП ZnO прикреплялась к острию из W, а вторым электродом был микрошарик (диаметр 0,4 мм). Колебания снимались скоростной видеокамерой. Полученные данные для различных ZnO-нанопроволок приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Механические свойства ZnO-нанопроволок

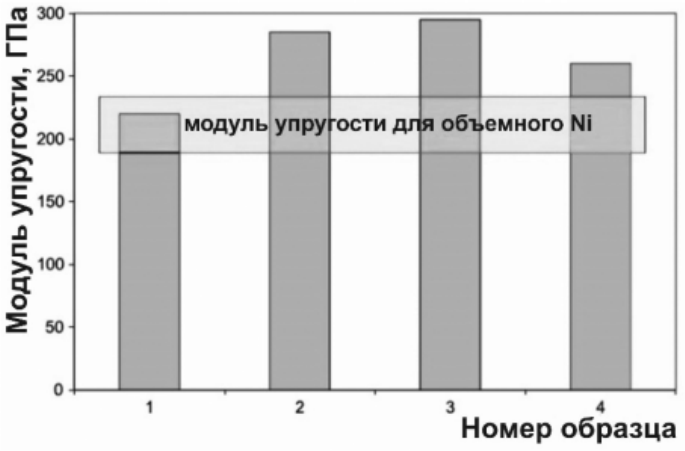
Длина, мкм	Диаметр, нм	Основная частота, кГц	Модуль на изгиб, ГПа
11,40	77	269	59,7
10,40	110	452	57,2
8,53	79	533	69,8
4,77	43	776	48,9
6,27	51	560	54,0

Поскольку в качестве функциональных материалов часто используются различные металлы, интересно понять, каковы размерные механические эффекты в металлических НП. Изучение металлических Ni-нанопроволок (рис. 2.32) показало следующее. Для Ni-нанопроволок диаметром ~ 250 нм модуль Юнга имеет величину $E \approx 262 \pm 29$ ГПа, в то время как для объемного Ni – $E \approx (190 \div 236)$ ГПа, т.е. модуль Юнга нанопроволок (эти данные подтверждаются и для диаметров ~100 нм) практически не отличается от его величины для объемных материалов. Вместе с тем предел текучести Ni-нанопроволок (диаметром ~250 нм) (рис. 2.33) $\sigma_T \approx 3{,}88 \pm 0{,}9$ ГПа, а для объемного материала $\sigma_T \approx (278 \div 930)$ МПа. Таким образом, Ni-нанопроволоки имеют предел текучести, сильно превышающий величину для объемных материалов. Этот эффект имеет место и для предела прочности и предела упругости других металлических нанопроволок (Cu, Ag, Au).

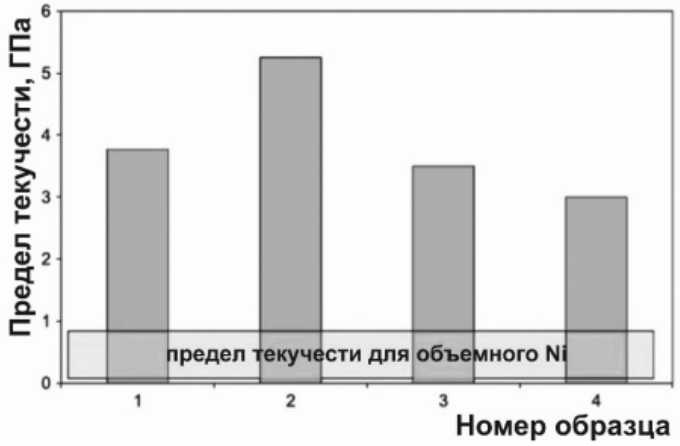


а) *б*) *в*)

Рис. 2.33. Нанопроволоки Ni для проведения исследований механических свойств (*а*,*б*); предельные напряжения вплоть до разрушения (*в*)



а)



б)

Рис. 2.34. Модуль упругости(*а*) и предел текучести для различных образцов Ni-нанопроволок диаметром ~ 250 нм (*б*)

Особый интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения представляют полупроводниковые нанопроволоки из Si, Ge и др. Измерения их механических свойств проводились различными способами, один из которых представлен на рис. 2.35,*а*. Лазерный пучок измеряет перемещение кантилевера, что позволяет вычислить модуль Юнга.

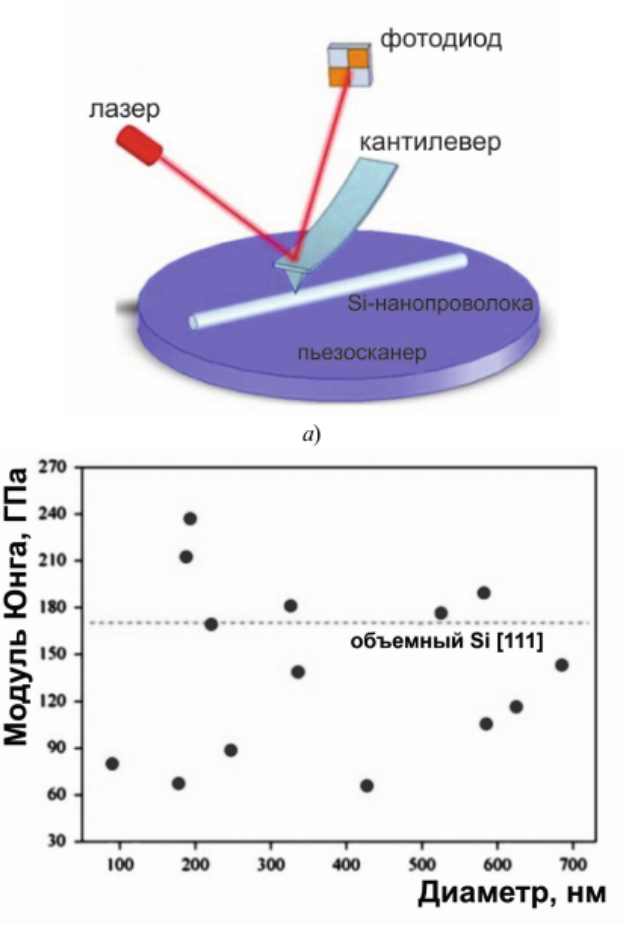


Рис. 2.35. Схема АСМ для измерения механических свойств Si-нанопроволок (*а*) и зависимость модуля Юнга от диаметра Si-нанопроволок (*б*)

Измерения модуля Юнга для различного диаметра (от 80 до 600 нм) нанопроволок из Si показаны на рис. 2.35,*б*. Из приведенных данных следует, что разброс значений модуля Юнга велик. Заметим, что модули Юнга для объемных кристаллов Si и Ge соответственно равны $E_{Si} \approx (135 \div 190)$ ГПа, $E_{Ge} \approx (103 \div 150)$ ГПа. Пока окончательно объяснить эти эффекты не представляется возможным. Во-

первых, мало измерений для очень тонких нанопроволок с диаметром $d << 100$ нм, во-вторых, трудно сказать, в каком состоянии находится поверхность Si-НП – в кристаллическом или аморфном, в-третьих, наблюдается скачок величины модуля Юнга близи размеров НП ~200 нм, что пока трудно объяснить имеющимися представлениями. Наконец укажем, что для диаметров ~80 нм наблюдается падение модуля Юнга, весьма заметное по сравнению с объемным образцом.

Помимо АСМ-метода для Si-НП можно изучить резонансные электромеханические колебания (рис. 2.36), причем для выбора резонансных частот можно использовать прикрепленные к вершине НП наночастицы, например, золота

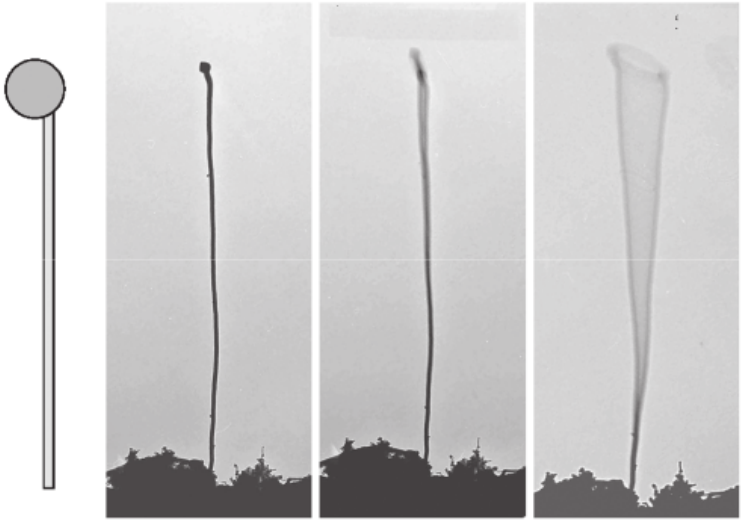


Рис. 2.36. Si-нанопроволока с наночастицей Au на вершине и ее резонансные колебания

Еще одним примером механических характеристик полупроводниковых НП является InAs, модуль Юнга которого представлен на рис. 2.37 (измерения проводились как методом электромеханического резонанса, так и методом изгиба).

Видно, что для измеренных диаметров НП (в диапазоне 36–40 нм, 56 нм и 84 нм) имеет место значительное увеличение модуля Юнга (для d = 36 нм – относительный модуль Юнга, отнесенный к его величине для объемного материала, есть $E / E_0 \approx 2 \div 3$, для d = 56 нм – $E / E_0 \approx 1{,}5$).

Интересно также сравнить свойства, например, объемного алмаза, с алмазными нанопроволоками, которые пока экспериментально не получены, но их свойства ожидаются очень необычными. Проведенные теоретические исследования свойств таких НП дали результаты, показанные на рис. 2.38 и 2.39 (для алмазных нанопроволок с площадью поперечного сечения 4,58 нм^2). Из данных рис. 2.38 видно, что с ростом температуры как модуль Юнга, так и предел текучести падают.

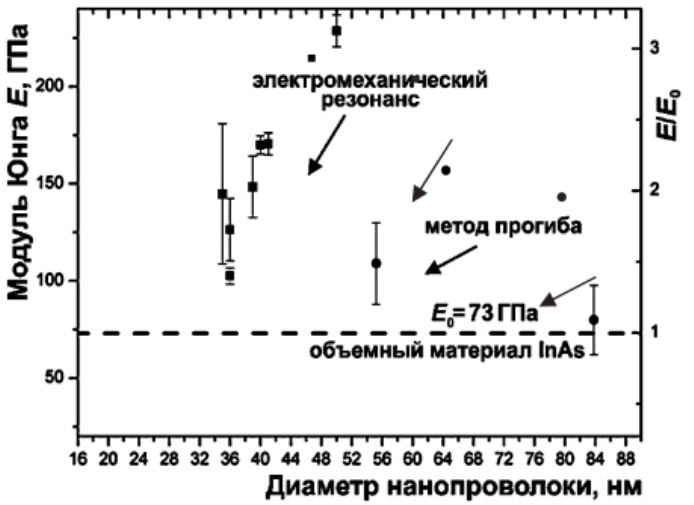
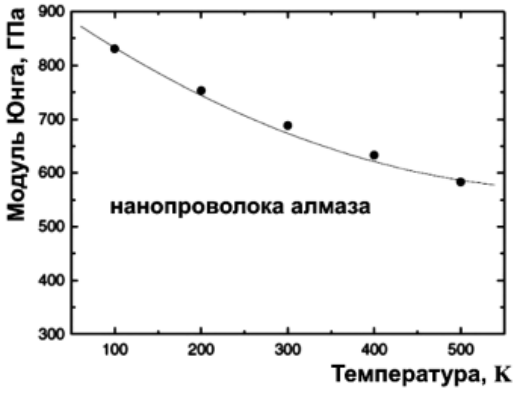
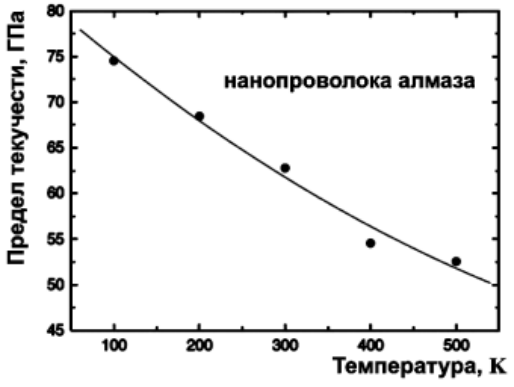


Рис. 2.37. Зависимости модуля Юнга от диаметра нанопроволок InAs, полученные методом электромеханического резонанса и методом изгиба



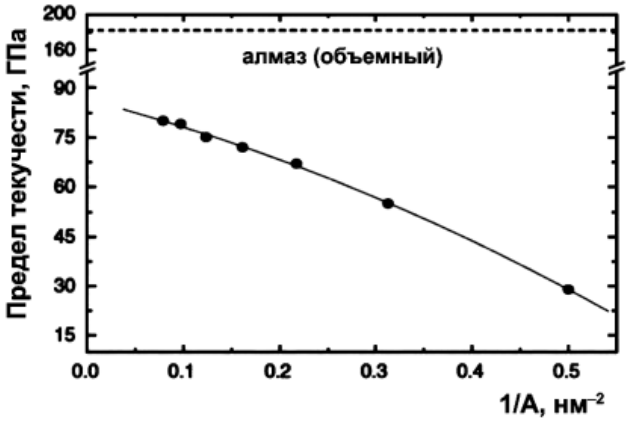
а)



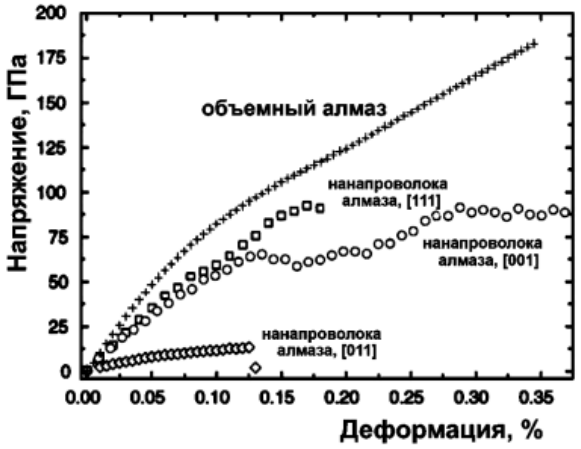
б)

Рис. 2.38. Зависимости модуля Юнга (*а*) и предела текучести для алмазных Нанопроволок (*б*) как функция температуры

На рисунке 2.39 показано, что пределы текучести как обратные функции площади поперечного сечения возрастают.



а)



б)

Рис. 2.39. Зависимости пределов текучести алмазных нанопроволок от обратной площади поперечного сечения (*а*) и от деформации при различных кристаллических ориентациях (*б*)

Зависимости напряжения от относительных деформаций для различных кристаллических направлений (при температуре $T = 300$ К) показаны на рис. 2.39 (*б*). Видно, что кривые ведут себя иначе, чем в объемном алмазе.

Из обобщенного гарфика поведения предела текучести сверхчистого золота на разных пространственных масштабах (рис. 2.40) видно, что предел текучести монотонно растет от объемного материала к нанопровлокам и одномерным атомным цепочкам (последние струкутры – абсолютно идеальные, не имеющие никаких дефектов). Некоторые механические свойств нанопроволок и других 1D-структур сведены в табл. 2.6.

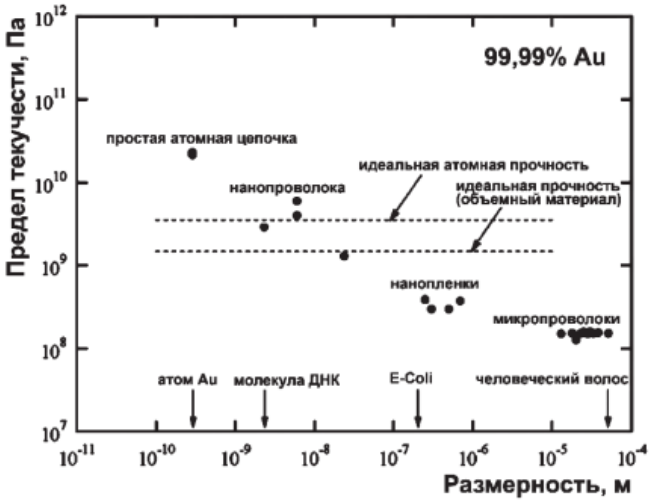


Рис. 2.40. Поведение предела текучести сверхчистого золота на различных пространственных масштабах

Таблица 2.6

Механические свойства нанопроволок и других 1D-наноструктур

Материал	Модуль упругости (Юнга)	Примечания
Ni	200 ГПа	Среднее значение
ZnO	29–230 ГПа	Зависит от диаметров и синтеза
GaN	227–305 ГПа	Зависит от диаметров и синтеза
Si	93–250 ГПа	Зависит от диаметров и синтеза
$TaSi_2$+Ni (легирование)	170–485 ГПа	Среднее значение – 302 ГПа
SiC	610–660 ГПа	Зависит от диаметров и синтеза
Углеродные нанотрубки	0,6–1,28 ТПа	Зависит от типа и синтеза

Выводы

• Механические свойства функциональных материалов зависят от многих факторов – начиная с типа входящих компонентов, морфологии, видов обработки, температурного диапазона и давления.

• Большое влияние на механические свойства материалов оказывают факторы размерности (от микро- до нано-), серьезно изменяя многие типы поведения материалов под нагрузкой.

• Характер разрушения различных материалов (от металлов до керамик и сложных композитов) сильно различается, зависит от однородности и анизотропности материала, включений других фаз, поликристалличности, поведения границ раздела, наличия примесей, вакансий, простых и сложных дислокаций и многих других особенностей материалов и т.п.

• Важным фактором при пластичности и пластическом разрушении является влияние температуры.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Многие функциональные энергетические материалы должны иметь определенные электромагнитные (ЭМ) свойства, т.е. проявлять определенный отклик на внешнее электромагнитное поле. Если иметь в виду, что функциональные материалы важны для таких научных и технологических направлений, как оптоэлектроника, фотоника, телекоммуникации и т.д., то электромагнитные свойства материалов чрезвычайно важны для различных современных и перспективных технологий.

Не имея возможности сколь-нибудь полно описать электромагнитные свойства материалов, ниже приводим только основные параметры и процессы, которые определяют взаимодействие материалов с электромагнитным полем (более подробно можно ознакомиться с классическими и новыми направлениями электромагнитных свойств функциональных материалов в литературе [61, 67, 72]).

На рисунке 3.1 представлены основные электромагнитные свойства функциональных энергетических материалов для различных приложений.

Ниже приведены основные представления и соотношения для описания процессов взаимодействия электромагнитного поля с веществом в феноменологическом приближении.

Рис. 3.1. Общая схема электромагнитных свойств функциональных энергетических материалов

3.1. Система уравнений Максвелла–Лоренца для ЭМ поля и вещества

Система уравнений Максвелла–Лоренца для ЭМ поля и вещества установлена Максвеллом в 1873 г. для более общего случая электромагнитных полей в материальных средах и Лоренцем в 1895 г. – для системы зарядов, движущихся в вакууме. Уравнения Максвелла–Лоренца не вытекают из каких-либо более общих теоретических положений, но являются обобщенной записью наблюдавшихся на опыте фактов.

В системе СИ:	В системе единиц Гаусса:
$\mathrm{rot}\vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{j}$	$\mathrm{rot}\vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}$
$\mathrm{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	$\mathrm{rot}\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$
$\mathrm{div}\vec{D} = 4\pi\rho$	$\mathrm{div}\vec{D} = \rho$
$\mathrm{div}\vec{B} = 0$	$\mathrm{div}\vec{B} = 0$

(3.1)

где $\vec{E}$, $\vec{H}$ – векторы напряженностей электрического и магнитного полей; $\vec{D}$, $\vec{B}$ – векторы электрической и магнитной индукций, ρ – плотность электрического заряда, $\vec{j}$ – вектор плотности электрического тока. Далее все соотношения будут записываться в системе СИ.

3.2. Модели сплошной среды и ЭМ поля

Физическая картина взаимодействия ЭМ поля с веществом в приближении сплошной среды следующая:

- ЭМ поле взаимодействует с электронами в атомах (молекулах), отдает им свою энергию (ЭМ поле поглощается); однако колеблющиеся электроны сами становятся источниками вторичных ЭМ волн – суммарное поле в веществе формируется в результате сложения (интерференции) падающего излучения и вторичного;
- число атомов в веществе очень велико – практически не проявляется при этом его дискретная структура, поэтому вещество можно считать сплошной средой;
- последнее обстоятельство позволяет ввести такие понятия, как поляризация (дипольный момент единицы объема), электрическая и магнитная индукции – свойства непрерывной среды, непрерывной модели вещества);
- теория взаимодействия ЭМ поля и вещества строится на основе уравнений Максвелла для ЭМ поля и материальных уравнений вещества.

3.2.1. Материальные уравнения

Система СИ: Система единиц Гаусса:

$$\begin{aligned} &\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} && \vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad \vec{P} = \vec{P}(\vec{E}) \\ &\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} && \vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad \vec{M} = \vec{M}(\vec{H}) \\ &\vec{j} = \vec{j}(\vec{E}) && \vec{j} = \vec{j}(\vec{E}) \end{aligned} \qquad (3.2)$$

где $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг,

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $\mu_0 \approx 1,257 \cdot 10^{-6}$ Гн/м .

Эти уравнения описывают отклик вещества (среды) на ЭМ поле – возникновение электрического дипольного момента единицы объема – поляризации среды и магнитного момента единицы объема – намагниченности среды, а также тока проводимости: $\vec{P}, \vec{M}, \vec{j}$.

Далее будет использоваться система единиц СИ. Однако перевод в гауссову систему единиц можно проделать без особых проблем.

При взаимодействии среды с ЭМ полем происходит изменение свойств материальной среды, как показано на рис. 3.2. Например, до взаимодействия могло быть $\vec{P}_0 = 0, \vec{M}_0 = 0, \vec{j}_0 = 0$ после взаимодействия $\vec{P}_1 \neq 0, \vec{M}_1 \neq 0, \vec{j}_1 \neq 0$.

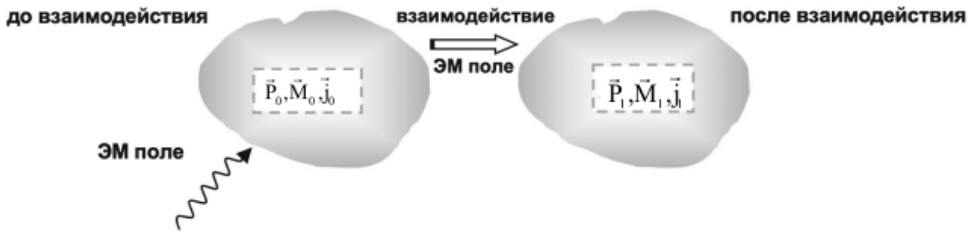


Рис. 3.2. Схема взаимодействия ЭМ поля с веществом

Соотношения связи между основными величинами:

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \end{aligned} \qquad (3.3)$$

где $\vec{P}, \vec{M}$ – векторы электрической поляризации и намагниченности. Применим ко второму уравнению Максвелла оператор rot, тогда

$$\mathrm{rot}(\mathrm{rot}\vec{E}) = \mathrm{rot}(\mathrm{div}\vec{E}) - \Delta\vec{E}. \qquad (3.4)$$

Откуда

$$\Delta\vec{\mathrm{E}} - \mu_0 \frac{\partial}{\partial t}\left(\vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{\mathrm{E}}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{\mathrm{P}}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(\nabla \times \vec{\mathrm{M}}\right) + \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathrm{E}}),$$

$$\left(\Delta - \frac{1}{c_0^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2} \right)\vec{\mathrm{E}} = \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} + \frac{\partial^2 \vec{\mathrm{P}}}{\partial t^2} \right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(\nabla \times \vec{\mathrm{M}}\right) + \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathrm{E}}), \tag{3.5}$$

где $c_0 = \sqrt{1/\varepsilon_0\mu_0}$ – скорость света в вакууме.

3.2.2. Вектор Пойнтинга, плотность энергии и интенсивность ЭМ поля

Введем по определению следующие величины:

Величина	**Соотношение**
Плотность электромагнитной энергии	$W_E = \frac{1}{2}\vec{\mathrm{E}} \cdot \vec{\mathrm{D}} = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon_r \vec{\mathrm{E}}^2$
	$W_M = \frac{1}{2}\vec{\mathrm{H}} \cdot \vec{\mathrm{B}} = \frac{1}{2}\mu_0\mu_r \vec{\mathrm{H}}^2$
	$W = W_E + W_M$
Вектор Пойнтинга	$\vec{\mathrm{S}} = \vec{\mathrm{E}} \times \vec{\mathrm{H}}$
Теорема Пойнтинга	$\frac{\partial W}{\partial t} + \mathrm{div}\vec{\mathrm{S}} + \vec{\mathrm{j}} \cdot \vec{\mathrm{E}} = 0$
Интенсивность	$I = \left\|\vec{\mathrm{S}}\right\| = cW$

Если можно записать электрическую поляризацию и намагниченность в форме пропорциональности полям

$$\vec{\mathrm{P}} = \chi_e \vec{\mathrm{E}}, \vec{\mathrm{M}} = \chi_m \vec{\mathrm{H}}, \tag{3.6}$$

где χ_e, χ_m – соответственно электрическая и магнитная восприимчивости, тогда получаем

$$\vec{\mathrm{D}} = \varepsilon\vec{\mathrm{E}}, \vec{\mathrm{B}} = \mu\vec{\mathrm{H}}, \ \vec{\mathrm{j}} = \sigma\vec{\mathrm{E}}, \tag{3.7}$$

где диэлектрическая и магнитная проницаемости связаны с соответствующими восприимчивостями соотношениями:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi_e, \mu = 1 + 4\pi\chi_m. \tag{3.8}$$

Записанные соотношения предполагают, что нами сделаны определенные предположения о свойствах вещества:

• ***безынерционность*** (поляризация и намагниченность точно повторяют, в тот же момент времени, поведение электрического и магнитного полей – нет запаздывания!);

• ***локальность*** (значения полей поляризации и намагниченности в некоторой точке определяются значением полей в той же точке);

• **линейность** (уравнения связей между полями линейны);

• ***изотропности*** (восприимчивости описываются скалярными величинами).

Характеристики электромагнитных волн представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Характерные диапазоны ЭМ волн

Энергия (1 эВ=1.6x10^{-19} Дж)	**Частота (1 ТГц = 10^{12} Гц)**	**Длина волны (1 нм= 10^{-9} м)**	**Тип ЭМ волн**
4,1–1240 мкэВ	1–300 ГГц	30 см – 1мм	Микроволны (СВЧ)
1,24–41 мэВ	0.3–10 ТГц	1 мм – 30 мкм	Терагерцовые волны
41–124 мэВ	10–30 ТГц	30–10 мкм	Далекие инфракрасные волны
124–775 мэВ	30–188 ТГц	10–1.6 мкм	Средние инфракрасные волны
0,775–1,77 эВ	188–430 ТГц	1600–700 нм	Ближние инфракрасные волны
1,77–3,1 эВ	430–750 ТГц	700–400 нм	Видимые волны
3,1–124 эВ	750 ТГц–30 ПГц	400–10 нм	Ультрафиолетовые волны

3.2.3. Плоская монохроматическая ЭМ волна в линейной однородной изотропной среде

Пусть в линейной среде распространяется плоская монохроматическая ЭМ волна (поскольку действует принцип суперпозиции, до достаточно рассмотреть такую волну)

$$\vec{\mathrm{E}} = \mathrm{Re}\left\{\vec{\mathrm{E}}_0 \exp\left[-i(\vec{\mathrm{k}}\vec{\mathrm{r}} - \omega t)\right]\right\} = \\ = \frac{1}{2}\vec{E}_0 \exp\left[-i(\vec{\mathrm{k}}\vec{\mathrm{r}} - \omega t)\right] + KC. \qquad (3.9)$$

Аналогично

$$\vec{H} = \mathrm{Re}\left\{\vec{H}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right]\right\} = \frac{1}{2}\vec{H}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right] + KC,$$

$$\vec{D} = \mathrm{Re}\left\{\vec{D}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right]\right\} = \frac{1}{2}\vec{D}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right] + KC, \qquad (3.10)$$

$$\vec{P} = \mathrm{Re}\left\{\vec{P}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right]\right\} = \frac{1}{2}\vec{P}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right] + KC.$$

$$\left[\vec{k}, \vec{E}_0\right] = (\omega / c)\vec{H}_0, \left[\vec{k}, \vec{D}_0\right] = 0,$$
$$\left[\vec{k}, \vec{H}_0\right] = -(\omega / c)\vec{D}_0, \left[\vec{k}, \vec{H}_0\right] = 0. \qquad (3.11)$$

3.3. Комплексная диэлектрическая проницаемость, линейная восприимчивость и комплексный показатель преломления

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega), \qquad (3.12)$$

$$\vec{P}(\omega) = \chi_e(\omega)\vec{E}(\omega) = \chi(\omega)\vec{E}(\omega), \qquad (3.13)$$

где $\varepsilon(\omega)$, $\chi(\omega)$ – скалярные величины, которые могут зависеть от частоты ЭМ волн. Величина $\varepsilon(\omega)$ есть *комплексная диэлектрическая проницаемость* (иногда ее также называют диэлектрической постоянной или диэлектрической функцией), а величина $\chi(\omega)$ – *линейная восприимчивость среды.* Используя написанные выше соотношения, нетрудно получить уравнение

$$-k^2\vec{E}_0 + (\omega^2 / c^2)\varepsilon(\omega)\vec{E}_0 = 0. \qquad (3.14)$$

Откуда

$$k^2 = (\omega^2 / c^2)\varepsilon(\omega). \qquad (3.15)$$

Или

$$k = (\omega / c)n(\omega),\ n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}, \qquad (3.16)$$

где величина $n(\omega)$ – комплексный показатель преломления среды.

Уравнение, связывающее между собой частоту и волновое число ЭМ волны, называется дисперсионным уравнением

$$k = (\omega / c)n(\omega). \qquad (3.17)$$

Если ε=n=1, то имеет место отсутствие среды и получаем ситуацию вакуума $k = \omega / c$. Фазовая скорость ЭМ волны есть $v_ф = \omega / k = cn(\omega) = 1/\sqrt{\varepsilon\mu}$. В веществе имеют место соотношения $c \Rightarrow c / n(\omega)$, $\lambda \Rightarrow \lambda_0 / n(\omega)$, $k \Rightarrow k_0 / n(\omega)$.

Коэффициент (показатель) преломления (индекс рефракции) ЭМ волны в материалах (в веществе) – важнейшая характеристика электромагнитных свойств материалов. Фазовая скорость, как записано ранее, есть $v_ф = c / n = \omega / nk = \lambda\omega / 2\pi n$. Показатель преломления (*англ.* index of refraction) в этом случае можно записать

$$n(\omega) = c / v_ф, \tag{3.18}$$

$v_ф = 1/\sqrt{\mu_0\varepsilon_0} = c \equiv c_0 \approx 300000$ км/ сек – скорость света в вакууме. Показатели преломления некоторых веществ показаны в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Показатели преломления некоторых веществ (при $5 \cdot 10^{14}$ Гц)

Вещество/среда	***n***
Вакуум	1
Воздух	1,000277
Вода	1,3330
Лед	1,31
Алмаз	2,419
Кремний	3,96

3.4. Микроскопическое описание диэлектрической константы и модель Лоренца

Существуют различные модели для описания показателя преломления вещества. Ниже рассмотрена одна из простейших и адекватных – модель Лоренца (рис. 3.3).

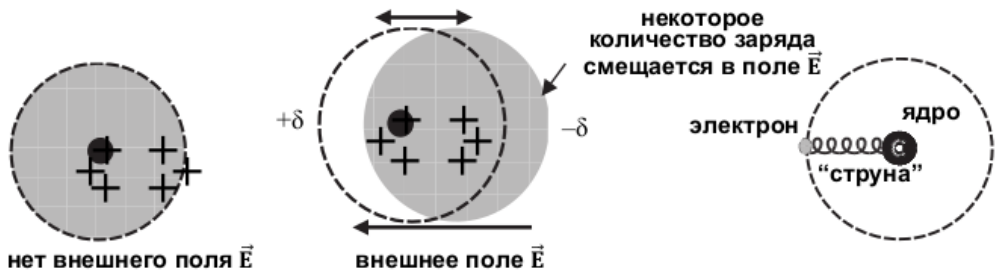


Рис. 3.3. Схема модели Лоренца

Плотность диполей есть $\vec{P} = N\delta\vec{r}$. Электрическое поле поляризует молекулы (атомы); в этом случае получаем $\vec{P} = \varepsilon_0\chi_0\vec{E}$. Уравнение движения электрона в атоме (молекуле) (для одномерного случая)

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\alpha x \Rightarrow \frac{d^2x}{dt^2} = -(\alpha / m)x = -\omega_0^2 x\,; \quad \omega_0^2 = \alpha / m. \qquad (3.19)$$

Решение уравнения движения электрона в атоме (молекуле)

$$x(t) = A\sin(\omega_0 t) + B\cos(\omega_0 t). \qquad (3.20)$$

Можно записать, усложняя модель (схема возбуждения осциллятора, рис. 3.4)

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\omega_0^2 x + eE_x - m\gamma\frac{dx}{dt} \qquad (3.21)$$

масса электрона — возвращающая сила (связь электрона и ядра) — сила со стороны электрического поля на заряд — затухание

Решение с помощью комплексных переменных:

$$E_x(t) = \mathrm{Re}\left\{E_{x0}\exp(i\omega t)\right\}; \qquad x(t) = \mathrm{Re}\left\{x_0\exp(i\omega t)\right\}. \qquad (3.22)$$

Подставляя в исходное уравнение, получим:

$$-\omega^2 x + i\omega\gamma x + \omega_0^2 x = (e / m)E_x. \qquad (3.23)$$

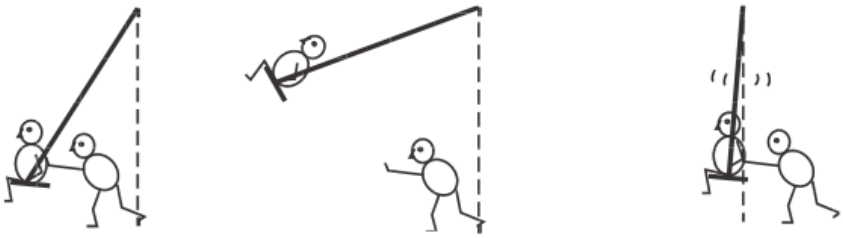
Отсюда находим решение в виде

$$x = \left(\frac{e}{m}\right)\frac{1}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma\right]}E_x. \qquad (3.24)$$

Поскольку $\vec{P} = eN\delta\vec{r}$, то получаем

$$\vec{P}(\omega) = \left(\frac{e^2N_e}{m}\right)\frac{1}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma\right]}\vec{E}. \qquad (3.25)$$

Из этого соотношения видно, что имеет место резонанс при условии (слабое затухание, $\gamma \Rightarrow 0$) $\omega_0 \approx \omega$.



Низкие частоты
Средние амплитуды
Перемещение x в фазе с полем E_x

Резонанс
Большие амплитуды
Перемещение x на 90° от фазы поля E_x

Высокие частоты
Малая амплитуда
Перемещение x в противофазе с полем E_x

Рис. 3.4. Схема возбуждения осциллятора

Рассмотрим теперь динамику поляризации. Поскольку заряд перемещается, x – есть направление поляризации P, то для линейной поляризации в направлении x имеем

$$\begin{aligned} \vec{\mathrm{D}} &= \varepsilon_0 \vec{\mathrm{E}} + \vec{\mathrm{P}}, \\ P_x &= eNx. \end{aligned} \tag{3.26}$$

Подставляя эти соотношения в уравнение движения заряда для поляризации получаем уравнение

$$\frac{\mathrm{d}^2 P_x(t)}{\mathrm{d}t^2} + \gamma \frac{\mathrm{d}P_x(t)}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 P_x(t) = \frac{e^2 N}{m} E_x(t) \equiv \varepsilon_0 \omega_p^2 E_x(t), \tag{3.27}$$

где N_e – концентрация электронов, $\omega_p^2 = (\mathrm{e}^2 N_e / \varepsilon_0 m)$ – так называемая **плазменная (ленгмюровская) частота**. Если поляризация задается функцией комплексного вида $P_x(t) = \mathrm{Re}\left\{P_{x0} \exp(i\omega t)\right\}$, то имеет место связь поляризации с напряженностью поля

$$P_x = \chi(\omega)\mathrm{E}_x = \frac{\varepsilon_0 \omega_p^2}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma\right]} \mathrm{E}_x. \tag{3.28}$$

Определим теперь диэлектрическую постоянную (показатель преломления) из модели Лоренца

$$\varepsilon(\omega) = \left[1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma}\right]. \tag{3.29}$$

Видно, что в общем случае диэлектрическая постоянная – комплексная величина:

$$\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i, \tag{3.30}$$

где ε_r, ε_i – соответственно называют ***действительной*** и ***мнимой*** частями диэлектрической постоянной.

3.5. Реальная и мнимая части диэлектрической постоянной

Общее выражение для диэлектрической постоянной (показателя преломления) имеет вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= 1 + \frac{\omega_p^2}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right) + i\omega\gamma} = 1 + \frac{\omega_p^2 \left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2} - \\ &- i\frac{\omega_p^2 \omega\gamma}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2} = \varepsilon_r - i\varepsilon_i \\ \varepsilon_r &= 1 + \frac{\omega_p^2 \left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2}, \\ \varepsilon_i &= \frac{\omega_p^2 \omega\gamma}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2} \end{aligned} \tag{3.31}$$

Примерный вид ε(ω) для воды представлен на рис. 3.5. Электромагнитные (иногда говорят, оптические) свойства вещества (среды) можно охарактеризовать комплексным показателем преломления.

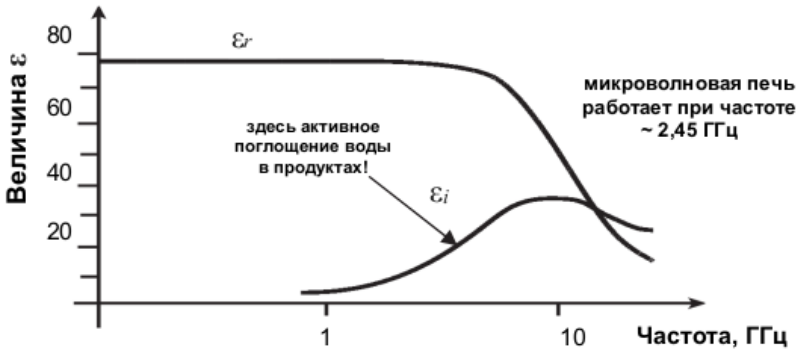


Рис. 3.5. Диэлектрическая проницаемость как функция частоты (для воды)

Комплексный показатель преломления (комплексный индекс рефракции – Complex Refractive Index) – важнейший параметр взаимодействия ЭМ поля и вещества – $n = n' - in''$. Здесь n', n'' – соответственно действительная и мнимая части показателя преломления (рис. 3.6).

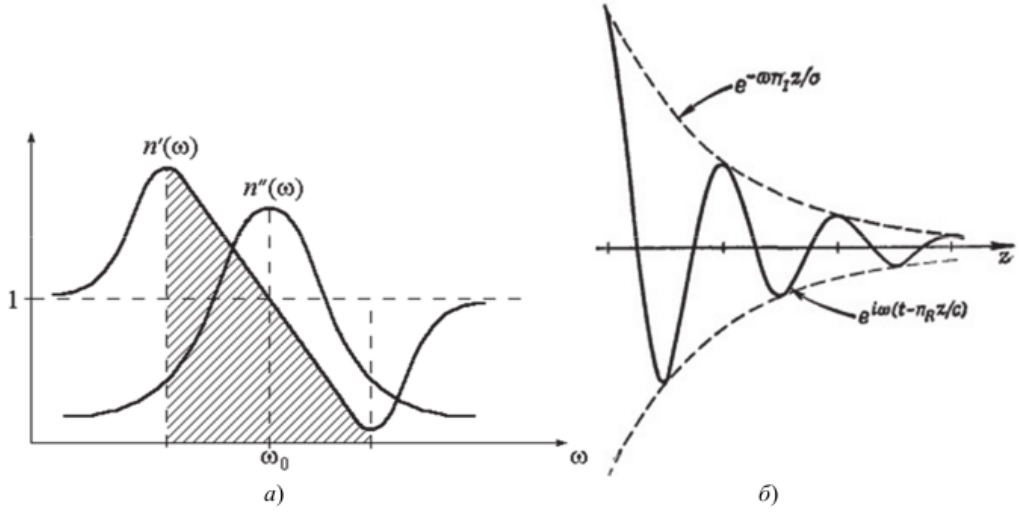


Рис. 3.6. Действительная и мнимая части показателя преломления как функции частоты (*а*) и вид затухающей ЭМ волны (*б*)

Используя соотношение $k = (\omega / c)n(\omega)$, получим комплексное волновое число $k = k' - ik''$, где $k' = \omega n' / c$, $k'' = \omega n'' / c$.

Поскольку

$$\vec{E} = \mathrm{Re}\left\{\vec{E}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right]\right\} = \frac{1}{2}\vec{E}_0 \exp\left[-i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)\right] + KC, \tag{3.32}$$

имеем

$$\vec{E} = \frac{1}{2}\left\{\vec{E}_0 \exp\left[-i(\vec{k}'\vec{r} - \omega t)\right]\exp\left[-i(\vec{k}''\vec{r})\right]\right\} + KC \tag{3.33}$$

или для одномерной волны

$$E_z = \frac{1}{2}\left\{\vec{E}_0 \exp\left[-i(\vec{k}'z - \omega t)\right]\exp\left[-i(\vec{k}''z)\right]\right\} + KC. \tag{3.34}$$

Общий вид затухающей ЭМ волны показан на рис. 3.6, (*б*).

Пусть в среде число осцилляторов мало, т.е. N – мало. Тогда $\varepsilon_r \approx 1 + N\alpha / \varepsilon_0$. В этом случае $\varepsilon(\omega) \approx 1 + \mu$, $|\mu| << 1$, следовательно

$$n = \sqrt{\varepsilon} \approx 1 + \mu / 2 \tag{3.35}$$

Откуда получаем

$$n'(\omega) \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right)\frac{\omega_p^2\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2}, \tag{3.36}$$

$$\alpha(\omega) = -2(\omega / c)\,\mathrm{Im}\sqrt{\varepsilon(\omega)} = \frac{\omega_p^2\omega^2(\gamma / c)}{\left(\omega_0^2 - \omega^2\right)^2 + \omega^2\gamma^2}. \tag{3.37}$$

Рассмотрим область вблизи резонанса, когда $|\omega - \omega_0| << \omega_0$, тогда

$$\omega_0^2 - \omega^2 \approx 2\omega_0(\omega_0 - \omega). \tag{3.38}$$

Соответственно:

$$\omega^2 \approx 2\omega_0(\omega - \omega_0) + \omega_0^2 = 2\omega_0\omega - 2\omega_0^2 + \omega_0^2 = = 2\omega_0\omega - \omega_0^2 = \omega_0(2\omega - \omega_0). \tag{3.39}$$

Качественный вид $\delta(\omega)$ и $n'(\omega)$, а также значения показателя преломления для некоторых веществ показаны на рис. 3.7 [64].

Из соотношений (3.36) и (3.37) следует, что

$$n'(\omega) \approx 1 + \left(\frac{1}{2}\right)\frac{(\omega_p^2 / \omega_0^2)(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}, \qquad \alpha(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{c}\frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2}. \tag{3.40}$$

Среда	Показатель преломления
воздух	1,0002926
вода (жидкость, 20°C)	1,332986
глицерин ($C_3H_5(OH)_3$)	1,4729
бензол	1,500
органическое стекло $(C_5O_2H_8)_n$	1,51
фианит (c-ZrO_2)	2,15–2,18
кремний	4,10
алмаз	2,419
кварц	1,544
киноварь (HgS)	3,02
топаз	1,63
лед	1,31
масло оливковое	1,46
сахар	1,56
спирт этиловый	1,3614
слюда	1,56–1,6

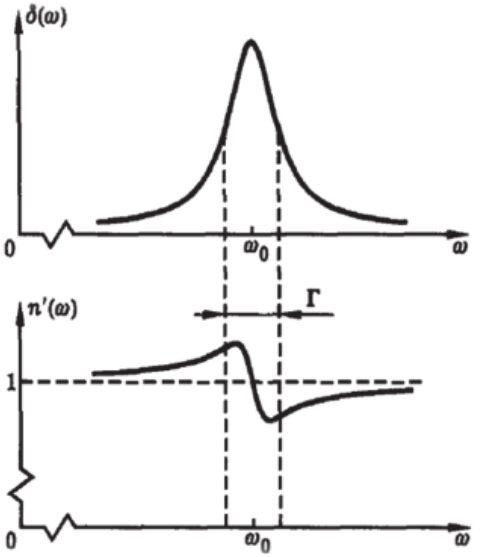


Рис. 3.7. Поведение показателя преломления как функции частоты или длины волны

Иногда используют другие записи комплексного показателя преломления. В частности, иногда записывают $\tilde{n} = n + ik$ – комплексный показатель преломления; тогда имеет место соотношение $\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + 2ink$, причем $\varepsilon_r = n^2 - k^2$, $\varepsilon_i = 2nk$. Отсюда соотношения

$$n = (1/\sqrt{2})\sqrt{\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}},$$
$$k = (1/\sqrt{2})\sqrt{-\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}}. \qquad (3.41)$$

Интересно определить диэлектрическую проницаемость плазмы в ионосфере. Плазма – ионизированный газ, состоящий из положительно заряженных молекул (ионов) и отрицательно заряженных электронов, которые могут свободно перемещаться. Плазма существует, в том числе в ионосфере (в диапазоне от 80 км до ~ 120 км над поверхностью Земли). Здесь ультрафиолетовое излучение от Солнца ионизирует молекулы воздуха, что ведет к появлению плазмы с диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon = \left[1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\gamma} \right], \tag{3.42}$$

где $\omega_p^2 = (e^2 N_e / \varepsilon_0 m)$ – плазменная (ленгмюровская) частота; N_e – концентрация электронов.

3.6. Показатель преломления плотных сред

В приближении Лоренца осцилляторы не взаимодействуют друг с другом в поле ЭМ волны. В реальности осцилляторы испытывают действие со стороны других (особенно близких соседей) осцилляторов. Если среда поляризована, то в ней существует так называемое **эффективное поле**, которое пропорционально поляризации среды, т.е.

$$\vec{\mathrm{E}}_{eff} = \vec{\mathrm{E}} + \frac{4\pi}{3}\vec{\mathrm{P}}. \tag{3.43}$$

Подставляя в модель Лоренца, получим

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + \gamma \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m}\mathrm{E}_{eff}(t). \tag{3.44}$$

Поскольку $P_x = eNx$, то

$$\frac{\mathrm{d}^2 P}{\mathrm{d}t^2} + \gamma \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2 P = \frac{\mathrm{e}^2 N}{m}\left(\mathrm{E} + \frac{4\pi}{3} P \right). \tag{3.45}$$

Откуда, подставляя решение в виде плоской монохроматической волны, имеем:

$$(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) P = \frac{\mathrm{e}^2 N}{m}\left(\mathrm{E} + \frac{4\pi}{3} P \right). \tag{3.46}$$

Отсюда диэлектрическая восприимчивость есть

$$(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)\chi(\omega) = \frac{e^2 N}{m}\left(1 + \frac{4\pi}{3}\chi(\omega) \right). \tag{3.47}$$

Следовательно, для показателя преломления получаем

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \left(\frac{4\pi \mathrm{e}^2 N}{3m} \right) \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \tag{3.48}$$

Таким образом, поскольку поле внутри среды отличается от внешнего поля, то показатель преломления, естественно, имеет другой вид. В разреженной среде, как можно показать, показатель преломления сводится к ранее полученным соотношениям. В слабо поглощающей среде, когда $|\omega - \omega_0| >> \gamma$ получаем соотношение:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \left(\frac{4\pi e^2 N}{3m} \right) \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)}. \qquad (3.49)$$

Это выражение получило название *формулы Лоренц–Лоренца* (Людвиг Лоренц, Дания и Генрих Лоренц, Голландия, 1880). Важно отметить, что показатель преломления зависит от константы связи через $\omega_0^2 = \alpha / m$ и числа электронов N [63].

3.7. Нормальная и аномальная дисперсия

Дисперсия ЭМ волн – это зависимость показателя преломления вещества от частоты ЭМ волны (в общем случае, эта зависимость не линейная и не монотонная) (рис. 3.8).

3.7.1. Нормальная дисперсия

Теория Лоренца предсказывает, что прозрачные оптические материалы должны обладать нормальной дисперсией, т.е.

$$\partial n / \partial \omega > 0 \text{ или } (\partial n / \partial \lambda) < 0. \qquad (3.50)$$

Области значения частоты ω, в которых наблюдается нормальная дисперсия света, соответствуют частотам большим собственной частоты колебаний оптического электрона (с ростом частоты ω показатель преломления n увеличивается). Нормальная дисперсия наблюдается у веществ, прозрачных для света. Например, обычное стекло прозрачно для видимого света, и в этой области частот наблюдается нормальная дисперсия света в стекле. Показатель преломления n должен расти с ростом частоты ЭМ волны. В частности, на границе среды короткие волны должны преломляться сильнее, чем длинные; это действительно так во всех прозрачных среда (воздух, вода, стекло и т.п.). На основе явления нормальной дисперсии основано «разложение» света стеклянной призмой монохроматоров.

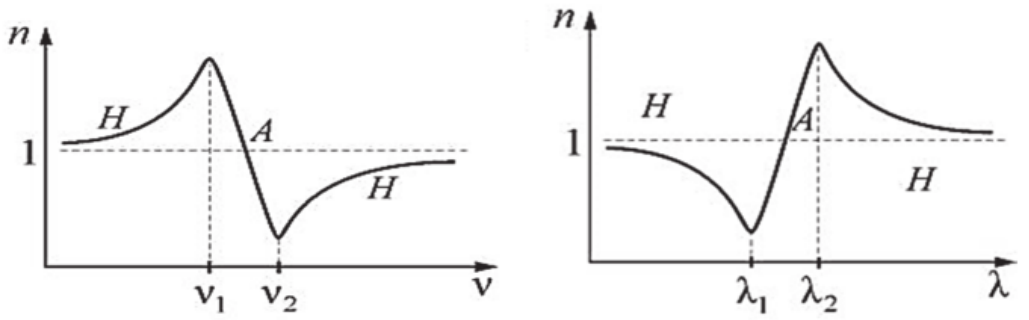
3.7.2. Аномальная дисперсия

Дисперсия называется *аномальной*, если

$$\partial n / \partial \omega < 0 \text{ или } (\partial n / \partial \lambda) > 0, \qquad (3.51)$$

т.е. с ростом частоты ω показатель преломления n уменьшается.

Аномальная дисперсия наблюдается в областях частот, соответствующих полосам интенсивного поглощения света в данной среде. Например, у обычного стекла в инфракрасной и ультрафиолетовой частях спектра наблюдается аномальная дисперсия (рис. 3.8, б). В зависимости от характера дисперсии групповая скорость в веществе может быть как больше, так и меньше фазовой скорости (в недиспергирующей среде эти скорости равны).



а) *б*)

Рис. 3.8. Зависимости показателя преломления от частоты: нормальная (*а*) и аномальная (*б*) дисперсии

Действительно, поскольку

$$v_g = \mathrm{d}\omega / \mathrm{d}k = \frac{\mathrm{d}\omega}{(1/c)\left[n\mathrm{d}\omega + \omega(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\omega)\mathrm{d}\omega\right]} = \frac{c}{\left[n + \omega(\mathrm{d}n/\mathrm{d}\omega)\right]}, \qquad (3.52)$$

то в среде с нормальной дисперсией групповая скорость всегда меньше фазовой $v_g < v_\phi$, а в среде с аномальной дисперсией групповая скорость всегда больше фазовой $v_g > v_\phi$.

Как показано выше, в простейшей модели $\varepsilon_r \approx 1 + N\alpha/\varepsilon_0$, где N – число молекул в единице объема. Показатель преломления зависит от длины волны (частоты) $n(\omega) \Rightarrow n(\lambda)$. Дисперсионное соотношение $n = n(\lambda)$ можно получить для случая простой электронной поляризации

$$n(\lambda) = 1 + \left(\frac{N_a Z e^2}{\varepsilon_0 m_e}\right)\left(\frac{\lambda_0}{2\pi c}\right)^2 \frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \qquad (3.53)$$

где N_a – число атомов в единице объема, Z – число электронов в атоме, λ_0 – «резонансная» длина волны (соответствующая резонансной частоте). Обычно для оптических волокон используется соотношение Селмейера

$$n(\lambda) = 1 + \frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{A_3\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2}. \qquad (3.54)$$

Имеется также соотношение Коши

$$n(\nu) = n_{-2}(h\nu)^{-2} + n_0 + n_2(h\nu)^2 + n_4(h\nu)^4. \qquad (3.55)$$

Пример 1. Используя соотношение Селмейера, вычислить показатель преломления для алмаза при длине волны 610 нм и сравнить с экспериментальной величиной 2,415.

Решение.

Дисперсионное соотношение Селмейера для алмаза есть

$$n(\lambda) = 1 + \frac{A_1\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} + \frac{A_2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_2^2} - \frac{A_3\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_3^2} \approx 1 + \frac{0,3306\lambda^2}{\lambda^2 - (175\,\text{нм})^2} + \frac{4,335\lambda^2}{\lambda^2 - (106\,\text{нм})^2} \approx$$

$$\approx 1 + \frac{0,3306(610\,\text{нм})^2}{(610\,\text{нм})^2 - (175\,\text{нм})^2} + \frac{4,335(610\,\text{нм})^2}{(610\,\text{нм})^2 - (106\,\text{нм})^2} \approx 5,8308.$$

Таким образом, расчетное значение $n(610) \approx 2,4147$.

Групповая скорость определяется как скорость распространения энергии или информации $\vec{v}_g = d\omega / d\vec{k}$, где $\omega = 2\pi c / \lambda_0$, $k = 2\pi n / \lambda_0$.

Перепишем

$$d\omega = -(2\pi c / \lambda_0^2)d\lambda_0, \; dk = 2\pi n(-1/\lambda_0^2)d\lambda_0 +$$

$$+(2\pi/\lambda_0)(dn/d\lambda_0)d\lambda_0 = -(2\pi/\lambda_0^2)\left(n - \lambda_0 \frac{dn}{d\lambda_0}\right)d\lambda_0.$$

Таким образом, групповая скорость в веществе является функцией частоты или показателя преломления

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{-(2\pi c/\lambda_0^2)d\lambda_0}{-(2\pi/\lambda_0^2)\left(n - \lambda_0 \dfrac{dn}{d\lambda_0}\right)d\lambda_0} = \frac{c}{n - \lambda_0 \dfrac{dn}{d\lambda_0}}, \qquad (3.56)$$

$v_g = d\omega / dk = c\left(n - \lambda_0 \dfrac{dn}{d\lambda_0}\right)^{-1} = cn_g^{-1} = c / n_g$, $n_g = \lambda \dfrac{dn}{d\lambda}$ – групповой индекс среды.

Пример 2. Определить групповую скорость света, фазовую скорость и групповой индекс при длине волны 1 мкм в аморфном диоксиде кремния (показатель преломления $n\,(1\ мкм) \approx 1,450$.

Показатель преломления и групповой индекс в зависимости от длины волны для чистого аморфного SiO_2 представлен на рис. 3.9.

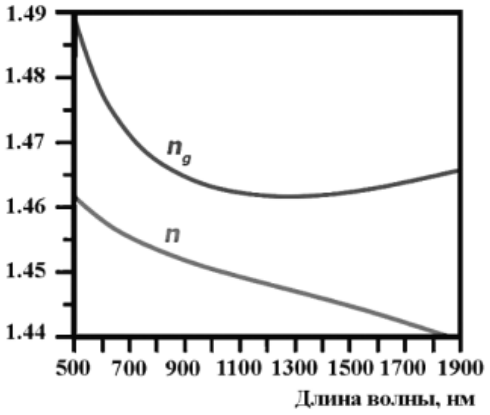


Рис. 3.9. Показатель преломления n и групповой индекс n_g в зависимости от длины волны для чистого аморфного диоксида кремния SiO_2

Решение.

Фазовая скорость $v = c/n = 3\cdot10^8\,(\text{м/с})/(1,450) \approx 2,069\cdot10^8$ м/с. Из данных рис. 3.9 выбираем значение λ=1 мкм $\rightarrow n_g \approx 1,463$. Тогда групповая скорость $v_g = c/n_g \approx 2,051\cdot10^8$ м/с. Таким образом, групповая скорость примерно на 0,9% меньше, чем фазовая скорость.

3.8. Поглощение ЭМ поля осциллятором и ансамблем осцилляторов

Помимо преломления и рассеяния ЭМ поля в среде, имеет место и поглощение ЭМ волн. Это явление связано с возбуждением колебаний осцилляторов вещества (атомов и молекул) и передаче им энергии ЭМ поля. Как результат, энергия ЭМ поля уменьшается, а энергия вещества – растет (вещество поглощает ЭМ поле).

3.8.1. Индуцированное поглощение (вынужденное) ЭМ поля осциллятором

Уравнение возбуждения осциллятора в поле ЭМ волны описывается уравнением (в одномерном приближении):

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = (\mathrm{e}/m)\mathrm{E}. \tag{3.57}$$

Пусть поле ЭМ волны имеет вид

$$\vec{\mathrm{E}}(t) = (1/2)\vec{\mathrm{E}}_0 \exp(i\omega t) + KC. \tag{3.58}$$

Тогда $\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = (e/2m)\mathrm{E}_0 exp(i\omega t) + KC$.

Решение уравнения ищем в виде $x(t) = (1/2)x_0 exp(i\omega t) + KC.$

Получим: $x_0 = (e/m)\dfrac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}E_0,$

$$x(t) = \left(\frac{e}{2m}\right)\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}E_0 exp(i\omega t) + KC. \tag{3.59}$$

Вычислим сначала мощность W, которая передается ЭМ полем отдельному осциллятору:

$$W = \mathrm{d}A/\mathrm{d}t = \mathrm{d}(\vec{\mathrm{F}}d\vec{\mathrm{r}})\mathrm{d}t = eE_0(\mathrm{d}x/\mathrm{d}t) = eE_0\dot{x}. \tag{3.60}$$

Или, используя приведенные выше соотношения, получим

$$W = i\omega(e/4)\left[E_0^* x_0 + E_0 x_0 \exp(2i\omega t)\right] + K.\mathrm{C}.$$

Таким образом, мгновенная мощность осциллирует на частоте 2 ω. Средняя по периоду величина поглощаемой мощности ЭМ поля равна

$$\langle W\rangle \equiv W_0 = i\omega(e/4)\mathrm{E}_0^* x_0 + K.\mathrm{C}. \tag{3.61}$$

Подставляя (3.59) в (3.61), получим

$$W_0 = \frac{e^2}{2m}\frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}|E_0|^2.$$

Или, вводя интенсивность ЭМ поля $I = (c/8\pi)\langle E\rangle^2$ ($\langle E\rangle$ – усредненное по периоду колебаний поле), получим

$$W_0 = \frac{4\pi e^2}{mc}\frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}I. \tag{3.62}$$

Соотношение (3.62) показывает, что $W_0 > 0$, это означает потерю полем своей энергии за счет возбуждения осциллятора (ЭМ поле поглощается). Введем величину $W_0 = \sigma I$, которая определяет величину сечения поглощения σ. В этом случае можно записать

$$\sigma(\omega) = \frac{4\pi e^2}{mc}\frac{\omega^2\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2}. \tag{3.63}$$

Видно, что в области резонансных частот $|\omega - \omega_0| << \omega_0$ последнее соотношение принимает вид

$$\sigma(\omega) \approx \frac{\pi e^2}{mc}\frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2/4}. \tag{3.64}$$

Таким образом, сечение поглощения от частоты ЭМ волн имеет вид кривой Лоренца. Максимум сечения поглощения находится на резонансной частоте

$\omega_0 \approx \omega$, совпадающей с собственной частотой осциллятора. При этом ширина распределения $\sigma(\omega)$ (полная ширина по полувысоте) равна коэффициенту затухания колебаний осциллятора – $\Delta\omega \approx \gamma$. Заметим, что, если $\omega_0 = \omega$, максимальное сечение поглощения равно $\sigma_{max} \approx 4\pi e^2/mc\gamma$.

Оценим потери, обусловленные собственным излучением осциллятора (именно с ним связана величина γ). Когда осциллятор излучает ЭМ волны, он теряет энергию; такое затухание носит название радиационного. Определим время радиационного затухания осциллятора, сравнив начальную энергию осциллятора с мощностью излучения $\tau = \varepsilon/W$. Энергия осциллятора есть $\varepsilon = m\omega^2 a^2/2$ (a– амплитуда колебаний осциллятора), $W = \mathrm{e}^2 a^2 \omega^4/3c^3$. Отсюда следует, что $\tau = 3mc^3/2e^2\omega^2$. Можно оценить время затухания за счет радиационных потерь. Полагая, что масса электрона m = 9,1·10^{-31}кг, e = –1,602·10^{-19} Кл, при частоте ω = 4·10^{15} с$^{-1}$, получаем оценку $\tau \approx 10^{-8}$ с. Таким образом, время высвечивания простейшего атома составляет 10^{-8}с, что подтверждается опытными данными. Полагая, что $\gamma = \tau^{-1} = (3mc^3/2e^2\omega^2)^{-1}$, выражая длину волны через частоту по соотношениям $k = 2\pi/\lambda$, $\omega = ck = 2\pi c/\lambda$, получим $\sigma_{max} \approx 3\lambda^2/2\pi$, тогда сечение резонансного поглощения ЭМ волн имеет порядок квадрата длины волны. При $\lambda \approx 500$ нм имеем оценку $\sigma_{max} \approx 10^{-13}$ м^2.

3.8.2. Поглощение и закон Бугера–Ламберта–Бера

Если имеется ансамбль гармонических осцилляторов, через которые проходит ЭМ волна, то можно рассмотреть потери волны при прохождении этого ансамбля за счет возбуждения этих осцилляторов.

Пусть плоская волна проходит слой вещества длиной $\mathrm{d}z$, содержащий в единице объема N осцилляторов. Полное число осцилляторов, попавшее внутрь волны есть $\mathrm{d}N = N\mathrm{d}z$. Если каждый осциллятор поглощает мощность W_0, то суммарное поглощение ЭМ поле на этом отрезке есть $\mathrm{d}W = -W_0\mathrm{d}N$. Поскольку интенсивность ЭМ поля равна изменению поглощаемой мощности, т.е. $\mathrm{d}I = \mathrm{d}W$ (для плоской волны), то $\mathrm{d}I = -W_0 N\mathrm{d}z = -I\sigma N\mathrm{d}z$. Окончательно получаем

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) - \text{ закон Бугера–Ламберта–Бера,} \qquad (3.65)$$

где I_0 – интенсивность падающей волны, $\alpha = \sigma N$ – коэффициент поглощения. Используя приведенные выше соотношения, можно получить значение коэффициента поглощения как функцию частоты ЭМ-волн

$$\alpha = \frac{\pi N e^2}{mc}\frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2/4}. \qquad (3.66)$$

Закон Бугера–Ламберта–Бера экспериментально открыт франц. учёным П. Бугером в 1729 г., подробно рассмотрен немецким учёным И.Г. Ламбертом в 1760 г. и в отношении концентрации N проверен на опыте немецким учёным А. Бером в 1852 г. Видно, что коэффициент поглощения не зависит ни от интенсивности падающей ЭМ волны, ни от размеров образца вещества, а является характеристикой самого материала. Для оптических волокон величина поглощения меняется в пределах $\alpha \simeq 10^{-4} - 10^{-6}$ см$^{-1}$, а для металлов – $\alpha \simeq 10^{3} - 10^{6}$ см$^{-1}$.

Вместе с показателем преломления, коэффициент поглощения является важнейшей характеристикой любого вещества (коэффициенты поглощения некоторых материалов показаны на рис. 3.10).

Помимо поглощения в веществе ЭМ волн, важное значение имеет эффект пере-излучения волн осцилляторами.

За счет этого явления происходит преломление волн в среде, уменьшение скорости света и замедление волн в веществе.

В этом случае можно записать $v = c / n$, где n – показатель преломления.

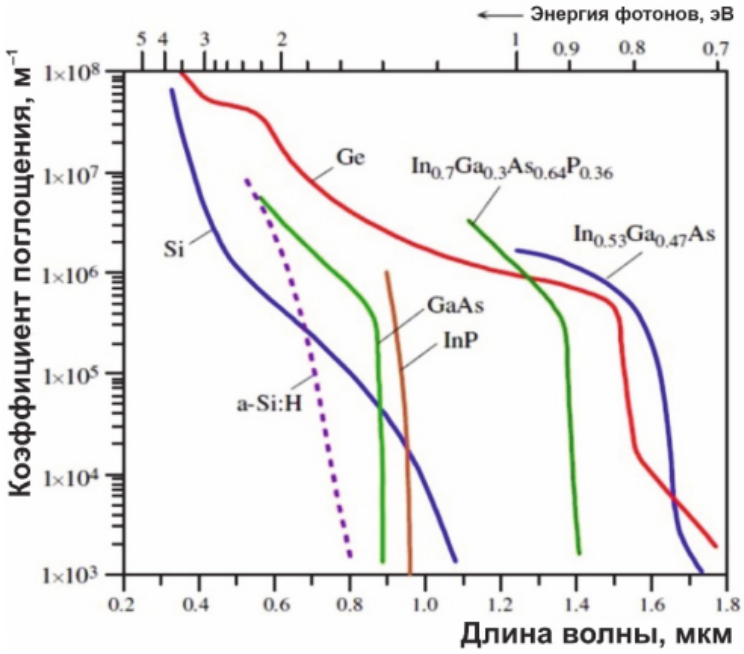


Рис. 3.10. Коэффициенты поглощения некоторых материалов

Докажем, что отличие показателя преломления от величины для прозрачной среды связано с пере-излучением поля осцилляторами. Пусть толщина среды в направлении распространения поля есть Δz, а N – число осцилляторов (атомов) в

единице объема среды. Предположим также, что среда достаточно разрежена и излучение отдельных осцилляторов происходит независимо. Будем также считать, что колеблющиеся осцилляторы не затухают. В этом случае уравнение осциллятора в поле волны есть

$$\frac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + \omega_0^2 x + (\mathrm{e}/m)\mathrm{E} = 0. \tag{3.67}$$

Ищем решение с помощью комплексных переменных

$$E(t) = \mathrm{Re}\left\{E_0 \exp(i\omega t)\right\}; \qquad x(t) = \mathrm{Re}\left\{x_0 \exp(i\omega t)\right\}. \tag{3.68}$$

Подставляя в исходное уравнение, получим: $-\omega^2 x + \omega_0^2 x = (\mathrm{e}/m)\mathrm{E}$.

Отсюда находим решение в виде

$$x = \left(\frac{\mathrm{e}}{m}\right)\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)}\mathrm{E}. \tag{3.69}$$

Таким образом, осциллятор может стать источником вторичного излучения.

Поскольку осциллятор является в простейшем случае диполем, то для излучения диполя имеем

$$\mathrm{E}(t) = \mathrm{Re}\left\{\mathrm{E}_0 \exp\left[i\omega(t - r/c)\right]\right\},$$

где $\mathrm{E}_0 = (e\omega^2 x / c^2 r)\sin\theta$, где r – расстояние от диполя до точки наблюдения, θ – угол между осью диполя и направлением на точку наблюдения. Ограничиваясь $\theta \approx \pi/2$, получаем $\sin\theta \simeq 1$, откуда $\mathrm{E}_0 \approx (e\omega^2 x / c^2 r)$. Если рассмотреть суммарное излучение вдали от осцилляторов, то необходимо суммировать излучение отдельных осцилляторов. Поскольку разные осцилляторы находятся на разных расстояниях от точки наблюдения, то испускаемые ЭМ волны будут приходить в точку наблюдения с разными фазами.

3.9. Электрические свойства

При низких частотах (квазистационарные процессы) возникает приближение электростатики, которое сводится к стационарным уравнениям переноса заряда в материалах (например, закон Ома).

Функциональные энергетические материалы как инженерные продукты, должны иметь определенные электрические и магнитные свойства. Электрические свойства материалов определяют способность материала проводить электронный или ионный электрический ток.

Некоторые из типичных электрических свойств материалов:

- удельное сопротивление;
- электропроводность;

• температурный коэффициент сопротивления;

• диэлектрическая проницаемость;

• термоэлектричество.

Закон Ома описывает линейную зависимость между силой тока на участке цепи и электрическим напряжением на этом участке. Установлен Георгом Омом в 1826 г. (опубликован в 1827 г.) и назван в его честь. Для участка цепи закон Ома выражается формулой: $I=U/R$, где I – сила тока в цепи, А; U – электрическое напряжение на участке цепи, В; R– электрическое сопротивление участка цепи, Ом.

Таблица 3.3

Удельное электрическое сопротивление некоторых материалов

№	Материал	Сопротивление при 20 °С, Ом·м
1	серебро	$1{,}59 \times 10^{-8}$
2	медь	$1{,}7 \times 10^{-8}$
3	золото	$2{,}44 \times 10^{-8}$
4	алюминий	$2{,}82 \times 10^{-8}$
5	вольфрам	$5{,}6 \times 10^{-8}$
6	железо	$1{,}0 \times 10^{-7}$
7	платина	$1{,}1 \times 10^{-7}$
8	свинец	$2{,}2 \times 10^{-7}$
9	сплав манганин	$4{,}82 \times 10^{-7}$
10	сплав константан	$4{,}9 \times 10^{-7}$
11	ртуть	$9{,}8 \times 10^{-7}$
12	графит	$3{,}5 \times 10^{-5}$
13	германий	$4{,}6 \times 10^{-1}$
14	кремний	$6{,}4 \times 10^{2}$
15	стекло	от 10^{10} до 10^{14}
16	кварц (плавленый)	$7{,}5 \times 10^{17}$

Электрическое сопротивление

Процесс сопротивления протеканию электрического тока носит название электрического сопротивления и характеризуется также электропроводностью. Удельное электрическое сопротивление задается соотношением $\rho = R\frac{A}{l}$, где, R – электрическое сопротивление (измеряется в Ом, Ω, удельное сопротивление – это свойство материала сопротивляться прохождению через него электрического тока), A – площадь поперечного сечения проводника в м^2, l – длина проводника в метрах в системе СИ, единицей удельного сопротивления является Ом·м. Способность материала пропускать электрический ток носит название электрической проводимости; обозначается буквой σ. Электропроводность материала обратно пропорциональна удельному электросопротивлению (в единицах СИ она составляет 1/Ом·м).

Диэлектрическая прочность

Это свойство указывает на способность чистого электроизоляционного материала выдерживать высокие напряжения, не подвергаясь электрическому пробою и не становясь электропроводящим (без потери изоляционных свойств). Диэлектрическая прочность материала определяется как максимальное напряжение, необходимое для возникновения диэлектрического пробоя материала. Диэлектрическая прочность выражается в вольтах на единицу толщины (например, в кВ/см) и определяет электрическую прочность материала как изолятора. Качественный изолятор характеризуется высоким значением диэлектрической прочности. Диэлектрическая прочность некоторых изоляционных материалов указана в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Диэлектрическая прочность некоторых изоляционных материалов

№	Материал	Диэлектрическая прочность [кВ(max.)/см]
1	воздух	30
2	фарфор	80
3	парафиновая свеча	120
4	трансформаторное масло	160
5	бакелит	220
6	резина	280
7	бумага	500
8	тефлон	600
9	стекло	1200
10	слюда	2000

Температурный коэффициент сопротивления

Температурный коэффициент сопротивления характеризует изменение электрического сопротивления функциональных материалов с изменением температуры. При этом обычно имеют место следующие свойства:

1) $R_2 - R_1 \propto R_1$;
2) $R_2 - R_1 \propto T_2 - T_1$;
3) свойства материала проводника,

где R_1 – сопротивление проводника при температуре T_1,°C, R_2 – сопротивление проводника при температуре T_2, °C. Отсюда следует, что $R_2 - R_1 \propto R_1 (T_2 - T_1)$ или $R_2 - R_1 = \alpha_1 \cdot R_1(T_2 - T_1) \Rightarrow R_2 = R_1 [1 + +\alpha_1 (T_2 - T_1)]$, где α_1 – температурный коэффициент сопротивления материала при температуре T_1,°C, единица его измерения $1/^0$C. Температурный коэффициент сопротивления материала также зависит от температуры (для некоторых материалов указаны в табл. 3.5).

Таблица 3.5

Температурные коэффициенты сопротивления некоторых материалов

№	Материал	Температурный коэффициент сопротивления, 1/ °С
1	сплав манганин	0,00002
2	термостабильный сплав константан	0,00017
3	сплавы нихром	0,0004
4	ртуть	0,0009
5	серебро	0,0038
6	медь	0,00386
7	отожженная медь	0,000393
8	платина	0,003927
9	алюминий	0,00429
10	углерод (графит)	–0,0005
11	германий	–0,05
12	кремний	–0,07

Термоэлектричество

Термоэлектричество – собирательное название раздела физики и техники, в котором исследуются термоэлектрические эффекты, разрабатываются термоэлектрические устройства для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, а также для термоэлектрического охлаждения. Если соединение, образованное двумя различными соприкасающимися металлами, нагревается, возникает небольшое напряжение в диапазоне милливольт. Этот эффект называется термоэлектричеством/ термоэлектрическим эффектом.

Величина и знак контактной разности потенциалов при фиксированной температуре зависит от взаимного расположения металлов в ряду: Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. В этой последовательности с увеличением номера уменьшается потенциал.

Контактная разность потенциалов возникает из-за различия величины энергии Ферми μ металлов, указанное отличие приводит к различию концентрации носителей зарядов (электронов проводимости). В случае приведения металлов в соприкосновение начнется процесс диффузии. Уход электронов из металла с большей концентрацией носителей n_1 приведет к возникновению в нем положительного заряда, другой металл, имевший концентрацию n_2, зарядится отрицательно. Уровень Ферми в первом металле понизится, во втором – повысится. Возникающая на границе в состоянии равновесия разность потенциалов уравновешивает процесс диффузии. Химические потенциалы сравниваются: $\mu_1 + e\varphi_{i1} = \mu_2 + e\varphi_{i2}$, следовательно, контактная разность потенциалов определяется соотношением:

$\varphi_{i2} - \varphi_{i1} = (\mu_1 - \mu_2) / e$. Полученная в приближении свободных электронов оценка контактной разности потенциалов по порядку величины совпадает с экспериментальными значениями. Разность потенциалов, возникающая при контакте двух разных металлов, зависит от их химического состава и температуры.

Термоэлектрический эффект лежит в основе работы термопар (до сих пор наиболее распространенных в промышленности температурных датчиков) и некоторых преобразователей температуры. Этот эффект можно использовать для выработки электроэнергии, для измерения температуры и измерения изменения температуры объектов. Некоторые электрические свойства функциональных материалов представлены в табл. 3.6 и табл. 3.7.

Таблица 3.6

Значения сопротивления и электропроводности некоторых материалов и веществ при температуре 20°С

Материал	Сопротивление, 20°С	Электропроводность, 20°С
воздух	$1{,}3\times10^{16} – 3{,}3\times10^{16}$	$3\times10^{-15} – 8\times10^{-15}$
алюминий	$2{,}82\times10^{-8}$	$3{,}5\times10^{7}$
отожженная медь	$1{,}72\times 10^{-8}$	$5{,}80\times10^{7}$
кальций	$3{,}36\times10^{-8}$	$2{,}98 \times 10^{7}$
углерод (аморфный)	$5\times10^{-4} – 8\times10^{-4}$	$1{,}25 – 2\times10^{3}$
углерод (алмаз)	1×10^{12}	$\sim10^{-13}$
углерод (графит)	$2{,}5\times10^{-6} – 5{,}0\times10^{-6}$ // основная плоскость	$2–3\times10^{5}$ // основная плоскость
углеродистая сталь	$–10^{10}$	$1{,}43\times10^{-7}$
сплав константан	$4{,}9\times10^{-7}$	$2{,}04\times10^{6}$
медь	$1{,}68\times10^{-8}$	$5{,}96\times10^{7}$
деоинизированная вода	$1{,}8\times10^{5}$	$5{,}5\times10^{-6}$
питьевая вода	$2\times10^{1}–2\times10^{3}$	$5\times10^{-4} – 5\times10^{-2}$
плавленый кварц	$7{,}5 \times 10^{17}$	$1{,}3 \times 10^{-18}$
арсенид галия GaAs	$5\times10^{-7}–10 \times 10^{-3}$	$5\times10^{-8}–10^{3}$
германий	$4{,}6 \times 10^{-1}$	2,17
стекло	$10^{10}–10^{14}$	$10^{-11}–10^{-15}$
золото	$2{,}44\times10^{-8}$	$4{,}10\times10^{7}$
текстурированная электротехническая сталь	$4{,}60\times10^{-7}$	$2{,}17\times10^{6}$
твердая резина	1×10^{13}	10^{-14}
железо	$1{,}0\times10^{-7}$	$1{,}00\times10^{7}$
свинец	$2{,}2\times10^{-7}$	$4{,}55\times10^{6}$
литий	$9{,}28\times10^{-8}$	$1{,}08\times10^{7}$
сплав манганин	$4{,}82\times10^{-7}$	$2{,}07\times10^{6}$
ртуть	$9{,}8\times10^{-7}$	$1{,}02\times10^{6}$
сплавы нихром	$1{,}10\times10^{-6}$	$9{,}09\times10^{5}$
никель	$6{,}99\times10^{-8}$	$1{,}43\times10^{7}$
парафиновая свеча	1×10^{17}	10^{-18}

Окончание табл. 3.6

Материал	Сопротивление, 20°C	Электропроводность, 20°C
полиэтилентерефталат	10×10^{20}	10^{-21}
платина	$1{,}06\times10^{-7}$	$9{,}43\times10^{6}$
морская вода	2×10^{-1}	4.8
кремний	$6{,}40\times10^{2}$	$1{,}56\times10^{-3}$
серебро	$1{,}59\times10^{-8}$	$6{,}30\times10^{7}$
нержавеющая сталь	$6{,}9\times10^{-7}$	$1{,}45\times10^{6}$
сера	1×10^{15}	10^{-16}
тефлон	10^{22}–10^{24}	10^{-25}–10^{-23}
нитрид титана	$1{,}09\times10^{-7}$	$9{,}17\times10^{6}$
титан	$4{,}20\times10^{-7}$	$2{,}38\times10^{6}$
вольфрам	$5{,}60\times10^{-8}$	$1{,}79\times10^{7}$
древесина (влажная)	1×10^{3}–4	10^{-4}–10^{-3}
древесина (высушенная в печи)	1×10^{14}–16	10^{-16}–10^{-14}
цинк	$5{,}90\times10^{-8}$	$1{,}69\times10^{7}$

Таблица 3.7

Значения электропроводности различных металлов

Металлы	Проводимость при 20°C, См/м
серебро	$6{,}30\times10^{7}$
медь	$5{,}96\times10^{7}$
алюминий	$3{,}5\times10^{7}$
отожженная медь	$5{,}80\times10^{7}$
кальций	$2{,}98\times10^{7}$
углеродистая сталь (1010)	$6{,}99\times10^{6}$
константан	$2{,}04\times10^{6}$
арсенид галия GaAs	5×10^{-8}–10^{3}
золото	$4{,}10\times10^{7}$
текстурированная электротехническая сталь	$2{,}17\times10^{6}$
железо	$1{,}00\times10^{7}$
свинец	$4{,}55\times10^{6}$
литий	$1{,}08\times10^{7}$
сплав манганин	$2{,}07\times10^{6}$
ртуть	$1{,}02\times10^{6}$
сплавы нихром	$9{,}09\times10^{5}$
никель	$1{,}43\times10^{7}$
платина	$9{,}43\times10^{6}$
нержавеющая сталь	$1{,}45\times10^{6}$
нитрид титана	$9{,}17\times10^{6}$
титан	$2{,}38\times10^{6}$
вольфрам	$1{,}79\times10^{7}$
цинк	$1{,}69\times10^{7}$

Электропроводность полупроводников

Полупроводники и диэлектрики классифицируют по ширине запрещенной зоны. В полупроводниках энергетический зазор между запрещенной зоной и зоной проводимости существенно уже, чем в диэлектриках, поэтому в полупроводниках вероятность разрыва валентных связей за счет теплового возбуждения значительно выше, чем в диэлектриках и даже при комнатной температуре, когда некоторые электроны могут отдавать достаточную энергию и совершать переходы в зону проводимости, полупроводники обладают заметной проводимостью (табл. 3.8). При низкой температуре ни один электрон не обладает достаточной энергией, чтобы занять зону проводимости, и, следовательно, движение заряда невозможно. При этом концентрация носителей заряда в полупроводниковом материале зависит как от температуры, так и от ширины запрещенной зоны.

Носителями тока в металлах являются электроны, в полупроводнике присутствуют носители разных знаков (носители отрицательного заряда – электроны и носители положительного заряда – дырки), эффективные массы которых различны. И электроны, и дырки являются квазичастицами, свойства которых определяются особенностями строения полупроводникового кристалла.

Таблица 3.8

Таблица проводимости некоторых полупроводников

Полупроводник непрямозонный	**Электропроводность при 20°С, См/м**
германий (чистый)	2,17
кремний (чистый)	$1{,}56 \times 10^{-3}$

Полупроводниками могут быть простые вещества и химические соединения. Элементными полупроводниками являются некоторые кристаллические модификации следующих простых веществ: бора, углерода, кремния, фосфора, серы, германия, мышьяка, олова, сурьмы, селена, теллура, йода. Соединений, обладающих полупроводниковыми свойствами, много, значительно больше (на несколько порядков), чем металлов и элементных полупроводников. Среди них различают бинарные, тройные и более сложные полупроводниковые соединения.

Вещества с удельным сопротивлением от 10^{-4} до 10^{10} Ом·см относят к полупроводникам, с удельным сопротивлением более 10^{10} Ом·см – к диэлектрикам. Так, удельное сопротивление нелегированного германия составляет 47 Ом·см и уменьшается до 10^{-4} Ом с увеличением концентрации примесей.

Электропроводность диэлектрика/изолятора

В идеале электрическая проводимость электрического изолятора равна нулю. Атомы в молекулах изолятора достаточно электрически стабильны. Внешние оболочки этих атомов полностью заполнены электронами. В таком материале,

где запрещенная зона очень велика, энергия, необходимая электрону для перехода в зону проводимости, практически непреодолима. Это означает, что электропроводность изолятора крайне низкая.

Таблица 3.9

Таблица проводимости различных изоляторов

Изолятор	Электропроводность при 20°C, См/м
воздух	от 3×10^{-15} до 8×10^{-15}
плавленый кварц	$1{,}3\times10^{-18}$
стекло	от 10^{-11} до 10^{-15}
твердая резина	10^{-14}
парафиновая свеча	10^{-18}
полиэтилентерефталат	10^{-21}
сера	10^{-16}
тефлон	от 10^{-25} до 10^{-23}
дерево/древесина	от 10^{-16} до 10^{-14}

Законы удельного сопротивления и единица удельного сопротивления

Удельное сопротивление или коэффициент сопротивления – это свойство вещества, благодаря которому вещество оказывает сопротивление протекающему через него току. Сопротивление металлического проводника вызвано столкновениями электронов с ионами кристаллической решётки. Удельное сопротивление или коэффициент сопротивления любого материала/вещества можно рассчитать по формуле, полученной из законов сопротивления.

Законы сопротивления. Сопротивление любого вещества зависят от следующих факторов:

1) длина образца материала;

2) площадь поперечного сечения вещества;

3) природа материала/вещества;

4) температура вещества.

Существуют четыре закона сопротивления, по которым можно определить удельное сопротивление или удельное сопротивление любого вещества:

– сопротивление вещества R прямо пропорционально длине образца L, чем длиннее провод, тем больше его сопротивление. Если длина образца увеличивается, путь, пройденный электронами, также увеличивается. Если электроны путешествуют долго, они чаще сталкиваются, и, таким образом, число электронов, проходящих через вещество, становится меньше; следовательно, ток через вещество уменьшается (сопротивление вещества увеличивается с увеличением длины образца вещества, эта зависимость является линейной);

– сопротивление вещества R обратно пропорционально площади поперечного сечения A вещества: $R = \rho\frac{L}{A}$. Ток через любое вещество зависит от числа электронов, проходящих через поперечное сечение вещества в единицу времени. Таким образом, если поперечное сечение любого образца вещества больше, то больше электронов может пересечь поперечное сечение. Прохождение большего количества электронов через поперечное сечение в единицу времени вызывает больший ток через вещество. Для фиксированного напряжения больший ток означает меньшее электрическое сопротивление, и это соотношение является линейным;

– удельное сопротивление. Объединяя эти два закона, получаем $\rho = \frac{R\,A}{L}$, ρ является константой пропорциональности и известна как удельное сопротивление материала проводника или вещества. Теперь, если подставить $L = 1$ и $A = 1$ в уравнение, получится $R = \rho$, значит сопротивление материала единицы длины с единицей площади поперечного сечения равно его удельному сопротивлению. Альтернативно удельное сопротивление материала можно определить как электрическое сопротивление между противоположными гранями куба с единицей объема этого материала;

– сопротивление вещества прямо пропорционально удельному сопротивлению материалов, из которых оно изготовлено. Удельное сопротивление всех материалов неодинаково, зависит от количества свободных электронов и размера атомов материалов, типов связи в материалах и многих других свойств структуры материалов. Если удельное сопротивление материала высокое, сопротивление, предлагаемое веществом, изготовленным из этого материала, высокое, и наоборот. Эта зависимость также является линейной.

3.10. Магнитные свойства

Современные информационные технологии базируются на трех китах: физике полупроводников, магнетизме и структурной информатике (теория кодов и т.п.) [63, 71, 75].

3.10.1. Орбитальный магнитный момент электрона

Пусть по орбите заданного радиуса r протекает ток I (рис. 3.11); тогда орбитальный ток есть: $\vec{\mathrm{I}} = -e\vec{\mathrm{v}} / 2\pi r$

Отсюда магнитный момент есть: $\vec{\mathrm{m}} = \vec{\mathrm{I}} \cdot A = -(e\vec{\mathrm{v}} / 2\pi r)\pi r^2 = -e\vec{\mathrm{v}}r / 2.$

Механический угловой момент есть: $\vec{\mathrm{J}} = m_e(\vec{\mathrm{r}} \times \vec{\mathrm{v}})$

Согласно Бору, z-компонента углового момента (на произвольную в пространстве ось) в квантовой механике J_z квантуется, т.е. имеет дискретный набор значений: $J_z = \hbar n_l, \quad n_l = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

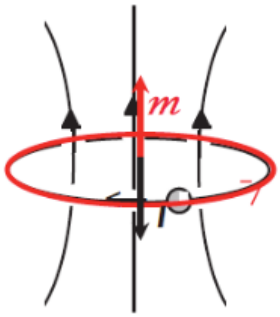


Рис. 3.11. Определение орбитального магнитного момента электрона

Тогда получаем $m = -n_l(e\hbar / 2m_e) = n_l\mu_B$.

Таким образом, проекция магнитного момента квантуется в единицах магнетона Бора, причем имеем

$m_e = 9{,}109 \cdot 10^{-31}$ кг $\qquad \hbar = 6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

$-e = -1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Кл $\qquad \mu_B = 9{,}274 \cdot 10^{-24}\ A \cdot м^2$

$\hbar / 2 = 0{,}527 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

3.10.2. Спиновый магнитный момент электрона

Электрон, как квантовая частица) имеет «встроенный» спиновый угловой момент (теория спина может быть построена в релятивистской квантовой механике); механический угловой момент электрона (рис. 3.12) равен: $\vec{s} = -J / 2$.

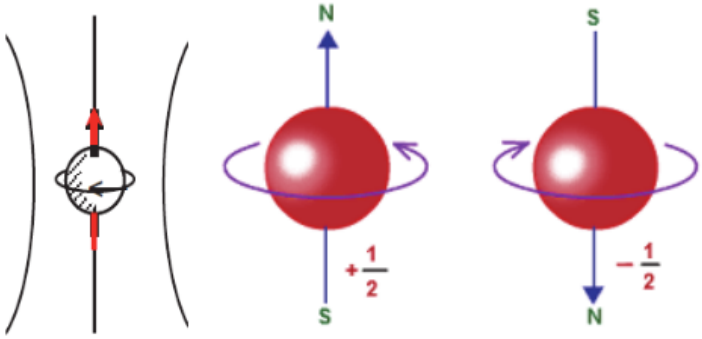


Рис. 3.12. Определение механического углового момента электрона

Z-компонента спинового углового момента квантуется: $m_s = -\pm e\, j / 2\hbar$

$m_s = -\pm J / 2\hbar.$

Спиновый магнитный момент связан с угловым спиновым моментом соотношением: $m = -gm_s(e\hbar / 2m_e), \quad g \approx 2.$

3.10.3. Квантование магнитных моментов

Ток и магнитный момент определяются из соотношений:

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \Rightarrow |\vec{\mu}| = I \cdot A = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = evr/2.$$

Орбитальный механический угловой момент есть

$$\vec{L} = m_e \vec{v} \times \vec{r} \Rightarrow |\vec{L}| = m_e vr \quad |\vec{\mu}| = \frac{ev}{2m_e}|\vec{L}| = \gamma |\vec{L}| \quad \gamma = e/2m_e.$$

В квантовой механике угловой орбитальный момент квантуется, т.е.

$$|\vec{L}| = \sqrt{|\hat{L}^2|} = \hbar\sqrt{l(l+1)} \qquad |\vec{\mu}| = \gamma|\vec{L}| = \gamma\hbar\sqrt{l(l+1)}.$$

Теперь необходимо добавить спиновый магнитный момент

$$\mu_s = \gamma|\vec{s}| = \gamma\hbar\sqrt{l(l+1)} \quad \mu_B = \gamma\hbar = \frac{e\hbar}{2m_e} \text{ – магнетон Бора.}$$

Таким образом, все магнитные явления в материалах связаны с тремя типами магнитных моментов – орбитальным моментом электронов, спиновым моментом электронов и спиновым моментом ядер (рис. 3.13) [65, 68].

Рис. 3.13. Типы магнитных моментов

Явление магнетизма получило название от свойства кусков железной руды – магнетита ($Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$, которые были найдены вблизи древнего города Магнезия. Все материалы – изоляторы, полупроводники, металлы – обладают магнитными свойствами и подразделяются на:

– ферромагнитные – (Fe, Co, Ni, и их сплавы, Gd, некоторые сплавы Mn, Ag, Al, переходные металлы группы железа, имеющие недостроенную 3*d*-оболочку, и редкоземельные элементы с недостроенной 4*f*-оболочкой) – притягиваются к области сильного внешнего магнитного поля, имеют большую магнитную проницаемость (до 10^6), сильно зависящую от напряженности внешнего магнитного поля и температуры;

– антиферромагнитные – (Cr, Mn, редкоземельные металлы цериевой подгруппы Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, многие оксиды, хлориды, сульфиды, карбонаты переходных элементов, например MnO, MnS, MnF_2, FeO, FeF_2, $FeCl_2$, Cr_2O_3...) – отталкиваются от области сильного внешнего магнитного поля; редкоземельные металлы Dy, Ho, Er в зависимости от температуры могут быть антиферромагнетиками или ферромагнетиками.

– ферримагнитные (нескомпенсированные антиферромагнетики) – ферриты (соединения, которые могут иметь различную структуру кристаллической решетки типа шпинели, граната, каменной соли, гексагональную и др. Ферриты со структурой типа шпинели – это соединения оксида железа Fe_2O_3 с оксидами других металлов со структурной формулой $MeO \cdot Fe_2O_3$, где Me – двухвалентный металл (Fe, Ni, Mn, Zn, Co, Cu, Cd, Mg и др., обладающие уникальными магнитными свойствами, сочетающими высокую намагниченность и полупроводниковые или диэлектрические свойства, благодаря чему они широко применяются как магнитные материалы в радиотехнике, радиоэлектронике); магнитная проницаемость у них высока и существенно зависит от напряженности магнитного поля и температуры;

– парамагнитные вещества – (Ti, V, Pt, Ca, ..., щелочные и щелочноземельные металлы, соли железа, кобальта, никеля и редкоземельных элементов) – притягиваются к области сильного внешнего магнитного поля, но намного слабее, чем ферромагнетики;

– диамагнитные вещества – (Cu, Zn, Cd, Mg, Pb, Bi, Ge, Ag, Au, Si, Hg, Be,Ga, Sb...., все вещества с ковалентной химической связью и все вещества в сверхпроводящем состоянии) – слабо отталкиваются от полюсов магнитного поля и выталкиваются в область слабого магнитного поля.

На рисунке 3.14 представлены все виды магнетизма, которые можно встретить в функциональных энергетических материалах [66, 75].

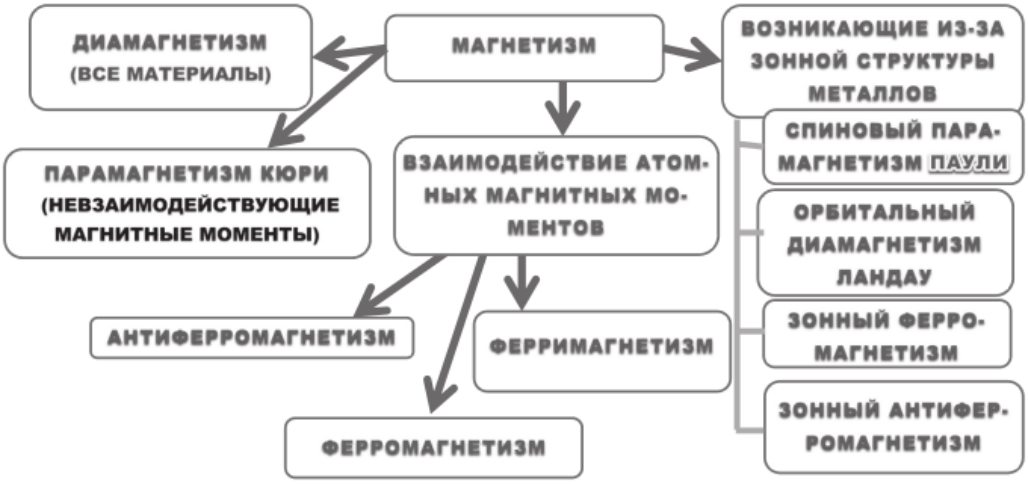


Рис. 3.14. Виды магнетизма, присутствующие в функциональных материалах

3.10.4. Намагниченность и магнитная восприимчивость

Если к телу приложить магнитное поле напряженностью $\vec{H}$, то отклик будет называться намагниченностью, которая связана с полем линейным соотношением: $\vec{M}=\chi\vec{H}$, где χ – величина магнитной восприимчивости.

В зависимость от знака магнитной восприимчивости, все тела можно отнести на: парамагнитные ($\chi > 0$) и диамагнитные ($\chi < 0$). Диамагнитные тела (диамагнетики) обладают способностью движущихся зарядов в теле частично экранировать действие внешнего магнитного поля (магнитная восприимчивость отрицательна). Парамагнитные тела (парамагнетики) обладают способностью во внешнем магнитном поле переориентировать внутренние магнитные моменты вдоль поля, поэтому магнитная восприимчивость положительна. В таблицах 3.10 и 3.11 представлены величины магнитной восприимчивости некоторых диамагнетиков и парамагнетиков.

Таблица 3.10

Значения магнитной восприимчивости некоторых диамагнетиков

Магнитная восприимчивость диамагнетиков (при нормальных условиях)	
Материал	**Магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^{-6}$**
азот, N_2	−3,0
водород, H_2	−4,0
германий, Ge	−12,7
кремний, Si	−3,1
вода (жидкая), H_2O	−13,0
Поваренная соль, NaCl	−30,3
ацетон, C_3H_6O	−33,8
глицерин, $C_3H_8O_3$	−57,1
нафталин, $C_{10}H_8$	−91,8
висмут, Bi, металл	−284,0
пиролитический графит, П, С	−85
пиролитический графит, ⊥, С	−950

Таблица 3.11

Значения парамагнитной восприимчивости некоторых металлов

Парамагнитная восприимчивость некоторых металлов	
Материалы/металлы	**Магнитная восприимчивость, χ_m ($\times 10^{-5}$)**
алюминий, Al	3,2
вольфрам, W	7,8
литий, Li	2,4
магний, Mg	2,2
натрий, Na	3,72
цезий, Cs	6,1

Энергия магнитного момента во внешнем магнитном поле:

$$\varepsilon = -\vec{\mathrm{m}} \cdot \vec{\mathrm{B}} = -mB\cos\theta$$

Если магнитное поле неоднородно, то на магнитный момент действует магнитная сила, равная: $\vec{\mathrm{F}}_H = -\nabla U = -\vec{\mu} \cdot \nabla H$. Таким образом, во внешнем магнитном поле на магнитный момент действует момент сил, разворачивающий его вдоль поля.

Уравнение динамики магнитного момента:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{\mathrm{m}}}{\mathrm{d}t} = \gamma \vec{\mathrm{m}} \cdot \vec{\mathrm{B}}.$$

где γ – гиромагнитное отношение, которое дает константу пропорциональности между магнитным моментом и угловым моментом, $\vec{\mathrm{B}}$ – внешнее магнитное поле.

Можно показать, что магнитный момент прецессирует с частотой Лармора (ларморовская прецессия, названа в честь брит. физика и математика Джозефа Лармора, рис. 3.15):

$$\omega_L = \gamma B_z = \frac{\mathrm{e}B_z}{2m_e}.$$

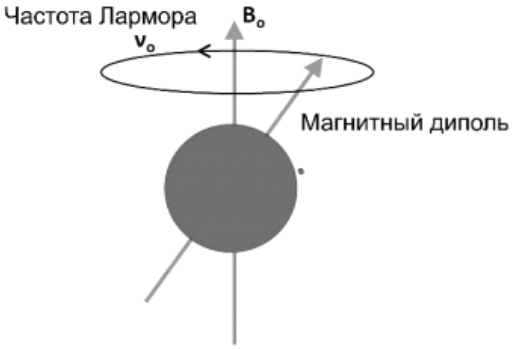


Рис. 3.15. Прецессия магнитного момента во внешнем магнитном поле.

Прецессия – дополнительное вращение устойчивой системы одинаковых заряженных частиц (электронов), возникающее при наложении на систему однородного постоянного магнитного поля, направление которого служит осью вращения

В теории магнитных процессов можно показать, что магнитный диполь во внешнем магнитном поле ориентируется вдоль поля (рис. 3.16). Это приводит к закону Кюри для парамагнитной восприимчивости (при нагревании парамагнитные свойства веществ ослабевают обратно пропорционально температуре):

$$\chi = N_m \langle m \rangle / H \approx \mu_0 N_m m^2 / 3k_B T.$$

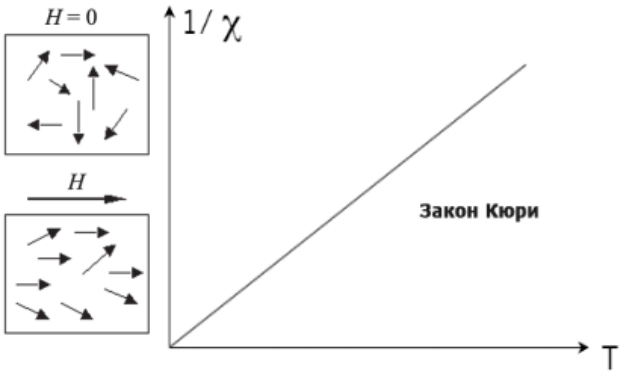


Рис. 3.16. Температурная зависимость обратной парамагнитной восприимчивости (закон Кюри) и ориентация магнитных моментов вдоль внешнего магнитного поля, *H* – напряженность внешнего магнитного поля

3.10.5. Квантовая теория спинового парамагнетизма и диамагнетизма

После открытия электронного спина стало ясно, что парамагнитная восприимчивость обусловлена направленной ориентацией магнитных моментов электронов из внешних оболочек. Каждый электрон обладает спиновым магнитным моментом, равным одному магнетону Бора:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,3 \cdot 10^{24} \text{ Дж / Тл}.$$

Согласно классической теории, вероятность параллельной ориентации магнитных моментов атомов внешнему полю $\mu_B B / k_B T$.

Энергия взаимодействия момента с магнитным полем есть $U = -\vec{\mu}_B \vec{B}$.

Если система состоит из N атомов, то это дает суммарный магнитный момент:

$$\vec{M} = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} \vec{B}.$$

Такая зависимость, которая ранее получена для парамагнитной восприимчивости атомов (закон Кюри), фактически ни в одном металле не выполняется.

Измеренная парамагнитная восприимчивость электронов проводимости при комнатной температуре примерно на два порядка меньше предсказываемой классическими теориями величины и, более того, не зависит от температуры.

В 1927 г. Паули показал, что теория дает правильные результаты, если учесть, что электроны в металле подчиняются статистике Ферми–Дирака. Сначала рассмотрим качественное объяснение. Для большинства электронов проводимости в металле вероятность того, что спиновый момент при включении поля повернется в направлении поля, равна нулю, поскольку состояния ниже уровня Ферми со спином вдоль поля в подавляющем числе уже заняты. Поскольку лишь те электроны, которые имеют энергию ~ $k_B T$ имеют шанс повернуться в поле, то только часть электронов ~ T/T_F от общего числа электронов дает вклад в восприимчивость. В результате вычислений

парамагнетизма Паули, свободных электронов и парамагнитной восприимчивости Паули получаем:

$$\vec{\mathrm{M}} = \frac{3}{2}\frac{N\mu_B^2}{k_0 T_F}\vec{\mathrm{B}}, \quad \chi_P = \frac{3}{2}\frac{N\mu_B^2}{k_0 T_F}.$$

Этот положительный магнитный момент – парамагнетизм Паули – не зависит от температуры. Значение парамагнитной восприимчивости лишь немногим больше диамагнитной восприимчивости внутренних заполненных оболочек атомов. Эта величина соответствует магнитному действию тех электронов, энергия которых отличается не более, чем на $\mu_B \vec{\mathrm{B}}$ от энергии Ферми. Поскольку таких электронов очень мало, модель Паули правильно предсказывает **вырождение магнитной восприимчивости.**

Для электронов (например, в металлах) имеет место также диамагнитная восприимчивость Ландау:

$$\chi_L \approx -\frac{n\mu_B}{k_B T}.$$

При этом диамагнитная восприимчивость Ландау отрицательна, она в **три раза меньше**, чем найденная выше **парамагнитная восприимчивость Паули**, обусловленная спином. Таким образом, суммарная магнитная восприимчивость электронов состоит из парамагнитной восприимчивости Паули и диамагнитной восприимчивости Ландау:

$$\chi_L \approx -\frac{1}{3}\chi_P, \quad \chi_e = \chi_P + \chi_L = (2/3)\chi_P = N_e \mu_B^2 / \varepsilon_F.$$

Помимо магнитной восприимчивости электронов, атомы также имеют диамагнитную восприимчивость – диамагнитная восприимчивость Ланжевена, которая есть

$$\chi = -\frac{Ze^2 N}{6m_e c^2}\left\langle r^2 \right\rangle.$$

В таблице 3.12 приведены значения диамагнитной восприимчивости некоторых элементов.

Таблица 3.12

Значения диамагнитной восприимчивости для благородных газов

Элемент	He	Ne	Ar	Kr	Xe
χ, 10^{-6} см^3/моль	–1,7	–7,2	–19,4	–28,0	–43,0

3.10.6. Взаимодействие магнитных моментов и магнитные свойства ферромагнетиков

До сих пор рассматривались невзаимодействующие магнитные моменты (идеальный газ магнитных моментов). Важно понять, что произойдет при «включении» взаимодействия магнитных моментов.

Известно, что помимо парамагнитных и диамагнитных веществ, у которых намагниченность имеет место только во внешнем магнитном поле, существуют классы веществ с так называемой спонтанной намагниченностью (наличие намагниченности даже в отсутствие внешнего поля).

Помимо парамагнетизма и диамагнетизма в системах свободных (невзаимодействующих магнитных моментов) возможен магнетизм другой природы – на основе взаимодействующих магнитных моментов, за счет чего возникают так называемые магнитоупорядоченные фазы вещества (ферромагнетизм, антиферромагнетизм, ферримагнетизм и другие).

Это большой раздел современной физики магнитных явлений в твердых телах. Схематическое изображение различных типов упорядочения на двумерной решётке показано на рис. 3.17. Цветом выделены элементы одной подрешётки.

Слева направо: ферромагнетик, коллинеарный ферримагнетик, коллинеарная антиферромагнитная структура неелевского типа с двумя подрешётками, коллинеарная антиферромагнитная структура типа «два вверх – два вниз» с четырьмя подрешётками.

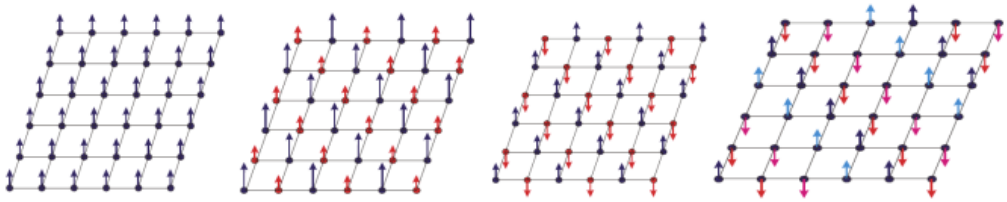


Рис. 3.17. Виды магнитного упорядочения на двумерной решетке (взаимодействие магнитных моментов материалов)

Основными видами магнитного упорядочения являются следующие:

Парамагнетик (неупорядоченный магнетик). Отсутствует средний магнитный момент магнитных ионов и отсутствуют незатухающие корреляции между магнитными моментами на разных узлах.

Ферромагнетик. Существует полный магнитный момент у всего кристалла. В случае, если в кристалле локальные намагниченности в различных позициях различаются по величине или направлению (в кристалле есть несколько *магнитных подрешёток),* то такой ферромагнетик называют ферримагнетиком. Температуру перехода в ферромагнитное состояние называют точкой Кюри или температурой Кюри.

Антиферромагнетик. Существует средний магнитный момент у магнитных ионов, магнитные моменты расположены регулярно, но полной намагниченности у кристалла нет. Во многих случаях антиферромагнетик также можно разбить на несколько подрешёток, простейшей моделью, в котором две подсистемы параллельно упорядоченных магнитных моментов сориентированы антипараллельно и полностью компенсируют полный магнитный момент, является двухподрешёточный антиферромагнетик.

Если подрешётки параллельны, то говорят о коллинеарном антиферромагнетике, если подрешётки не параллельны – о неколлинеарном антиферромагнетике. Температуру перехода в антиферромагнитное состояние называют точкой (или температурой) Нееля. Примеры магнитно-упорядоченных структур показаны на рис. 3.17.

Отметим, что в структурах, содержащих несколько подрешёток, одновременно с упорядочением изменяется и пространственная периодичность кристалла.

Для ферромагнитной восприимчивости при высоких температурах имеет место закон Кюри-Вейсса

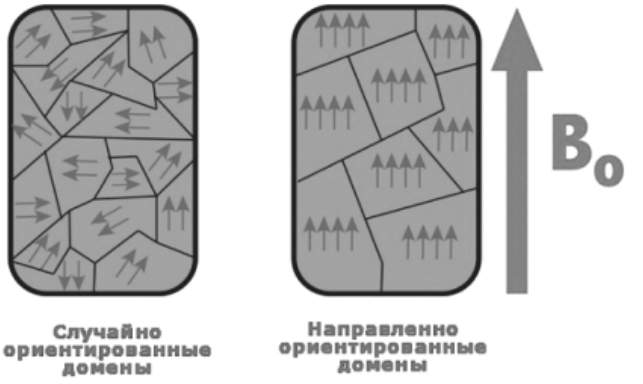
$$\chi = \frac{C}{(T - T_C)}, \quad C = N\mu_B^2 / k_B.$$

3.10.7. Ферромагнитные домены и кривая магнитного гистерезиса

Важнейшим свойством упорядоченных магнитных моментов в материалах является возникновение магнитных доменов. В ненамагниченном ферромагнитном веществе существуют домены – области со случайной ориентацией магнитных моментов.

При помещении во внешнее магнитное поле внутри магнитных доменов происходит переориентация магнитных моментов и вещество намагничивается, вплоть до насыщения (рис. 3.18) [69, 70].

Возникновение спонтанной намагниченности и гистерезиса магнито-упорядоченного ферромагнитного материала в координатах намагниченность – магнитное поле показаны на рис. 3.19. Ферромагнитные системы описывают с использованием нескольких параметров, определяющих их свойства: намагниченность насыщения M_S, остаточную намагниченность M_R, коэрцитивную силу H_C и форму петли гистерезиса. При этом намагниченность насыщения определяется магнитным моментом каждого атома в системе, их взаимным расположением и фактически не зависит от размерного фактора. В то же время значение коэрцитивной силы и форма петли магнитного гистерезиса во многом определяется размером и формой частиц материала.



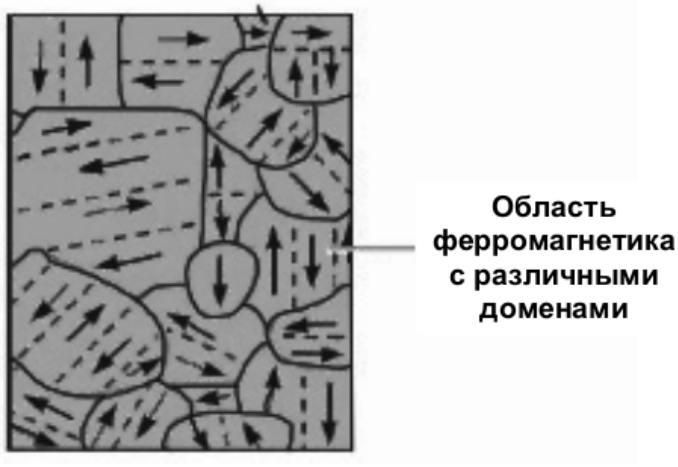


Рис. 3.18. Схема магнитных доменов и их ориентации во внешнем магнитном поле

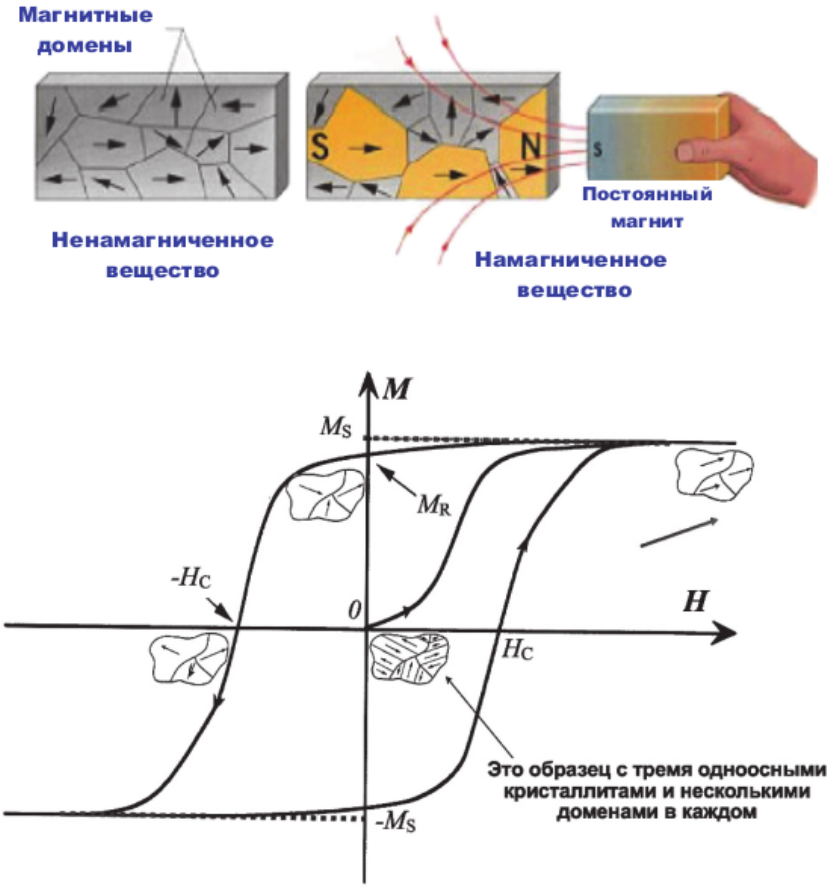


Рис. 3.19. Возникновение спонтанной намагниченности и кривая гистерезиса ферромагнитного материала (M_S – намагниченность насыщения; M_R – остаточная намагниченность; H_C – коэрцитивная сила)

Изменение намагниченности материала во внешнем магнитном поле связано с переходом через некоторый энергетический барьер, а каждый физический механизм, определяющий энергетический барьер, имеет свойственную ему размерную величину (корреляционный радиус). Обычно рассматривают три фундаментальных характеристических размера, связанных с процессом перемагничивания: длину кристаллической анизотропии l_K, протяженность внешнего магнитного поля l_H и магнитостатическую длину l_S, которые определяются следующими соотношениями: $l_K = \sqrt{\frac{J}{K}}$, $l_H = \sqrt{\frac{2J}{HMs}}$, $l_S = \sqrt{\frac{J}{2\pi Ms^2}}$, где J – плотность обменной энергии, K – константа магнитной анизотропии объемного материала, H – напряженность внешнего магнитного поля, M_S – намагниченность насыщения.

Если существует более чем один тип энергетического барьера, то доминируют магнитные свойства с наименьшей величиной характеристического размера; для большинства магнитных материалов это значение составляет от 1 до 100 нм. Например, для никеля в поле 1000 Э при комнатной температуре $l_S \approx 8$ нм, $l_K \approx 45$ нм, $l_H \approx 19$ нм.

В исходном (размагниченном) состоянии материал разбит на домены и его намагниченность в отсутствие поля минимальна – соответствует точке *0*. Приложение поля вызывает рост доменов, имеющих направление суммарного магнитного момента, близкое к направлению внешнего поля, за счёт смещения доменных стенок – такой процесс называется намагничиванием за счёт смещения доменных границ. При дальнейшем увеличении поля домены с энергетически невыгодными направлениями магнитных моментов будут полностью подавлены и образец перейдёт в монодоменное состояние. Однако направление намагниченности такого монодоменного образца не будет совпадать с направлением внешнего поля и при последующем росте напряженности поля намагниченность будет расти за счёт вращения вектора намагниченности. При достижении некоторого значения напряженности поля намагниченность образца перестанет изменяться, поскольку вектор намагниченности будет сориентирован в направлении магнитного поля почти полностью. Такое состояние называется состоянием магнитного насыщения, а достигнутая при этом намагниченность – намагниченностью насыщения *Ms*.

Структура магнитных доменов играет важную роль в магнитной записи информации (на базе подобных функциональных магнитных материалов и создается магнитная память). Современный этап развития магнитных устройств характеризуется переходом от использования дискретных магнитных компонентов к однородным магнитным средам, в которых носителями информации являются домены, а переработка информации реализуется на основе их направленного перемещения и взаимодействия. Например, развивается одно из перспективных направлений функциональной электроники – магнитная электроника – качественно новый этап в создании элементной базы для построения широкого класса логических и запоминающих устройств, многочисленных устройств обработки информации.

ГЛАВА 4. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Тепловые свойства материалов и их особенности

Важнейшей характеристикой большинства функциональных материалов являются их тепловые свойства, включающие (рис. 4.1) удельную теплоемкость, теплоту плавления (или кристаллизации, стеклования, плавления и т.п.), тепловое расширение, теплопроводность, термическое сопротивление, коэффициент термической диффузии и некоторые другие параметры. Тепловые характеристики функциональных материалов могут меняться в широких пределах, как, например, показано в табл. 4.1, для удельной теплоемкости.

Рис. 4.1. Тепловые свойства функциональных энергетических материалов

Таблица 4.1

Величины теплоемкости некоторых энергетических материалов

Вещество	Агрегатное состояние	Удельная теплоёмкость, кДж/(кг·К)
водород	газ	14,304
аммиак	газ	4,359–5,475
гелий	газ	5,193
вода (300 К, 27 °С)	жидкость	4,1806
литий	твёрдое тело	3,582
этанол	жидкость	2,438
лёд (273 К, 0 °С)	твёрдое тело	2,11
водяной пар (373 К, 100 °С)	газ	2,0784
нефтяные масла	жидкость	1,670–2,010
бериллий	твёрдое тело	1,825
азот	газ	1,040
воздух (100 % влажность)	газ	1,030
воздух (сухой, 300 К, 27 °С)	газ	1,007
кислород (O_2)	газ	0,918
алюминий	твёрдое тело	0,897
графит	твёрдое тело	0,709
стекло кварцевое	твёрдое тело	0,703
чугун	твёрдое тело	0,554
алмаз	твёрдое тело	0,502
сталь	твёрдое тело	0,468
железо	твёрдое тело	0,449
медь	твёрдое тело	0,385
латунь	твёрдое тело	0,377
молибден	твёрдое тело	0,251
олово (белое)	твёрдое тело	0,227
ртуть	жидкость	0,140
вольфрам	твёрдое тело	0,132
свинец	твёрдое тело	0,130
золото	твёрдое тело	0,129
Значения приведены для стандартных условий (T = +25 °С, P = 100 кПа), если это не оговорено особо.		

Тепловые свойства материалов как при низких, так и при высоких температурах принципиально важны для различных существующих и развивающихся энергетических систем и технологий. Материалы, при помощи которых можно транспортировать, преобразовывать, хранить и управлять теплотой, нужны для всех энергетических приложений. Важно отметить, что тепловые свойства могут существенно зависеть от структуры, химической природы и других особенностей тел, отличаться, например, в плотных и пористых структурах.

Функциональные энергетические материалы по своим свойствам переноса тепла можно отвести к нескольким типам, условно показанным на рис. 4.2.

Рис. 4.2. Виды переноса тепла в энергетических материалах

Ниже будут описаны показанные виды теплопереноса и энергетические технологии и направления, в которых подобные материалы встречаются.

4.2. Механизмы теплоемкости и теплопереноса в функциональных материалах

Большинство энергетических материалов являются изоляторами (диэлектриками), полупроводниками или металлами (проводниками). В подобных материалах носителями импульса и энергии (тепловыми носителями) являются, в основном, фононы (коллективные колебания кристаллической решетки) или электроны (дырки), что определяет как термодинамические функции материалов, так и их свойства теплопереноса. Для некоторых материалов, например, магнитных, вклад в теплоемкость и теплоперенос могут давать также коллективные колебания магнитных моментов (магноны или спиновые волны). Однако вклад таких возбуждений может проявляться только в исключительных случаях, и, как правило, мал по сравнению с фононами и электронами.

4.2.1. Вычисление термодинамических функций

На основе методов статистической физики можно проводить вычисления основных термодинамических функциональных материалов, включая внутреннюю энергию и теплоемкость.

4.2.1.1. Вычисление внутренней энергии и теплоемкости фононов (модель Дебая)

В качестве примера здесь приведены методы расчета внутренней энергии и фононной теплоемкости. Как отмечено выше, теплоемкость твердых тел связана с наличием в них электронов и фононов.

Сначала рассмотрим диэлектрические материалы, в которых тепловые свойства связаны с упругими колебаниями атомов (кристаллической решетки или аморфного тела).

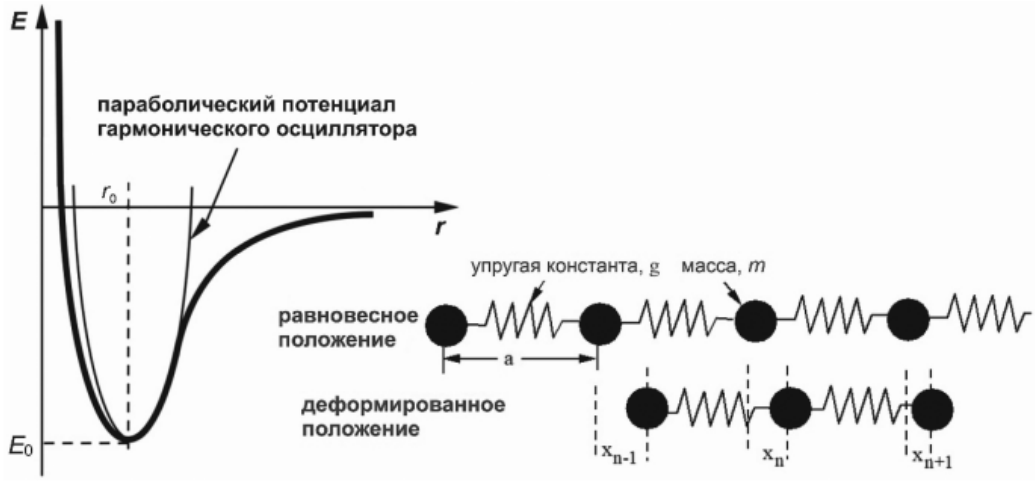


Рис. 4.3. Межатомные взаимодействия и характер коллективных колебаний (фононов) кристаллической решетки:

E – энергия, r – расстояние, r_0 – равновесный радиус, E_0 – равновесная энергия, x_{n-1}, x_n, x_{n+1} – смещение n-го атома из положения равновесия

Рассмотрим коллективные колебания кристаллической решетки – фононы, отвечающие за теплоемкость и теплопроводность диэлектрических кристаллов. Межатомные взаимодействия задаются кривой, показанной качественно на рис. 4.3. Энергетический спектр фононов в одномерной цепочке с одним атомом в ячейке определяется соотношением, связывающим частоту колебаний ω и волновое число k:

$$\omega = \sqrt{\frac{2g}{m}}\left(1-\cos ka\right)^{1/2}. \qquad (4.1)$$

Всего имеется одна продольная и две поперечных акустических моды, которые показаны на рис. 4.4. Групповая скорость фононов определяется при этом выражением $v_g = \mathrm{d}\omega / \mathrm{d}k$, а скорость звука – соотношением $v_s = \lim(k \to 0)\mathrm{d}\omega / \mathrm{d}k$.

Основные качественные особенности тепловых колебаний атомов кристаллической решетки можно выяснить, рассматривая гармонические колебания атомов в двух простейших одномерных моделях: моноатомной и двухатомной цепочки. Если в кристалле имеется два атома на ячейку, то уравнения движения двух атомов в ячейке дают новые – оптические – моды для коллективных колебаний атомов, показанные на рис. 4.5 (см. подробнее [79, 80, 84]).

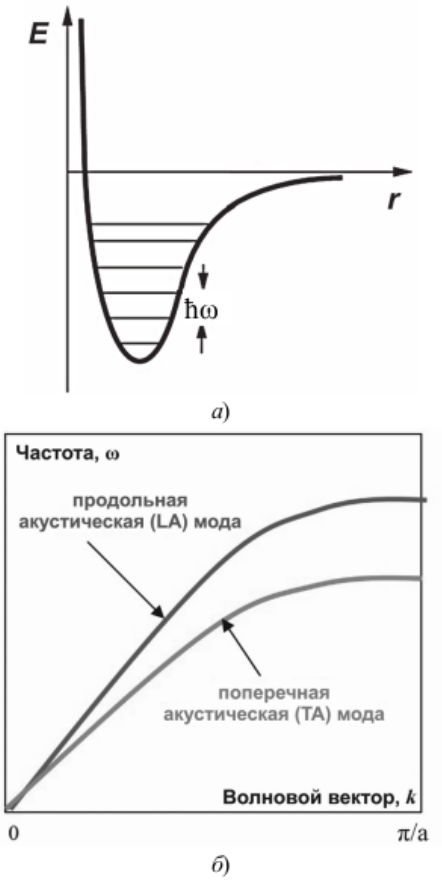


Рис. 4.4. Энергетический спектр квантового гармонического осциллятора (*а*) и фононные моды для кристаллов с одним атомом на ячейку (*б*)

При этом имеет место три акустических моды (одна продольная и две поперечных) и три оптических (одна продольная и две поперечных). Пример реальной дисперсионной кривой фононов в кристаллах GaAs (типичный полупроводник III–V с кристаллической решеткой цинковой обманки) приведен на рис. 4.6.

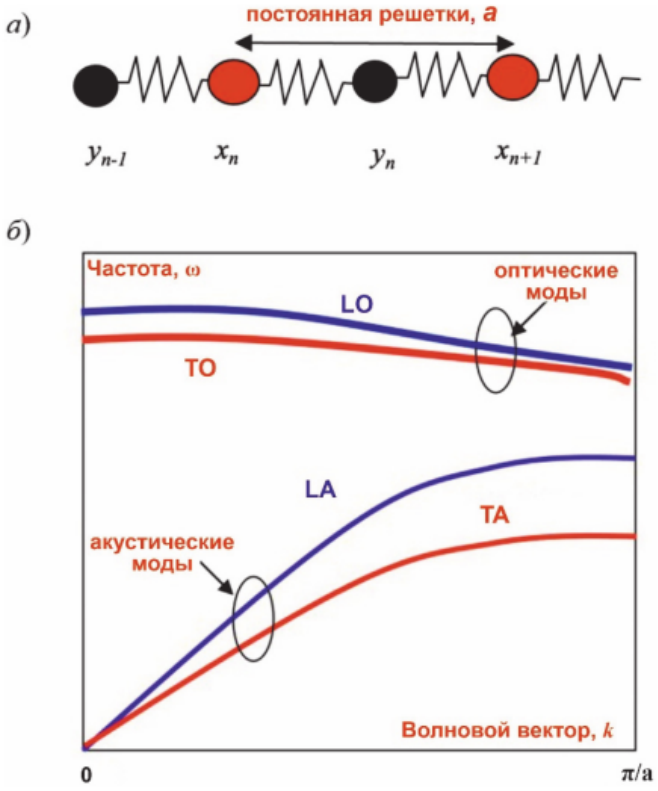


Рис. 4.5. Колебания двух атомов в ячейке (*а*) и спектр фононов в этом случае (*б*):
y_n , x_n – смещения атомов или ионов из положения равновесия

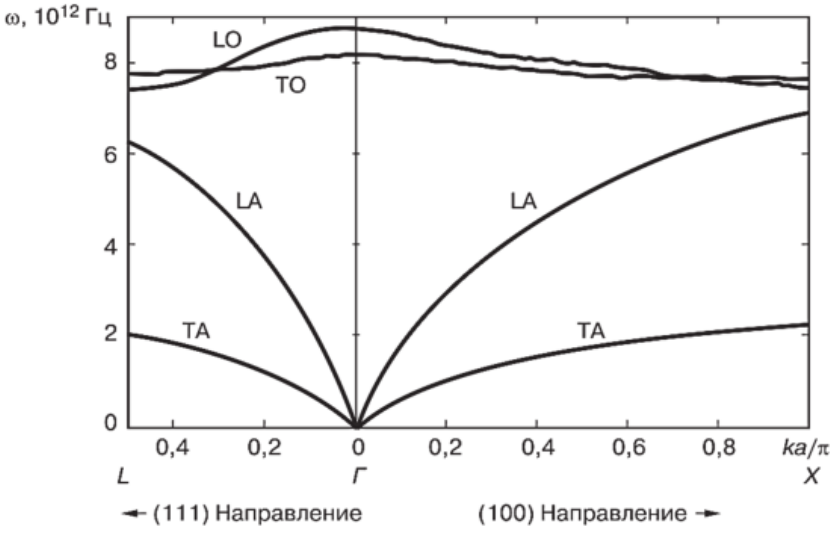


Рис. 4.6. Реальная дисперсионная кривая фононов для кристаллов GaAs:
L, *Γ*, *X* – центры симметрии кристалла, *k* – волновое число

Теперь покажем, как вводятся квантованные степени свободы на примере фононов. Как видно на рис. 4.4, *а*, общая энергия квантового осциллятора в параболическом потенциале есть

$$\varepsilon = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega, \tag{4.2}$$

где $n = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$; $\hbar\omega/2$ – энергия нулевых колебаний. В таком представлении фононы – кванты колебательной энергии $\hbar\omega$, которые «бегут» вдоль решетки. Суммарная энергия всех колебательных мод (фононов) в кристалле есть

$$\mathrm{E}_{ph} = \sum_{p} \sum_{\vec{k}} \left[\left\langle n(\omega_p(k)) \right\rangle + 1/2 \right] \hbar\omega_p(k), \tag{4.3}$$

где $\left\langle n(\omega_p(k)) \right\rangle$ – среднее число фононов в состоянии $\omega_p(k)$ (функция распределения Бозе-Эйнштейна для фононов), p – поляризация фононов.

Всего имеется четыре типа поляризации: продольные акустические фононы (*англ*. longitudinal acoustic, LA), поперечные акустические фононы (англ. transverse acoustic, TA), продольные оптические фононы (LO) и поперечные оптические фононы (TO). Поскольку в кристалле волновые векторы можно считать почти непрерывными, при замене суммы на интеграл в (4.1) и используя плотность числа состояний, получим

$$\mathrm{E}_{ph} = \sum_{p} \int_{0}^{\infty} \left[\left\langle n(\omega_p(k)) \right\rangle + 1/2 \right] \hbar\omega_p \frac{4\pi k^2 \mathrm{d}k}{(2\pi/L)^3}. \tag{4.4}$$

Переходя от интегрирования по волновым векторам к интегрированию по частотам (энергиям), определим плотность энергии

$$\varepsilon_{ph} = \sum_{p} \int \left[\left\langle n(\omega) \right\rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega D(\omega) \mathrm{d}\omega / V. \tag{4.5}$$

Отсюда получаем общую формулу для удельной теплоемкости

$$C_{ph} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_{ph}}{\mathrm{d}T} = \sum_{p} \int \frac{\mathrm{d}\langle n \rangle}{\mathrm{d}T} \hbar\omega D(\omega) \mathrm{d}\omega. \tag{4.6}$$

В приближении Дебая принимается, что дисперсионное уравнение имеет вид $\omega = v_s k$, где v_s – скорость звука в кристалле (рис. 4.4 *б*). Плотность состояний в модели Дебая есть

$$D(\omega) = V \frac{g^2(\omega)}{2\pi^2} \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}\omega} = V \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_s^2}, \tag{4.7}$$

при этом ансамбль фононов подчиняется статистике Бозе-Эйнштейна

$$\left\langle n_{ph} \right\rangle = \frac{1}{\exp\left(\hbar\omega / k_B T \right) - 1}. \tag{4.8}$$

В 3D допустимые волновые векторы $k = 2\pi / L, 4\pi / L, 6\pi / L, \ldots$. При этом энергия решетки есть

$$E_{ph} = \sum_{p} \sum_{k} \left[\left\langle n\left(\omega_{k,p}\right) \right\rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega_{k,p}, \tag{4.9}$$

где p – поляризация (LA, TA, LO, TO), k – волновой вектор.

Плотность энергии фононов

$$\varepsilon_{ph} = \frac{E_{ph}}{V} = \sum_{p} \int \left[\left\langle n(\omega) \right\rangle + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega D(\omega) \mathrm{d}\omega. \tag{4.10}$$

Напомним, как получается закон Дебая для теплопроводности диэлектриков (фононный вклад). Если рассмотреть трехмерный кристалл, то волновые вектора по каждому из трех направлений удовлетворяют соотношению

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \ldots; \pm \frac{N\pi}{L}, \tag{4.11}$$

где L – размер кристалла по каждому из направлений, k – волновой вектор, N – число атомов. Плотность числа фононный состояний есть (число состояний, приходящихся на интервал k)

$$D(\omega) = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \frac{1}{\mathrm{d}\omega / \mathrm{d}k}; \qquad V = L^3. \tag{4.12}$$

Если $k = k(\omega)$, то можно ввести плотность числа состояний фононов как число колебательных состояний между ω и ω+dω в 3D

$$D(\omega) = \frac{k^2(\omega)}{2\pi^2} \frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}\omega} = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v_s^3}, \tag{4.13}$$

где использовано, что в модели Дебая полагается $\omega = v_s k$ (рис. 4.6). Теплоемкость кристаллической решетки в этом случае находится как

$$C_{ph} = \frac{\mathrm{d}\varepsilon_l}{\mathrm{d}T} = \sum_{p} \int \frac{\mathrm{d}\langle n \rangle}{\mathrm{d}T} \hbar \omega D(\omega) \mathrm{d}\omega. \tag{4.14}$$

Тогда теплоемкость в 3D в дебаевском приближении равна:

$$C_{ph} = 9\eta k_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \left[\int_0^{\theta_D / T} \frac{e^x x^4 \mathrm{d}x}{\left(e^x - 1\right)^2} \right], \tag{4.15}$$

где температура Дебая равна (в табл. 4.2 приведены характерные температуры Дебая для разных кристаллов)

$$\theta_D = \frac{\hbar v_s \left(6\pi^2 \eta\right)^{1/3}}{k_B}. \tag{4.16}$$

Таблица 4.2

Характерные температуры Дебая некоторых кристаллов, К

Вещество	θ_D, K		Вещество	θ_D, K
C (алмаз)	1860		**Ga**	240
Si	645		**NaF**	492
Ge	374		**NaCl**	321
B	1250		**NaBr**	224
Al	428		**NaI**	164
Fe	470		**Pb**	105

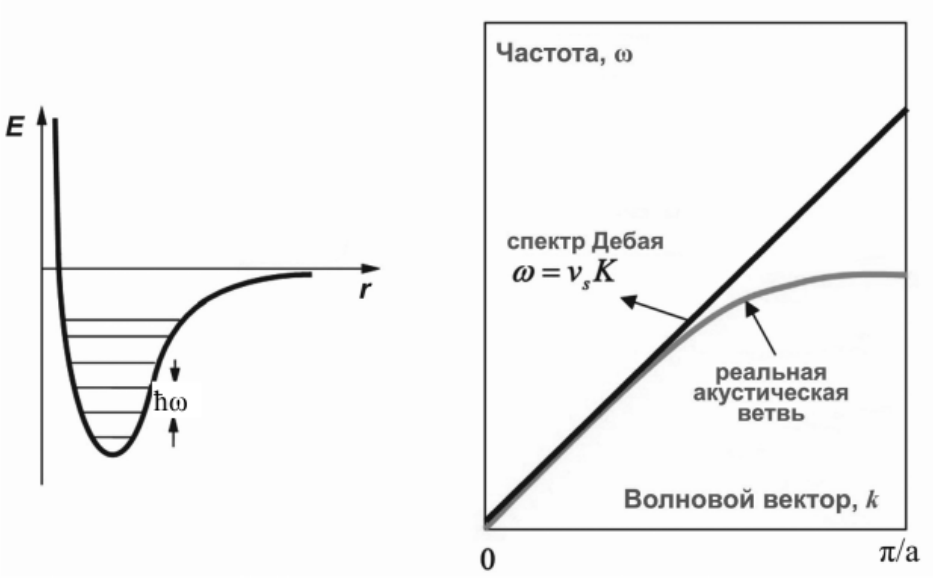


Рис. 4.7. Спектр квантового гармонического осциллятора (*а*), реальная акустическая ветвь и спектр модели Дебая (*б*)

В общем случае, когда $T \ll \theta_D$, имеют место соотношения $\varepsilon_{ph} \propto T^{d+1}$, $C_{ph} \propto T^d$ (d =1, 2, 3 – размерность образца). При d = 3, когда $T \ll \theta_D$, имеем $\varepsilon_{ph} \propto T^4$, $C_{ph} \propto T^3$. Для кристалла алмаза на рис. 4.8 показана теплоемкость как функция температуры.

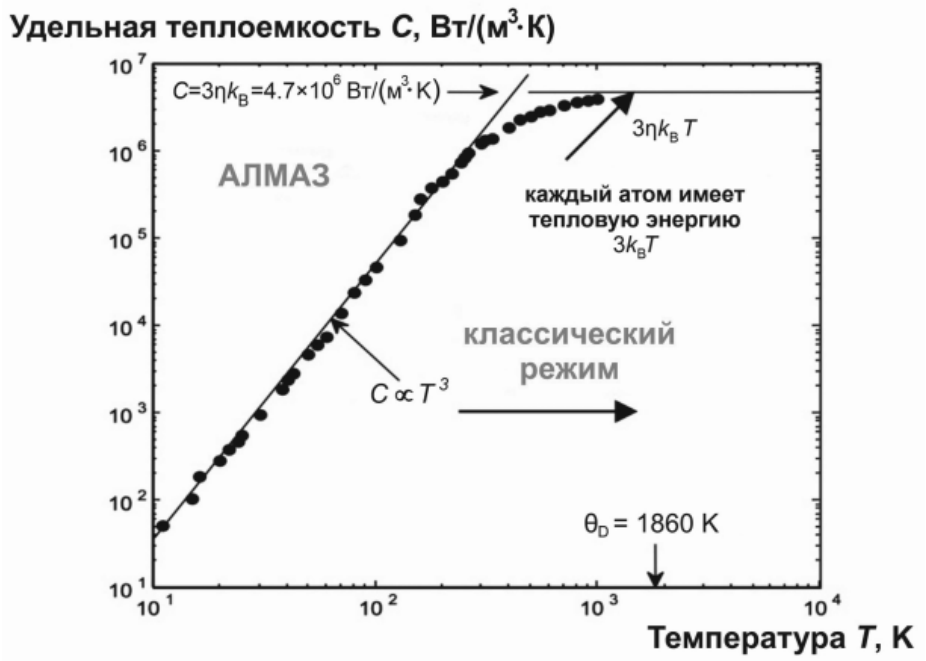


Рис. 4.8. Зависимость удельной теплоемкости *C* кристалла алмаза от температуры *T*:
• экспериментальные данные

4.2.1.2. Вычисление внутренней энергии и теплоемкости электронов

Теперь получим теплоемкость электронного газа (металлы). Пусть имеется N электронов, которые подчиняются статистике Ферми-Дирака. Каждое состояние может быть занято двумя электронами противоположными спинами (согласно принципу Паули). Общее число электронов можно записать через параметры k-пространства $N = 2\dfrac{(4\pi k_F^3 / 3)}{(2\pi / L)^3} = k_F^3 V / 3\pi^2$, где $k_F = (3\pi^2 N / V)^{1/3}$ – волновое число Ферми. Соответствующие энергия, температура и скорость Ферми есть $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m = \hbar^2 (3\pi^2 N / V)^{2/3} / 2m$, $v_F = \hbar k_F / m = \hbar(3\pi^2 N / V)^{1/3} / m$, $T_F = \varepsilon_F / k_B$.

Далее, суммируя по всем k-состояниям и считая, что уровни энергии очень близки, найдем число электронов

$$N = 2\sum_{k \le k_F} f(\varepsilon(k)) \to (\Delta k \to 0)\frac{2}{(2\pi / L)^3}\int_0^{k_F} 4\pi k^2 f(\varepsilon)\mathrm{d}k \qquad (4.17)$$

и энергию

$$E = 2\sum_{k\le k_F} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} f(\varepsilon(k)) \to (\Delta k \to 0) \to \frac{2}{(2\pi / L)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} 4\pi k^2 f(\varepsilon)\mathrm{d}k\,, \qquad (4.18)$$

где $f(\varepsilon)$ – функция распределения Ферми–Дирака. Перейдем от переменной k к энергии, тогда $k = (2m\varepsilon)^{1/2} / \hbar \to \mathrm{d}k = (m / 2\varepsilon\hbar^2)^{1/2}\,\mathrm{d}\varepsilon$, и получаем

$$n_e = (N/V) = \int_0^\infty f(\varepsilon) D_e(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon,\ \varepsilon_e = (\varepsilon / V) = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D_e(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon, \qquad (4.19)$$

где $D_e(\varepsilon)$ – плотность числа электронных состояний (число k-состояний в полосе энергий между ε и $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$) равно $D_e(\varepsilon) = (m / \hbar^2\pi^2)(2m\varepsilon / \hbar^2)^{1/2}$. Тогда электронная теплоемкость есть

$$C_e = d\varepsilon_e / \mathrm{d}T = \int_0^\infty \varepsilon D_e(\varepsilon) \frac{\mathrm{d}f(\varepsilon)}{\mathrm{d}T}\mathrm{d}\varepsilon. \qquad (4.20)$$

Проведя интегрирование, окончательно получаем теплоемкость электронов

$$C_e = \frac{\pi^2}{2}\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F}\right) n_e k_B. \qquad (4.21)$$

Таким образом, в диэлектриках, где основной вклад дают фононы, теплоемкость определяется законом Дебая – теплоемкость падает как кубическая степень температуры, а в металлах (электронный вклад) – линейно.

4.3. Температуры и теплоты плавления и кристаллизации

При плавлении твердого вещества увеличиваются расстояния между частицами, образующими кристаллическую решетку, и происходит разрушение самой решетки. Это означает, что в процессе плавления увеличивается молекулярно-потенциальная энергия вещества, т.е. плавление вещества самопроизвольно происходить не может, так как на этот процесс необходимо затрачивать энергию.

При кристаллизации происходит сближение частиц, которые образуют решетку, а их потенциальная энергия уменьшается. Следовательно, кристаллизация может произойти только тогда, когда жидкость отдает свою энергию каким-либо внешним телам.

Таким образом, единица массы жидкого вещества обладает бóльшей внутренней энергией, чем единица массы того же вещества в твердом состоянии, даже если их температура одинакова. Область, в которой вещество однородно по всем физическим и химическим свойствам, называется фазой состояния этого вещества. Отметим, что твердая и жидкая фазы вещества при одинаковой температуре могут оставаться в равновесии сколь угодно долго, если твердая фаза не

сможет получить энергию, а жидкая – ее отдать. Например, лед может долго плавать в воде, если температура всех окружающих тел будет одинакова и равна 0°С.

Пусть имеется только твердая фаза вещества, которая получает энергию от других тел. Тогда сначала будет возрастать и молекулярно-потенциальная, и молекулярно-кинетическая энергии этого вещества, поскольку и расстояния между частицами в кристаллической решетке, и скорости их движения будут увеличиваться. Затем, при определенной температуре, начнется разрушение кристаллической решетки. Пока все вещество не расплавится, его температура остается неизменной, а вся получаемая веществом энергия идет только на работу по преодолению сил молекулярного сцепления. Когда останется только жидкая фаза, то, продолжая получать энергию, она будет уже нагреваться, т.е. начнет возрастать ее молекулярно-кинетическая энергия.

Если жидкая фаза будет отдавать свою энергию окружающим телам, то все описанные процессы повторятся в обратном порядке.

У аморфных веществ процессов плавления и отвердевания не наблюдается. При нагревании они постепенно размягчаются, а при охлаждении постепенно густеют. Температура аморфных веществ в указанных случаях непрерывно изменяется, а границы между твердой и жидкой фазами не существует, так как вся их масса имеет однородный вид.

Таким образом, плавление и кристаллизацию можно наблюдать только у кристаллических тел (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Температура плавления некоторых металлов

Металл	**Скрытая теплота плавления ΔH_m, ккал/моль**	**Температура плавления T_m, K**	
		расчётная	**экспериментальная**
алюминий	2,58	876	933
ванадий	5,51	1857	2180
марганец	3,50	1179	1517
железо	4,40	1428	1811
никель	4,18	1406	1728
медь	3,12	1051	1357
цинк	1,73	583	692
олово	1,72	529	505
молибден	8,74	2945	2890

Таблица 4.4

Удельная скрытая теплота различных веществ

Вещество	Удельная теплота плавления, Дж/кг	Температура плавления, °С	Удельная теплота парообразования, Дж/кг	Температура кипения, °С
алюминий	$3{,}9 \cdot 10^5$	660	$4{,}0 \cdot 10^5$	2519
железо	$2{,}47 \cdot 10^5$	1538	$6{,}3 \cdot 10^6$	2862
этанол	$1{,}1 \cdot 10^5$	–114,3	$8{,}55 \cdot 10^5$	78.3
диоксид углерода	$1{,}8 \cdot 10^5$	–57	$5{,}8 \cdot 10^5$	–78
золото	$0{,}67 \cdot 10^5$	1064	$1{,}72 \cdot 10^6$	2856
медь	$2{,}1 \cdot 10^5$	1083	$4{,}73 \cdot 10^6$	2566
свинец	$0{,}25 \cdot 10^5$	327,46	$8{,}6 \cdot 10^5$	1751
вода	$3{,}4 \cdot 10^5$	0	$2{,}3 \cdot 10^6$	100

Таблица 4.5

Физические свойства некоторых функциональных материалов

Материалы			
Материалы	**Плотность, г/см^3**	**Температура плавления, К**	**Температура кипения, К**
вода	1	273	373
припой (Pb60Sn40)		461	
парафин	0.9	321,15	643
водород	0,00008988	14,01	20,28
гелий	0,0001785	—	4,22
бериллий	1,85	1551	3243
углерод	2,267	—	4,000
азот	0,0012506	63,15	–77,36
кислород	0,001429	54,38	90,20
натрий	0,971	370,87	1156
магний	1,738	923	1363
алюминий	2,698	933,47	2792,15
сера	2,067	388,36	717,87
хлор	0,003214	172,2	239,11
калий	0,862	336,8	1047

Окончание табл. 4.5

Материалы			
Материалы	**Плотность, г/см^3**	**Температура плавления, К**	**Температура кипения, К**
титан	4,54	1943	3560
железо	7,874	1812	3134
никель	8,912	1728	3186
медь	8,96	1356,55	2840,15
цинк	7,134	692,88	1180,15
галлий	5,907	302,9146	2477
серебро	10,501	1235	2440
кадмий	8,69	594,22	1040,15
индий	7,31	429,75	2345
йод	4,93	386,85	457,4
тантал	16,654	3290	5731
вольфрам	19,25	3695	5828
платина	21,46	2041,4	4098
золото	19,282	1337,33	3129
ртуть	13,5336	234,32	629,88
свинец	11,342	600,61	2022
висмут	9,807	544,7	1837

При плавлении происходит переход от упорядоченного расположения частиц в решетке твердого тела к их беспорядочному расположению в жидкости; поэтому при плавлении и отвердевании вещества происходит заметное изменение его объема. Например, при затвердевании расплавленного в пробирке нафталина в нем образуется углубление. У подавляющего большинства веществ объем при плавлении увеличивается, а при отвердевании уменьшается; при этом изменяется и плотность этих веществ: при плавлении плотность уменьшается, а при отвердевании увеличивается. Например, кристаллики твердого нафталина тонут в расплавленном нафталине.

Проделав такого рода эксперимент с висмутом, можно убедиться, что твердый висмут плавает в жидком висмуте. Лед, представляющий собой молекулярный кристалл (молекулы расположены вплотную друг к другу, но при этом образуют ажурную конструкцию, в которой имеются значительные внутренние

пустоты), также плавает в воде. Некоторые вещества, например висмут, лед, галлий, германий, кремний, чугун, при плавлении сжимаются, а при отвердевании расширяются. Эти отклонения от общего правила объясняются особенностями строения кристаллических решеток этих веществ. Например, кристаллическая решетка атомных кристаллов германия и кремния (решетка типа алмаза) отличается невысокой плотностью упаковки атомов, и при плавлении эти вещества уменьшаются в объеме. При плавлении льда расстояния между ближайшими молекулами H_2O увеличиваются, как и у других веществ, но ажурное строение кристалла ломается и за счет заполнения молекулами внутренних пустот общий объем вещества уменьшается. Поэтому вода оказывается плотнее льда.

Исследования показали, что после плавления в воде остаются отдельные части кристаллической решетки, в которых сохраняются пустоты. Они постепенно разрушаются лишь в процессе дальнейшего нагревания воды. Поэтому вода сжимается при нагревании до температуры 4 °С. При 4 °С процессы исчезновения пустот и увеличения расстояний между молекулами при нагревании компенсируются, и при дальнейшем нагревании вода начинает расширяться. При охлаждении воды все описанные процессы происходят в обратном порядке. Таким образом, вода имеет наибольшую плотность только при 4°С. Это свойство воды имеет огромное значение в природе. Расширение воды при замерзании ведет к разрушению горных пород, предохраняет водоемы от промерзания и т.п. (видимо поэтому на дне рек и озер зимой сохраняется температура 4°С).

Изменение объема металлов при плавлении и отвердевании имеет существенное значение в литейном деле.

Также отметим, что изменение внешнего давления на твердое вещество отражается на температуре плавления этого вещества. В тех случаях, когда объем вещества при плавлении возрастает, увеличение внешнего давления, которое затрудняет процесс плавления, приводит к повышению температуры плавления. Если же объем вещества при плавлении уменьшается, то увеличение внешнего давления ведет к понижению температуры плавления этого вещества, так как повышенное давление в этом случае помогает процессу плавления. Важно, что только очень большое увеличение давления заметно изменяет температуру плавления вещества. Например, чтобы понизить температуру плавления льда на 1 кельвин, давление нужно повысить на 130 атмосфер.

Температуру плавления вещества при нормальном атмосферном давлении называют точкой плавания вещества (табл. 4.5).

4.4. Удельная теплота плавления и кристаллизации

Удельная теплота плавления λ тоже зависит от давления. При больших внешних давлениях вещество в процессе расширения должно совершать заметную

работу против сил внешнего давления. Поэтому у тех веществ, которые при плавлении расширяются, удельная теплота плавления при увеличении внешнего давления возрастает, а у льда, висмута и галлия – убывает. Например, если при нормальном давлении для ртути $\lambda_{Hg} = 11{,}5 \cdot 10^3$ Дж/кг и для висмута $\lambda_{Bi} = 54{,}5 \cdot 10^3$ Дж/кг, то при давлении $12 \cdot 10^3$ атм. $\lambda_{Hg} = 13{,}2 \cdot 10^3$ Дж/кг и $\lambda_{Bi} = 38{,}1 \cdot 10^3$ Дж/кг (табл. 4.6).

Таблица 4.6

Удельная теплота плавления материалов
(при температуре плавления и атмосферном давлении)

Вещество	**Удельная теплота плавления, кДж/кг**
алюминий	390
железо	247
золото	67
лед	333,5
медь	213
нафталин	151
олово	59
платина	101
ртуть	12
свинец	25
серебро	105
цинк	112
чугун (белый)	130
чугун (серый)	100

4.5. Тепловое расширение материалов

Основной закон теплового расширения гласит, что тело с линейным размером L в соответствующем измерении при увеличении его температуры на ΔT и отсутствии внешних механических сил расширяется на величину ΔL, равную: $\Delta L = \alpha L \Delta T$, где α – *коэффициент линейного теплового расширения.*

Аналогичные формулы имеются для определения изменения площади и объёма тела при тепловом расширении.

В случае, когда коэффициент теплового расширения не зависит ни от температуры, ни от направления расширения, вещество будет равномерно расширяться по всем направлениям в соответствии с вышеприведённой формулой. Если

в твёрдом теле основным механизмом расширения и других тепловых эффектов является увеличение амплитуды колебаний кристаллической решетки, то в случае жидкости – это уменьшение числа ближайших соседей Z, которое характеризует ближний порядок (кристалл обладает как дальним, так и ближним порядком, жидкость – только ближним; следовательно, кристалл сохраняет и объём, и форму, жидкость – только объём, а газ не имеет ни фиксированного объёма, ни формы).

Поэтому простая дырочная модель жидкости, исходящая из наличия в жидкости ближнего порядка, характеризующегося числом ближайших соседей Z, хорошо описывает тепловое расширение и другие температурные эффекты вплоть до критической температуры, по крайней мере, в достаточно простых жидкостях.

4.6. Коэффициент термической диффузии

Коэффициент диффузии – количественная характеристика скорости диффузии, равная количеству вещества (в массовых единицах), проходящего в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м^2) в результате теплового движения молекул при градиенте концентрации, равном единице (соответствующем изменению 1 моль/л → 0 моль/л на единицу длины). Коэффициент диффузии определяется свойствами среды и типом диффундирующих частиц. Обозначается буквой D, в СИ измеряется в м^2/с.

Коэффициент диффузии фигурирует в выражении первого закона Фика, связывающего градиент концентрации вещества [моль/(м^3·м)] и диффузионный поток [моль/(м^2·с)]. В одномерной системе связь выглядит как

$$J = -D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}. \tag{4.22}$$

Знак «–» в этом выражении указывает направление потока от больших концентраций к меньшим.

В твердых материалах зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \tag{4.23}$$

где D – коэффициент диффузии, м^2/с; D_0 – максимальный коэффициент диффузии, м^2/с; E_a– энергия активации диффузии в материале, Дж/моль; $R \approx 8{,}31446$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

4.7. Перенос тепла в функциональных энергетических материалах

4.7.1. Средняя длина свободного пробега в межмолекулярных взаимодействиях в газах и теплопроводность

Рассмотрим перенос тепла в классической кинетической теории газов (рис. 4.9). Пусть общий путь, проходимый молекулами, есть L. Общий объем, занимаемый носителями при транспорте есть $\pi d^2 L$ (плотность молекул в объеме равна n, d – диаметр молекул). Общее число молекул, столкнувшихся в объеме, – $\pi n d^2 L$. Тогда среднее расстояние между столкновениями $\Lambda = L$/(число столкновений), что дает:

$$\Lambda = \frac{L}{n\pi d^2 L} = \frac{1}{n\sigma}, \tag{4.24}$$

где σ – сечение столкновений. Средняя длина свободного пробега газовых молекул может быть выражена через плотность молекул идеального газа (с использованием закона идеального газа $n = p / k_B T$):

$$\Lambda = k_B T \,/\, p\sigma. \tag{4.25}$$

Сделаем оценки: диаметры молекул $d \approx 2\text{Å} = 2 \times 10^{-10}$ м, сечение столкновений: $\sigma \approx 1{,}3 \cdot 10^{-19}$ м, тогда средняя длина свободного пробега при атмосферном давлении $\Lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \approx \frac{1{,}38 \times 10^{-23} \times 300}{1{,}4 \times 3{,}14 \times 10^5 \times 1{,}3 \times 10^{-19}} \approx 2{,}4 \times 10^{-7}$ м или 0,24 мкм. При $p \approx 1$ торр, $\Lambda \approx 200$ мкм; если $p \approx 1$ мторр, то $\Lambda \approx 20$ см. Допустим теперь, что кроме столкновений между молекулами, имеют место столкновения со стенками (рис. 4.10). Тогда эффективная длина свободного пробега может быть вычислена как $c_\Sigma = \Lambda_0^{-1} + l_b^{-1}$, где Λ_0 – длина свободного пробега в объеме, l_b – длина свободного пробега при столкновениях со стенкой.

В кинетической теории можно вычислить и поток тепла в идеальном газе. Пусть ε – внутренняя энергия газа, тогда полный поток энергии на одну молекулу есть

$$q_z = \frac{1}{2} \upsilon_z \left[\upsilon(z - \Lambda_z) - \upsilon(z + \Lambda_z) \right], \tag{4.26}$$

где z – координата, v_z – компонента скорости.

Разлагая последнее выражение в ряд Тейлора, получаем

$$q_z = -\upsilon_z \Lambda_z \frac{d\varepsilon}{dz} \approx -(\cos^2 \theta) \upsilon \Lambda \frac{d\varepsilon}{dz}. \tag{4.27}$$

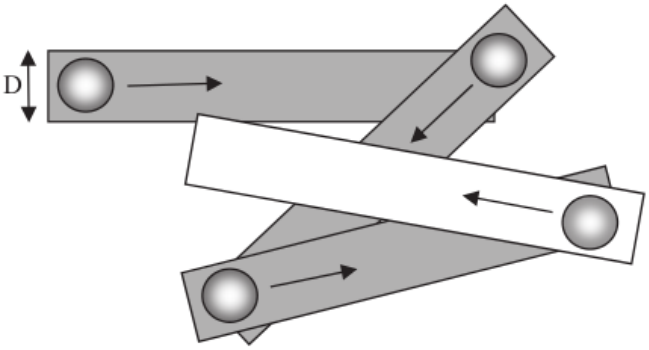


Рис. 4.9. Определение средней длины свободного пробега в газе
(объемы, занимаемые молекулами после столкновений)

Интегрируя по полному углу, получим общий поток энергии (тепла)

$$q_z = -\frac{1}{2\pi}\upsilon\Lambda\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}z}\left[\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\theta=0}^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\varphi\right]\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \approx -\frac{1}{3}C\upsilon\Lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}, \qquad (4.28)$$

откуда следует выражение для теплопроводности в газах

$$\lambda \approx \frac{1}{3}C\upsilon\Lambda, \qquad (4.29)$$

которая пропорциональна теплоемкости C, скорости молекул v и средней длине свободного пробега Λ.

Оценим теплопроводность в газах. Для одноатомных газов $C=(3/2)nk_B$, для двухатомных $C=(5/2)nk_B$. Учитывая, что распределение Максвелла–Больцмана по скоростям имеет вид $f_{MB} \sim \exp(-m\upsilon^2/2k_BT)$, получаем для максимально вероятной скорости $\mathrm{d}f_{MB}/\mathrm{d}\upsilon=0$, $\upsilon_0=\sqrt{2k_BT/m}$, для средней скорости – $\langle \mathrm{v} \rangle = \int_0^\infty \upsilon f_{\mathrm{MB}}\mathrm{d}\upsilon = \sqrt{8k_BT/\pi m}$ и для среднеквадратичной (тепловой) скорости – $\upsilon_T = \sqrt{\int_0^\infty \upsilon^2 f_{MB}\mathrm{d}\upsilon} = \sqrt{3k_BT/m}$. Именно тепловая скорость входит в теплопроводность газов. Например, для гелия m=6,65·10^{-27} кг, $\upsilon_T=\sqrt{3k_BT/m} \approx$ $\approx \sqrt{\frac{3\times1,38\times10^{-23}\times273}{6,65\times10^{-27}}} = 1303,7$ м/сек. Отсюда $\lambda \approx \frac{1}{3}C\upsilon\Lambda \approx 5,2$ кДж/кг·К. Заметим, что в общем случае теплопроводность газов есть

$\lambda \approx \frac{1}{3}\beta C\upsilon\Lambda = \frac{1}{3}\beta n k_B \Lambda\sqrt{3k_BT/m}$, где β – число атомов в молекуле. Если средняя длина свободного пробега ограничена межмолекулярными столкновениями, то $\lambda \approx \frac{1}{3}\beta C\upsilon\Lambda = \frac{1}{3\sigma}\beta k_B \Lambda\sqrt{3k_BT/m}$ (рис. 4.10).

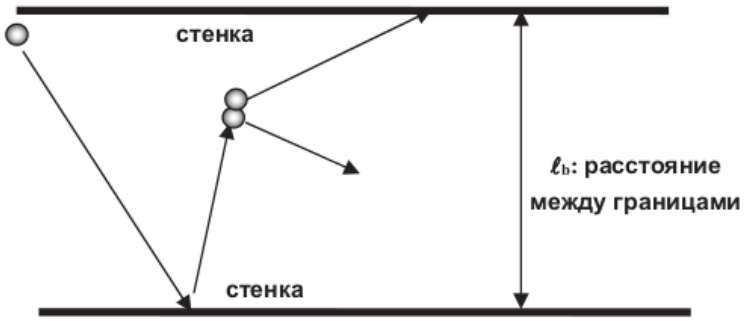


Рис. 4.10. Эффективная длина свободного пробега

Таким образом, теплопроводность газов не зависит от плотности, а, следовательно, и от давления. Если же кроме межмолекулярных столкновений, есть еще столкновения молекул со стенкой, то теплопроводность будет зависеть и от давления.

4.7.2. Перенос тепла в твердых диэлектриках – фононная теплопроводность

Рассмотрим коллективные колебания кристаллической решетки – фононы, которые и отвечают за перенос тепла в диэлектриках. В таком представлении фононы – кванты колебательной энергии $\hbar\omega$, которые «бегут» вдоль решетки. Теплопроводность фононного газа можно вычислить, используя в первом приближении кинетической теории газов соотношения:

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} \upsilon_s \Lambda_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} \upsilon_s^2 \tau_{ph}, \qquad (4.30)$$

где τ_{ph} – время релаксации фононов.

Основные механизмы фононного рассеяния в диэлектриках:

- граничное рассеяние;
- рассеяние на дефектах и дислокациях;
- фонон-фононное рассеяние.

На рисунке 4.11,*а* показана качественная зависимость средней длины свободного пробега фононов при различных механизмах рассеяния в разных диапазонах температур, а на рис. 4.11,*б* – зависимость теплопроводности от температуры.

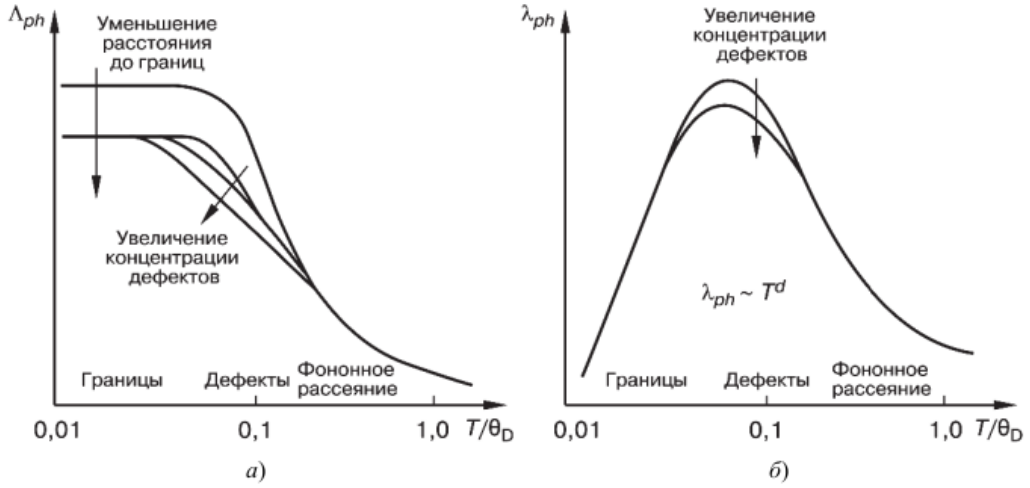


Рис. 4.11. Качественный вид средней длины свободного пробега фононов Λ_{ph} (*а*) и теплопроводности диэлектриков λ_{ph} (*б*) как функции температуры T/θ_D

В качестве примера на рис. 4.12 представлена теплопроводность алмаза как функция температуры.

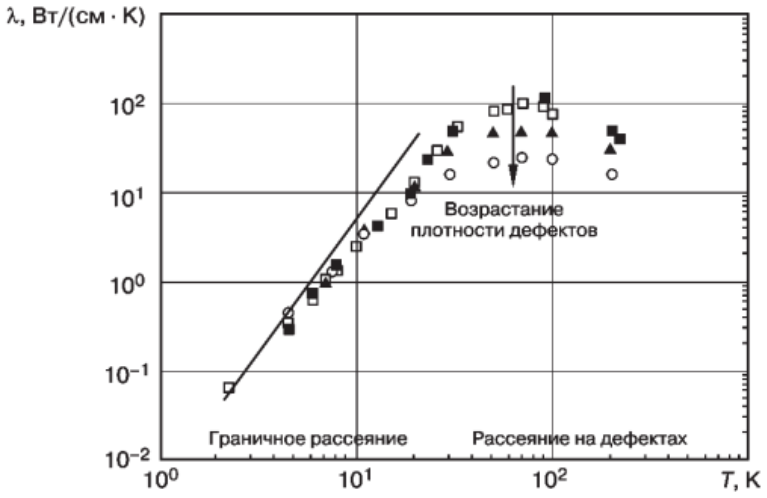


Рис. 4.12. Теплопроводность λ алмаза как функция температуры *T*:
значки на графике – экспериментальные значения
при различной плотности дефектов

Несмотря на возможность использования кинетической теории газов для определения основных термодинамических и кинетических характеристик электронов и фононов, имеются существенные недостатки кинетической теории:

• рассматривается локальное термодинамическое равновесие: $u=u(T)$, которое нарушается, когда размер системы $L \le \Lambda$ и характерные времена процессов $t \le \tau$;

• рассматриваются простые постоянные скорости частиц и длины свободного пробега и времена свободного пробега; это условие нарушается, когда $\upsilon_g(\omega)$ или $\tau(\omega)$.

Для большинства случаев невозможно решить неравновесные проблемы:

• взаимодействие с коротким лазерным импульсом;

• перенос больших электрических полей в устройствах и т.д.

Нельзя учесть и волновые эффекты: интерференцию, дифракцию и туннелирование.

Согласно рассмотренной выше кинетической теории теплопроводности газов, по аналогии можно записать для фононной теплопроводности диэлектриков $\lambda \approx 1/3 C_{ph} \upsilon_S \Lambda_{ph}$, где C_{ph}, υ_S, Λ_{ph} – теплоемкость, групповая скорость и длина свободного пробега фононов соответственно.

В твердом теле имеется несколько механизмов рассеяния фононов: фонон-фононное рассеяние, рассеяние на дефектах, границах зерен, дислокациях, примесях и на границе (граничное рассеяние). Каждый тип рассеяния дает свой вклад в длину свободного пробега, поэтому, согласно правилу Маттиссена, имеем $\Lambda_\Sigma^{-1} = \Lambda_{ph}^{-1} + \Lambda_d^{-1} + \Lambda_b^{-1}$, где Λ_{ph}, Λ_d, Λ_b – соответствующие длины сводного пробега при фонон-фононном рассеянии, рассеянии на дефектах (дислокациях, примесях) и на границе.

Наличие неоднородностей в кристалле меняет свойства тела, в частности жесткость связей атомов (акустический импеданс). Похожее явление имеет место при рассеянии электромагнитных волн в результате изменения оптического показателя преломления. Средняя длина свободного пробега при рассеянии на неоднородностях есть $\Lambda_i \sim (\sigma n_i)^{-1}$ (n_i – концентрация неоднородностей), а сечение рассеяния есть $\sigma_{ph-i} \approx \pi r_i^2 \left[\chi^4 / (\chi^4 + 1) \right]$, где r_i – радиус неоднородности, λ – длина волны фононов, $\chi = 2\pi r_i/\lambda$. Если $\chi \to 0$, то $\sigma_{ph-i} \sim \chi^4$ (рэлеевское рассеяние); если $\chi \to \infty$, то $\sigma_{ph-i} \sim \pi r_i^2$. Следовательно, для $\lambda \gg r_i$ имеем $\sigma_{ph-i} \sim (r_i / \lambda)^4$, для $\lambda \ll r_i$ – $\sigma_{ph-i} \sim r_i^2$.

Для объемных материалов (сплавов) существует так называемый *предельный закон теплопроводности*: неоднородности и атомы сплава рассеивают только коротковолновые фононы – отсутствует эффект при низких температурах (рис. 4.11). Как будет видно далее, для наноструктур не существует такого предела в силу характера рассеяния в них фононов. Используя формулу для теплопроводности фононов (4.30) и эффективную длину свободного пробега Λ_Σ, можно получить качественную зави-

симость теплопроводности от температуры (рис. 4.11,б). Хорошо видно, что в области $0 < (T / \theta_D) < 1$ вклад в теплопроводность в основном вносит фонон-фононное рассеяние, в области $(T / \theta_D) < 0{,}1$ – дефекты и неоднородности, а в области $(T / \theta_D) \le 0{,}01$ – рассеяние на границах, причем теплопроводность возрастает в последнем случае примерно как $\lambda_{ph} \sim T^d$, где d – характерный размер образца.

4.7.3. Перенос тепла в металлах

Теплоперенос в металлах осуществляется как фононами, так и электронами. Для фононов в металлах, помимо механизмов рассеяния, приведенных в предыдущем разделе, имеется еще электрон-фононное рассеяние. Перенос тепла электронами носит другой механизм, рассмотренный ниже.

Рассмотрим теплопроводность электронного газа (металлы). Согласно кинетической теории можно, так как и для фононов, записать $\lambda_e \approx \frac{1}{3} C_e v_F \Lambda_e = \frac{1}{3} C_e v_F^2 \tau_e$. Электроны в металлах могут рассеиваться на фононах, дефектах и границах (зерен, тонких пленок и т.п.). В металлах также можно воспользоваться правилом Маттиссена (для длины свободного пробега или времени релаксации):

$$\frac{1}{\Lambda_e} = \frac{1}{\Lambda_d} + \frac{1}{\Lambda_{ph}} + \frac{1}{\Lambda_b}$$
$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_b} \qquad (4.31)$$

где $\Lambda_{ph}, \Lambda_d, \Lambda_b$ – соответственно, длины сводного пробега при электрон-фононном рассеянии, рассеянии на дефектах и на границах соответственно. Подробные вычисления переноса тепла в металлах имеются в [1,2,6].

4.7.4. Теплопроводность: уравнение Фурье

В макроскопических системах перенос тепла в отсутствие макроскопического движения определяется законом Фурье для теплопроводности – диффузионного переноса тепла за счет взаимных столкновений атомов (молекул) тела. Для однородного тела закон Фурье имеет вид

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T, \qquad (4.32)$$

где λ – теплопроводность.

Уравнение переноса тепла в этом случае имеет вид:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \vec{q}, \tag{4.33}$$

где ρ, C_p – плотность вещества и теплоемкость при постоянном давлении соответственно. Используя для последнего равенства закон Фурье, и полагая теплопроводность однородной, получим

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T. \tag{4.34}$$

Если ввести коэффициент термической диффузии (температуропроводности), тогда

$$\frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla^2 T. \tag{4.35}$$

4.7.5. Характерные пространственные и временные масштабы

Если в рассматриваемой системе есть характерные пространственно-временны́е масштабы L и τ_*, а также некоторая характерная температура T_*, то можно переписать последнее уравнение в безразмерной форме $(\Theta = T / T_*,\ \tau = t / \tau_*,\ \xi_i = r_i / L,\ \nabla_*^2 = \sum_i (\partial / \partial \xi_i))$:

$$\frac{L^2}{a\tau_*}\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \nabla_*^2 \Theta \Rightarrow \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = Fo \nabla_*^2 \Theta, \tag{4.36}$$

где введено безразмерное число Фурье $Fo = a\tau_* / L^2$, которое характеризует эволюцию во времени температурного поля. Можно также сказать, что характерное время термализации макроскопического тела (установления теплового равновесия за счет теплопроводности) есть $t_T \sim L^2 / a$. Или, говоря иначе, заданному времени t соответствует термализованная область $L_T \sim \sqrt{at}$. Например, сфера радиуса R термализуется за время $t_T \sim R^2 / a$.

Отметим тот факт, что в рамках уравнения Фурье для теплопроводности, тепловые возмущения распространяются во всей области тела мгновенно (с бесконечно большой скоростью). Допустим, однако, что сфера нагревается тепловым источником, периодическим во времени, в соответствии с законом $q \sim \left[1 + \sin(\omega t)\right]$, где $\omega = 2\pi / T_0$ (T_0 – период изменения нагрева). В этой ситуации поведение температурного поля различно и зависит от величины T_0 (или ω). Точнее, ситуация зависит от соотношения периода нагрева и характерного временного масштаба теплопроводности (времени термализации t_T). Если $T_0 \gg t_T$, то система термализуется, следуя за изменением периодического нагрева.

Если же $T_0 \ll t_T$, то тело не может следовать за вариациями нагрева и ведет себя как фильтр низких частот – воспринимает изменение теплового потока только в среднем, а значит, остается внутри нетермализованным (неоднородно нагретым). Отсюда следует, что временные масштабы измерния температуры могут оказаться чрезвычайно важными, если $T_0 \ll t_T$, и даже поставить под сомнение справедливость классического механизма переноса тепла с бесконечной скоростью распространения тепловых возмущений.

Проведем некоторые оценки для понимания пространственных и временных масштабов в теплопроводности конденсированных тел. Большинсво тел имеют температуропроводность порядка $a \sim 10^{-6}$ м^2/с. При такой величине для радиуса $R \sim 6400$ км (Земля) получим диффузионное время растекания тепла $t_T \sim R^2/a \approx 4 \cdot 10^{19}$ с $\approx 10^{12}$ лет, что много больше периода существования нашей планеты. Это означает, что Земля должна быть неизотермической (т.е. не успеет термализоваться никогда).

Для сферы радиуса R = 0,3 м получаем $t_T \sim R^2/a \approx 10^5$ с; для R = 100 нм получаем $t_T \sim R^2/a \approx 10^{-8}$ с и для R = 1 нм – $t_T \sim R^2/a \approx 10^{-12}$ с. Последнее значение сравнимо со временем жизни до рассеяния одиночного фонона, т.е. возникает вопрос – за счет чего же тогда остывает сфера такого радиуса?

Понятно, что на таких временны́х и пространственных масштабах необходимо пересмотреть концепцию переноса тепла за базе закона Фурье (даже само понятие равновесной температуры может оказаться несправедливым). Последнее означает существование временного предела для описания переноса тепла на основе обычной теплопроводности. В связи с этим обстоятельством необходимо учитывать реальное время реакции на возмущение, которое определяется временем релаксации системы τ. Указанные вопросы подробно рассмотрены в [79, 85], поэтому здесь на них останавливаться не будем.

В последнее время особое внимание уделяется высокотемпературным процессам (выше 700°C), где фонон-фононное рассеяние переброса становится доминирующим механизмом рассеяния фононов в плотных твердых телах, например, для теплоизоляционных покрытий и теплового излучения. Теплоперенос также особенно важен в пористых структурах, таких как как аэрогели.

Кроме того, стабильность материалов при высоких температурах и соответствующих давлениях, влияние химической среды являются еще одной важной особенностью, которую следует учитывать.

Кроме сказанного, особенно важной областью являются функциональные наноматериалы, для которых обнаружены важные особенности в переносе тепла [79,80,90,99,103].

4.8. Некоторые характерные масштабы и режимы переноса тепла

Согласно квантовой механике, носители энергии обладают дуальными – корпускулярно-волновыми свойствами. В макромасштабах волновые свойства носителей, такие как интерференция или туннелирование обычно не важны и полагается, что носители энергии являются частицами (локализованными объектами). Однако на наномасштабах волновые эффекты становятся важными и в некоторых случаях доминирующими. Для определения того, когда следует учитывать волновые свойства носителей, существуют несколько важных пространственных и временных масштабов: средние длины свободного пробега, длины фазовой когерентности, характерные длины волн носителей и тепловые (дебройлевские) длины волн.

Средняя длина свободного пробега – усредненное расстояние, которое проходят носители энергии до их столкновений (например, между фонон-фононными столкновениями в диэлектриках или электрон-фононными столкновениями в металлах и полупроводниках). Соответствующее среднее время между столкновениями носит название *времени релаксации*. В частности, теплопроводность газов, металлов, полупроводников и диэлектриков может быть представлена в форме

$$\lambda = \frac{1}{3} C \upsilon^2 \tau = \frac{1}{3} C \upsilon \Lambda - \text{ для газов;} \tag{4.37}$$

$$\lambda_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2 T}{m_e v_F} \Lambda \text{ – для электронов в металлах;} \tag{4.38}$$

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\max}} c_\omega \upsilon_\omega^2 \tau_\omega \mathrm{d}\omega = \frac{\Lambda}{3} \int_0^{\omega_{\max}} c_\omega \upsilon_\omega \mathrm{d}\omega \text{ – для фононов,} \tag{4.39}$$

где C – удельная теплоемкость (в единице объема), τ – время релаксации, υ – скорость носителей, m_e – масса электронов, Λ – длина свободного пробега носителей, n_e – электронная плотность, v_F – скорость Ферми. Интегрирование в формуле для теплопроводности фононов производится по всем частотам. При этом соответствующие теплоемкость, скорость и время релаксации для фононов зависят от их частот (фононы обладают существенной дисперсией).

На рисунке 4.13 показаны длины свободного пробега как функция температуры для различных носителей. Фазы волновых функций носителей разрушаются во время процессов столкновений, что типично для неупругих процессов столкновений типа электрон–фотон или фотон–фотон.

В процессах неупругих столкновений происходит обмен энергиями между носителями. Если процессы столкновений разрушают фазы волновых функций внутри тела достаточно часто, то волновыми свойствами носителей можно пренебречь и перенос энергии рассматривать в диффузионном приближении. Критерием разрушения фаз в процессах рассеяния является длина фазовой когерентности (для электронов она носит название *длины Таулеса*). Но не все процессы

разрушают фазу. Процессы упругого рассеяния, такие как рассеяние фононов на частицах и рассеяние электронов на примесях, не разрушают фазу. Таким образом, длина фазовой когерентности обычно больше средней длины свободного пробега для электронов и фононов при комнатной температуре.

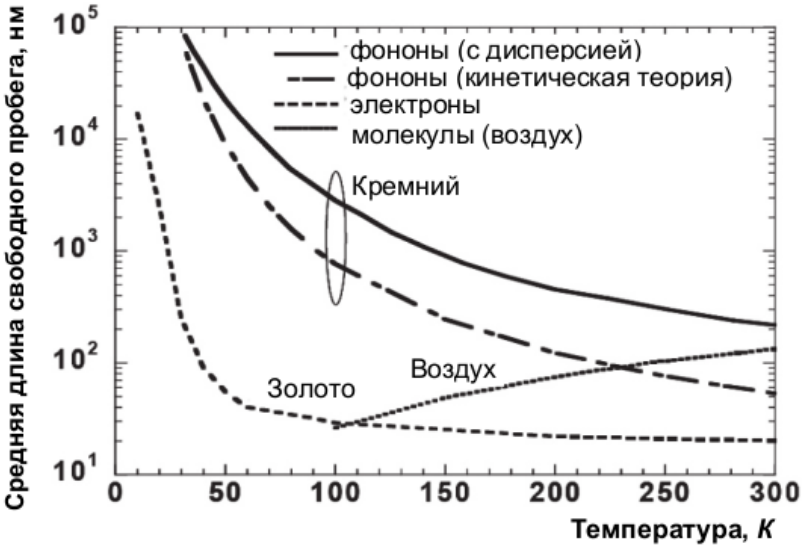


Рис. 4.13. Зависимость средней длины свободного пробега от температуры для различных носителей энергии

Таким образом, одним из необходимых условий учета волновых эффектов для носителей энергии является тот факт, что средняя длина свободного пробега должна быть сравнима или больше, чем характерные структурные масштабы в теле, такие, например, как толщина пленки или диаметр проволоки.

Рассеяние на поверхности может происходить с разрушением фаз, если поверхность шероховатая и с сохранением фаз, если поверхность гладкая. Гладкая поверхность или шероховатая – зависит от соотношения средней неровности δ по сравнению с длиной волны λ. Например, для частично упругого рассеяния фононов на поверхности вероятность рассеяния можно записать в виде

$$p = \exp\left(-\frac{16\pi^3\delta^2}{\lambda^2}\right) \tag{4.40}$$

Из этого выражения можно получить условия

$$\frac{\delta}{\lambda}\begin{cases}\gg 0{,}1 - \text{шероховатая поверхность},\\ =0{,}1 - \text{гладкая поверхность}.\end{cases} \tag{4.41}$$

Таким образом, в случае диффузионного рассеяния на поверхности волновыми свойствами носителей можно пренебречь. Если же процессы рассеяния на поверхности сохраняют фазовые соотношения, когерентные волны могут давать вклад в процессы переноса.

Теплоперенос обычно имеет место в широком спектре энергии носителей. Но не все длины волн носителей энергии дают одинаковый вклад в теплоперенос. Как известно, вероятности тех или иных квантовомеханических состояний зависят от их энергии и температруры. Так, для ферми-частиц (например, электронов) справедливо распределение Ферми–Дирака, а для бозе–частиц (например, фононов) – распредепление Бозе-Эйнштейна. Излучение твердого тела, как известно, подчиняется, например, закону смещения Вина $\lambda T = 2898$ мкм·К.

Можно оценить среднюю длину волны носителей, если положить среднюю энергию состояния $k_B T / 2$ ($k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К) и вычислить соответствующую длину волны из соотношения де Бройля $\lambda = 2\pi\hbar/p$, а энергию из соотношения Планка $E = \hbar\omega = h\upsilon$ ($h = 2\pi\hbar = 6{,}6 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). Тогда $\lambda_B = h / \sqrt{3mk_BT}$ – для электронов или молекул; $\lambda_B = 2h\upsilon / k_BT$ – для фотонов и фононов, где υ – скорость носителей (для фотонов – скорость света, для фононов – скорость звука). Согласно последним соотношениям, дебройлевскую длину волны можно назвать тепловой длиной волны.

Рисунок 4.14 демонстрирует зависимости длин волн от температуры. Здесь также приведен закон смещения Вина. Хорошо видно, что при комнатной температуре: $\lambda_B \approx 1$Å – для молекул, $\lambda_B \approx 10$ Å – для фононов, $\lambda_B \approx 100$ Å – для электронов и $\lambda_B \approx 100$ мкм – для фотонов.

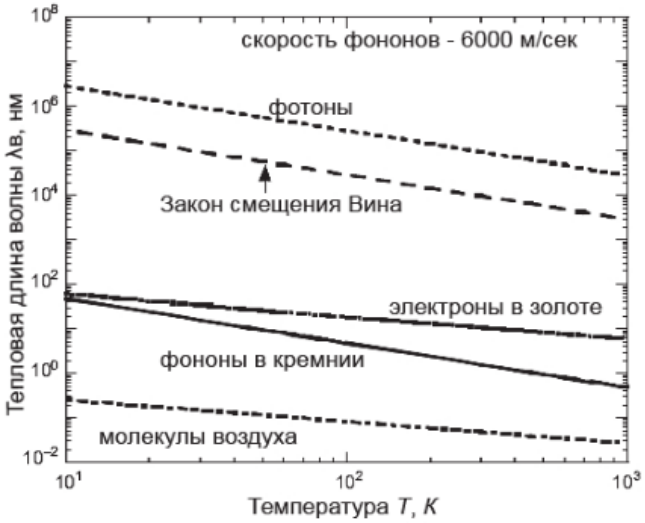


Рис. 4.14. Тепловая длина волны λ_B как функция температуры для различных носителей

Благодаря проведенному выше анализу, можно обобщить сказанное в виде некоторой классификации режимов теплопереноса. Во-первых, область средней длины свободного пробега (или длины фазовой когерентности) в сравнении с характерными

структурными масштабами. Отметим, что средняя длина свободного пробега (или длина фазовой когерентности) относятся и к объемным материалам (граничные эффекты будут даны ниже). Если размер структуры много больше средней длины свободного пробега, перенос можно считать диффузионным (или диффузией с дрейфом в случаях с конвекцией жидкости или переносом электронов при пропускании тока).

Когда размеры структуры сравнимы или меньше средней длины свободного пробега, размерные эффекты становятся доминирующими. Заметим, что точные области применения того или иного приближения к теплопереносу иногда указать трудно. Например, для разреженного газа обычно полагают, что непрерывный режим (сплошная среда) наступает, если число Кнудсена $Kn = d / \Lambda \gg 100$, однако этот режим имеет место, когда $Kn = d / \Lambda > 10$.

Отметим, что можно выделить области классических и квантовых размерных эффектов; это разделение зависит от энергии носителей. В дополнение к классическим и квантовым размерным эффектам можно определить режимы переноса или в рамках частиц, или в приближении волн (или в некогерентном и когерентном режимах), поскольку носители могут быть волнами, но относиться к классическим волнам, а не к квантовым волновым состояниям (как электромагнитные волны).

4.9. Теплоперенос в высокотемпературных энергетических материалах

В последние годы возник значительный интерес к теплопереносу в высокотемпературных материалах, для которых имеют место особенности механизмов переноса фононов и электронов. Ниже дается описание некоторых основных параметров такого переноса и его особенностей.

Для эффективного отвода тепла было выбрано несколько материалов, которые показывают высокие значения теплопроводности λ при высокой температуре, такие, как кубические кристаллы BN, BP, BAs, AlN, GaN, AlP, GaP и т.д. Большинство этих материалов (например, c-BN, GaN, SiC и т.д.) следуют классическому правилу отбора для высоких значений λ (малая масса атомов, сильные связи, низкий ангармонизм) и являются простыми кристаллическими структурами. При этом недавнее открытие сверхвысоких значений λ арсенида бора (BAs) подчеркивает важность изучения механизмов рассеяния фононов, включая трехфононное рассеяние, которое традиционно описывает перенос тепла в неметаллических твёрдых телах.

Исследования BAs также указывают на важность четырехфононного рассеяния в высоко-гармонических материалах, которое может быть важным почти для всех материалов при высокой температуре и для некоторых материалов при комнатной температуре.

С другой стороны, для теплоизоляции можно также использовать противоположные тенденции в феноменологических правилах отбора. Среди таких материалов термические барьерные покрытия (ТБП, *англ.* thermal barrier coatings, TBCs) – структуры типа 7YSZ/8YSZ (стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония 7–8%, *англ.* yttria-stabilised zirconia, YSZ) являются наиболее интересными сегодня, но поиск материалов с более высокими температурами эксплуатации (~ 1200°C) постоянно продолжается. Различные катионы были введены для замещения либо Y^{3+}, либо Zr^{4+} для повышения стабильности YSZ при более высоких температурах и уменьшения λ за счет более сильного рассеяния фононов с большей массой и/или более высокой концентрации кислородных вакансий. Также всесторонне исследованы более сложные кристаллические структуры, чем кубический флюорит, в YSZ, такие как пирохлор (общая формула $A_2B_2O_7$, структура пирохлора является производной от флюорита с упорядоченными катионами и вакансиями) и перовскит. Высокоэнтропийные керамики, имеющие кристаллическую структуру и, следовательно, некоторые полезные свойства кристаллов (дальний порядок), могут быть выполнены в виде «фононных стекол» (т.е. легче достичь «аморфного предела» с высоким химическим/композиционным беспорядком и серьезным искажением кристаллической решетки), представляют собой потенциально новую возможность изготовления ТБП (термических барьерных покрытий, например для лопаток высокотемпературных турбин) с уменьшенной величиной λ.

В последние годы большой интерес для теплоизоляции вызывают пористые структуры, особенно аэрогели с высокой пористостью. Из-за пористости эти структуры имеют λ намного ниже аморфного предела, проявляя более низкие эффекты переноса тепла в плотных твердых телах, чем в воздухе (так называемый «супертеплоизолирующий» материал). Исследованы суперизоляционные свойства за счет введения высокой плотности микро- и наноразмерных пор для уменьшения λ твердых тел и λ газов, соответственно. Однако теплоизоляционные свойства не сохраняются при высоких температурах (>1000 °C) из-за резкого увеличения радиационной составляющей теплопроводности λ_{rad} (масштабируется как $\approx T^3$), поскольку при таких температурах пористый материал постепенно кристаллизуется, и повышение степени упорядоченности увеличивает теплопроводность твёрдой фазы, что вызывает рост коэффициента термодиффузии и теплопроводности. Кроме того, высокая температура ограничивает выбор стабильных материалов. 2D-материалы показали самый низкий λ_{eff} при комнатной температуре, но λ_{eff} начинает увеличиваться при более высокой температуре и их стабильность при высокой температуре до сих пор не продемонстрирована.

Пористые структуры на основе огнеупорных материалов будут стабильными даже до 1500 °C, но сверхизоляционная проводимость еще не достигнута. Таким образом, разработка суперизоляционных материалов остается сложной задачей для функциональных материалов при рабочих температурах выше 700°C.

В заключение укажем на несколько проблем и возможностей в высокотемпературных материалах при переносе тепла.

1. Постоянное совершенствование понимания и количественного моделирования теплового переноса при высокой температуре в различных материалах. В физике переноса тепла в функциональных материалах разработаны мощные теоретические и экспериментальные инструменты для количественного понимания и даже прогнозирования теплового переноса в кристаллических материалах с использованием молекулярно-динамического моделирования, с расчетами из первых принципов, как недавно показан успешный пример для кристаллов BAs [91, 92, 100, 103].

Активно развиваются методы машинного обучения и прогнозирования функциональных энергетических материалов. Вместе с тем все еще сложно моделировать сложные и/или неупорядоченные структуры. Как упоминалось ранее, даже в кристаллических материалах λ проявляет аморфоподобное поведение при высокой температуре и количественное понимание теплопереноса в этом режиме – все еще развивающаяся область. Высокоэнтропийные керамики (перспективные функциональные материалы, содержащие не менее четырех различных катионов или анионов в одной фазе, для широкого спектра применений) – еще один важный пример необходимости понимания теплового переноса в однофазной кристаллической структуре, но со случайным распределением основных катионов [99, 103]. Это еще один вид некристаллических материалов, и его поведение при переносе тепла еще предстоит систематически исследовать. Недавнее открытие низкого значения λ в Ln_3NbO_7, с довольно простой структурой, также подчеркивает важность использования детального молекулярного моделирования, вне рамок классических методов расчета теплопроводности, чтобы понять тепловой перенос при высоких температурах. Моделирование теплового переноса в этих сложных и неупорядоченных структурах – непростая задача из-за отсутствия периодичности, наблюдаемой в традиционных кристаллах [101].

2. Следует отметить, что успешный материал для ТБП должен соответствовать набору строгих требований за пределами низкого λ, таким как фазовая стабильность при высокой температуре, диффузии кислорода, совместимость с окружающей средой (особенно против атак $CaO–Al_2O_3$ – пыли и песка на основе $MgO–SiO_2$ или CAMS), коэффициенты термического расширения, осуществимость крупномасштабного процесса изготовления монокристаллического суперсплава Ni.

3. Традиционные подходы к наноструктурированию или инженерии дефектов, которые используются для проектирования λ при комнатных и низких температурах, фактически стали одними из самых успешных результатов наномасштабной теплопередачи особенно в области термоэлектрических материалов. Вместе с этим подобные материалы демонстрируют низкую эффективность при высокой температуре из-за доминирующего эффекта механизмов рассеяния фононов с переброс рассеяния, если только размер зерна чрезвычайно мал, что создает

проблемы стабильности размера зерен при высоких температурах. Теплоперенос показывает, что сложно обойти нижний предел λ, продиктованный рассеянием с перебросом или аморфный предел при использовании наноструктур и примесей, которые также стабильны при высокой температуре и свободны от массовой диффузии. По этой причине возникает новая концепция для использования высокоэнтропийных границ зерен для стабилизации нанокристаллических сплавов против роста зерна при высоких температурах. Эти подходы еще предстоит распространить на керамику, что является непростой задачей. Аналогичная концепция также может быть расширена для стабилизации нанопористых материалов при высоких температурах.

4. Важной научной и практической особенностью теплопереноса является поиск материалов с очень высокой теплопроводностью. К настоящему времени рассчитано или подтверждено экспериментально большое количество кристаллов с высоким значением λ. В то время как большая часть функциональных материалов для теплового транспорта – материалы с высокой теплопроводностью – являются диэлектрическими материалами (например, SiC, GaN, AlN, алмаз, BN, BP, BAs, AlN, GaN, AlP, GaP), поскольку основные их приложения, в первую очередь, мотивированы их многообещающими возможностями в электронных и энергетических устройствах вблизи комнатной температуры (или немного более высокой температуры), они также имеют большой потенциал использования для высокотемпературных промышленных тепловых устройств. По мере повышения температуры λ уменьшится, но все еще с относительно высокими значениями от десятков до сотен Вт/(м·К) при ≈ 700°C. Термическая стабильность материалов имеет решающее значение для высокотемпературных промышленных применений. Например, SiC стабилен при очень высокой температуре в инертной среде, но будет окисляться при температуре выше 1000°C в присутствии кислорода. Для GaN (обладает лучшей тепловой стабильностью при высоких температурах, имеет большее пробивное напряжение и худшую теплопроводность по сравнению с кремнием и карбидом кремния) обнаружено, что он разлагается или возгоняется в различных газовых средах при температуре выше 800°C.

По этой причине некоторые другие материалы (AlN, BN, BN и BP) либо сами по себе, либо в сочетании с существующими керамиками, также могут быть рассмотрены для промышленных тепловых применений благодаря превосходной термостойкости при высоких температурах и стойкости к окислению.

Однако для того, чтобы реализовать преимущества этих диэлектрических материалов, необходимо преодолеть проблемы синтеза и обработки материалов в желаемую геометрию устройств (например, микроканалы для НТНХ) с подходящей кристалличностью и микроструктурой. Это относительно менее изученная область в теплопереносе, но имеющая большой потенциал практического применения.

5. Как отмечалось, сегодня имеются функциональные материалы, для которых нет ограничения теоретическим пределом, в них можно достичь суперизоляционных свойств (формально с теплопроводностью λ ниже, чем у воздуха) при высокой температуре (выше 700°C). Основная проблема заключается в компромиссе между уменьшением λ (с увеличением пористости) и радиационной теплопроводимостью. Потенциальный путь преодоления этого компромисса заключается в использовании большого межфазного теплового сопротивления на наноразмерных точечных контактах в упакованных слоях наночастиц.

Эти слои с плотно упакованными наночастицами обладают суперизоляционными свойствами при комнатной температуре, но все же содержат гораздо более высокую твердую фракцию по сравнению с аэрогелем; кроме того, они предоставляют возможности использовать твердые наночастицы с подходящими оптическими свойствами для одновременной передачи тепла излучением. Тем не менее любые изменения в этих материалах должны также давать высокую температурную стабильность наночастиц и наноразмерных контактов (например, против спекания) при высокой температуре, а также экономичность использования наночастиц. Тугоплавкие плазмонные материалы, такие как металлические нитриды и карбиды (устойчивые в инертной среде) и оксиды металлов (стабильные на воздухе) могут быть хорошими кандидатами для высокотемпературных приложений.

4.10. Теплоперенос в функциональных наноматериалах

В последние годы возрос интерес к использованию функциональных наноматериалов в энергетических технологиях и установках. Ниже кратко описаны основные особенности поведения подобных материалов. Более подробные сведения содержатся в монографиях и учебниках [76, 79, 84, 85].

4.10.1. Особенности кинетики переноса тепла в наноструктурах

Перенос тепла в наноструктурах осуществляется механизмами, аналогичными механизмам классической теплофизики. Вместе с тем размерные эффекты, приводящие к ряду существенных изменений в кинетике переноса, могут значительно изменить основные закономерности, как уже указывалось ранее: невозможность использования уравнения Фурье для теплопроводности, нарушение характера конвективного теплообмена, изменение характера взаимодействия газов и жидкостей с поверхностью, нарушение законов классического теплового излучения и т.д.

Основное влияние размерных эффектов в наноструктурах состоит в изменении динамики носителей энергии – электронов, фононов, фотонов и других (энергетический спектр, появление гибридных состояний носителей, изменение характера рассеяния носителей и т.п.) [79, 80].

В этом разделе рассмотрен механизм переноса тепла в наноструктурах, связанный с кинетикой переноса тепла за счет теплопроводности, т.е. в случае, когда нет макроскопического движения вещества.

Также уделено внимание вопросам термического сопротивления, играющим важнейшую роль в переносе тепла в наноструктурах, и общим подходам к кинетике переноса тепла.

Отдельно рассмотрены сложные наноструктуры, связанные с разрабатываемыми наноустройствами.

4.10.2. Механизмы переноса тепла – наномасштабные факторы

Ниже приводятся основные факторы и проблемы, связанные с переносом тепла на наномасштабах. Теплообмен на наномасштабах важен для многих современных и перспективных приложений. Имеются два типа проблем: 1) управление тепловой генерацией в наномасштабных устройствах; 2) теплоперенос и преобразование энергии. В качестве примеров термического управления можно назвать отвод тепла из интегральных схем, а также полупроводниковых лазеров. Примерами теплопереноса и преобразования энергии в наноструктурах являются: термоэлектрическое преобразование энергии, генерация энергии термофотоэлектрическими преобразователями и системы хранения информации.

Теплоперенос в наномасштабах может значительно отличаться от теплопереноса на макро- и микромасштабах. Именно на наномасштабах характерные размеры устройств или пространственные масштабы их элементов бывают сравнимы со средней длиной свободного пробега или длиной волны носителей энергии – электронов, фотонов, фононов или молекул и атомов. В этих случаях классические законы теплопереноса нарушаются и необходимы новые подходы и модели для его описания.

В частности, хорошо известны примеры нарушения классического закона теплопроводности Фурье для простых и композитных наноструктур (нанопроволок или наномасштабных сверхрешеток), а также закона Стефана-Больцмана для радиационного теплопереноса в нанозазорах. Несмотря на то, что в последние годы достигнут значительный прогресс в понимании процессов переноса тепла, сегодня необходимы новые исследования для лучшего понимания явлений теплопереноса в наноструктурах. Кроме того, изучение процессов переноса энергии в наноструктурах может указать многие неожиданные пути для новых открытий и инновационных приложений.

Макроскопический теплоперенос базируется на трех формах переноса – теплопроводности, конвекции и тепловом излучении. Решение проблем теплопереноса на макромасштабах базируется на законах сохранения (массы, импульса и

энергии) в комбинации с уравнениями связи между тепловым потоком и температурой (или ее градиентом). В частности, закон Фурье для теплопроводности или закон Стефана–Больцмана для теплового излучения черного тела имеют известный вид:

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T \quad \text{– закон Фурье,} \tag{4.42}$$

$$q = \sigma_{SB} T^4 \quad \text{– закон Стефана–Больцмана,} \tag{4.43}$$

где λ – теплопроводность, σ_{SB} – постоянная Стефана–Больцмана ($\sigma_{SB} = 5{,}67 \cdot 10^8$ Вт/(м^2·К)^4).

Некоторые характерные особенности теплопереноса на макромасштабах:

- если закон Фурье для теплопроводности описывает диффузионный процесс (уравнение тепловой диффузии носителей энергии), то закон Стефана-Больцмана описывает радиационный теплоперенос между двумя телами (в непоглощающей или слабо поглощающей среде) в баллистическом режиме;
- теплопроводность в макромасштабах может зависеть от детальной микроструктуры материала, но не зависит от размеров самого образца;
- максимум тепловой радиации между телами ограничен излучением абсолютно черного тела;
- в конвективном теплопереносе для жидкости, контактирующей с твердым телом, полагают, что в точке их контакта скорость и температуры равны – например, нет проскальзывания жидкости вдоль поверхности (выполняется условие прилипания).

Для теплопереноса в наноструктурах указанные свойства могут нарушаться: теплопроводность может иметь характер баллистического переноса, похожего на тепловую радиацию; тепловая радиация – быть больше, чем для абсолютно черного тела; в движения жидкости вдоль твердой поверхности – наблюдаться проскальзывание.

Для того, чтобы понять, когда и почему это происходит, необходим последовательный анализ микроскопического движения носителей энергии – молекул, электронов, фотонов и фононов (квантовых колебаний кристаллической решетки), а также их гибридных состояний – плазмонов и фонон-поляритонов. В таблице 4.7 приведены некоторые основные свойства носителей энергии. При этом важны пространственные масштабы, связанные с этими носителями.

Указанные характерные длины приводят к размерным эффектам, хорошо известным не только на наномасштабах, но и на микро- и мезомасштабах [76, 79, 84]. Однако лишь на наномасштабах они проявляются настолько сильно, что могут значительно повлиять на классические законы теплопереноса [77–83, 87–88].

Среди основных размерных эффектов – изменение спектра элементарных возбуждений носителей энергии, изменение характера релаксации (влияние границы), увеличение роль поверхности (как из-за изменения законов дисперсии элементарных возбуждений, так и за счет механизма рассеяния на ней), влияние волновых свойств носителей. Указанные размерные эффекты приводят к своеобразному явлению – пленению/удержанию носителей (конфайнменту).

Таблица 4.7

Основные характеристики носителей энергии

Характеристика	Атомы или молекулы	Электроны	Фононы	Фотоны
среда или тело	вакуум или среда	вакуум или среда	среда	вакуум или среда
статистика	Максвелла– Больцмана	Ферми–Дирака	Бозе–Эйнштейна	Бозе–Эйнштейна
частота (энергия)	—	от 0 до ∞	От 0 до граничной частоты Дебая	от 0 до ∞
длина волны, нм (при $T = 300$ K)	~0,1	~10	~1	$\sim 10^5$
скорость, м/с	$\sim 10^2$	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^8$

Эффекты пленения носителей возникают, когда имеют место масштабы порядка нанометров. Например, в дисперсионной кривой для фононов в объемном материале отдельные ветви (зависимости частоты от волнового вектора) являются непрерывными функциями, поскольку число коллективных состояний (колебательных мод) составляет примерно $3N$, где N – число атомов в кристалле (порядка числа Авогадро).

Но в колебательном спектре наночастицы, у которой только 1000 атомов, возникают запрещенные зоны состояний, спектр перестает быть непрерывным. Это приведет к изменениям плотности состояний, энергетического распределения и фононной групповой скорости, что, разумеется, повлияет на перенос тепла.

Эффекту конфайнмента подвержены как фононы, так и электроны. Каждая энергетическая зона объемного кристалла возникает за счет объединения атомных орбиталей. Энергия внутри зон непрерывна, поскольку число атомов имеет порядок числа Авогадро.

Когда размерность системы понижается, электронные энергетические зоны в ней распадаются на подзоны (субзоны), превращаясь в дискретные энергетические уровни.

Кроме размерных эффектов важную роль играют механизмы рассеяния фононов, которые можно разделить на три группы: граничное рассеяние, рассеяние на неоднородностях, изотопах и дефектах и фонон-фононное рассеяние. При возрастании доли поверхности в объеме тела вклад граничного рассеяния увеличивается по сравнению с двумя другими механизмами.

Этот эффект наблюдался в большом числе наноматериалов и наноструктур: кремниевых нанопроволоках, пленочных сверхрешетках, нанокомпозитах (матричном материале с наночастицами) и других.

4.10.3. Пределы теплопереноса в наноструктурированных материалах

Последние исследования процессов теплопереноса в наноструктурах расширили наши представления в предельных случаях теплопереноса как для проводящих, так и для диэлектрических материалов. Одной из важнейших проблем современной теплофизики наноструктур является управление теплопереносом в интегральных схемах.

В частности, в настоящее время предлагается использовать для магнитных систем хранения информации плотность записи около одного терабита на квадратный дюйм, что гипотетически возможно с помощью магнитной записи на наноструктурах на основе кобальта с применением термопроцессов.

Из-за эффекта фононного «бутылочного горла» трудно повысить предельную частоту микроволновых устройств на основе GaN выше 100 ГГц.

Ультранизкое значение теплопроводности материалов может быть использовано для термических барьерных покрытий в реактивных двигателях. Очень большое значение теплопроводности некоторых материалов можно использовать для процессов термического осаждения. Материалы с низкой теплопроводностью и высокой электропроводностью пригодны для преобразователей и генераторов энергии, высокоэффективных термоэлектрических рефрижераторов. Ниже дается анализ пределов при теплопереносе в наноструктурах.

В твердых телах имеются два основных вида носителей энергии – электроны и фононы. У фононов два фундаментальных пространственных масштаба – длина волны и средняя длина свободного пробега. При комнатной температуре в переносе тепла доминируют фононы с типичной длиной волны $\lambda \approx 1–3$ нм и средней длиной свободного пробега $\Lambda \approx 10–100$ нм.

Если наноструктуры имеют характерные масштабы, сравнимые с указанными значениями, необходим пересмотр стандартных методов описания переноса тепла.

А. Пределы термической изоляции

Ниже обсуждаются вопросы пределов для термической изоляции, в частности, предельные законы для сплавов и аморфных материалов на базе наноструктур.

А.1. Предел для сплавов

Самое низкое значение теплопроводности для твердых кристаллов наблюдается в сплавах и носит название *предела для сплавов*. Сплавы имеют низкую теплопроводность, поскольку атомы замещения усиливают фононное рассеяние (это известно как эффект рассеяния в сплавах). Теплопроводность сплавов лежит в области 5–10 Вт/(м·К) при комнатной температуре. Сплавы без дефектов долгое время было трудно изготовить, однако достижение предела для сплавов возможно не только в сплавах, но и в наноструктурах, таких как сверхрешетки, нанопроволоки и наночастицы. В некоторых случаях указанные наноструктуры имеют другой характер рассеяния фононов, чем рассеяние в сплавах, поскольку в первых

рассеяние зависит от спектра фононов. В сплавах атомы внедрения рассеивают фононы благодаря разности масс или сдвигу зон. В режиме рэлеевского рассеяния сечение рассеяния имеет вид $\sigma \sim d^6/\lambda^4$, где d – размер рассеивающего центра (атома или неоднородности), λ – длина волны фононов. Поскольку атомы внедрении имеют размер $d \sim 1$ Å, приведенное соотношение означает, что рассеяние в сплавах наиболее существенно для коротковолновых фононов по сравнению с фононами средних и больших длин волн. Вместе с тем именно последние фононы доминируют в переносе тепла в сплавах.

Если ввести другой механизм, связанный с активным рассеянием фононов средних и больших длин волн, то предел для сплавов может быть изменен. Один из путей – использование наноструктур, например, сплавов на базе нанопроволок или наночастиц. В нанопроволоках длинноволновые фононы рассеиваются в основном на границах нанопроволоки, т. е. имеет место граничное рассеяние. А в материалах, содержащих наночастицы, согласно акустической теории Ми, фононы средних и больших длин волн рассеиваются наночастицами. Зависимости теплопроводности от температуры, например, для нанопроволок Si/Si_xGe_{1-x} в виде сверхрешеток (диаметры 58 и 83 нм) и сплава $Si_{0,9}Ge_{0,1}$ в виде пленки показывают, что теплопроводность нанопроволок заметно ниже предела для сплавов. Особенно сильно отличаются теплопроводности в области низких температур и незначительно – при высоких. Предполагая, что в переносе тепла участвуют в основном длинноволновые фононы, основное рассеяние для них – граничное.

Другой пример нарушения предела для сплавов – зависимость характера рассеяния от спектра фононов, например, зависимость теплопроводности от температуры для наночастиц ErAs внутри сплава $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ (нанокомпозит). В таком материале коротковолновые фононы рассеиваются как в чистом сплаве $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, а фононы средних и больших длин волн – на наночастицах ErAs.

Таким образом, предел для сплавов нарушен – он ниже для структур типа нанокомпозитов.

А.2. Аморфный предел

Аморфные твердые тела не имеют дальнего порядка. Такой беспорядок в аморфных телах разрушает когерентность колебаний решетки и ограничивает среднюю длину свободного пробега несколькими межатомными расстояниями. Наблюдаемое при этом экстремальное падение теплопроводности в аморфных телах называют *аморфным пределом*. Теплопроводность аморфных оксидов лежит в диапазоне 1,3–3,0 Вт/(м·К) при комнатной температуре.

Поскольку длина свободного пробега фононов в аморфных телах экстремально мала, уменьшить теплопроводность за счет снижения длины свободного пробега невозможно. Но если использовать материалы с высокой плотностью границы (очень развитые границы), можно снизить аморфный предел. Такой материал можно изготовить, например, на базе W/Al_2O_3 в виде наноламината. W/Al_2O_3-наноламинат представляет собой тонкую многослойную систему, в которой каждый слой имеет всего несколько нанометров толщины.

Обнаружено, что в этом материале в рассеянии фононов и в снижении теплопроводности доминирует интерфейс. На рисунке 4.15 показана теплопроводность наноламината W/Al_2O_3 как функция температуры; видно, что теплопроводность наноламината ниже минимальной теплопроводности Al_2O_3 (ниже, чем дает модель диффузионного термосопротивления на границах).

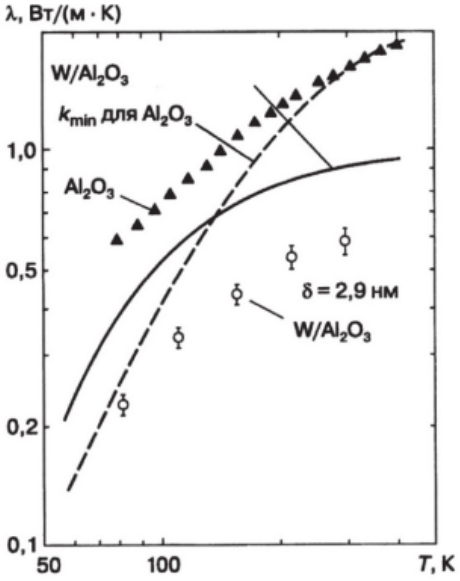


Рис. 4.15. Теплопроводность W/Al_2O_3-наноламината как функция температуры

Схема на рис. 4.16 показывает возможные подходы для увеличения пределов теплопроводности и электропроводности. Пределы теплопроводности при комнатной температуре обеспечивают диапазон значений в четыре порядка: для полимеров ~0,1 Вт/(м·К), для алмаза ~103 Вт/(м·К). Фононный перенос тепла в этих материалах носит диффузионный характер и рассеяние фононов некоррелировано.

Влияние различных эффектов на теплопроводность наноструктур			
Молекулярные гетероструктуры	**Нанопроволоки и нанолес**		**Нанотрубки**
Фильтрация фононов	Коррелированное рассеяние и диффузия	Некоррелированное рассеяние и диффузия	Фононные волноводы и баллистический перенос
Ультранизкая теплопроводность	Промежуточная теплопроводность		Ультравысокая теплопроводность

Рис. 4.16. Фононная теплопроводность и предельные законы
(при 300 °C для большинства материалов $\lambda_T \approx 1-10$ нм, $\Lambda_{ph} \approx 10-100$ нм)

Также на рис. 4.16 даются основные представления об особенностях фононного переноса тепла с учетом новых эффектов – спектральной зависимости для процессов рассеяния, фононной фильтрации, рассеяния фононов с учетом корреляций, роли фононных волноводов в баллистическом переносе. В случае эффектов фононной фильтрации и рассеяния фононов с учетом корреляций возможно ограничение переноса фононов и, как следствие, уменьшение теплопроводности. В то же время для фононных волноводов и баллистического переноса возможны эффекты увеличения теплопроводности.

А.3. Рассеяние с учетом корреляций

Рассеяние с учетом корреляций определяется как интерференция в даль- ней зоне рассеянных фононов, возникающая из-за разности фаз. Корре- лированное рассеяние возможно в наноструктурированных материалах, например, когда расстояние между наночастицами сравнимо с фононной длиной волны. Рассеяние может быть скоррелировано по фазе.

Следовательно, можно управлять длиной свободного пробега фононов за счет изменения расстояния между наночастицами. Корреляционное рассеяние важно для нанопроволок: так, для нанопроволоки Si диаметром 22 нм линейная температурная зависимость теплопроводности не может быть объяснена в рамках некорреляционного рассеяния.

Для понимания различия в переносе тепла в макроскопических, микроскопических и наносистемах на рис. 4.17 представлены зависимости теплопроводности от температуры для некоторых углеродных наноматериалов.

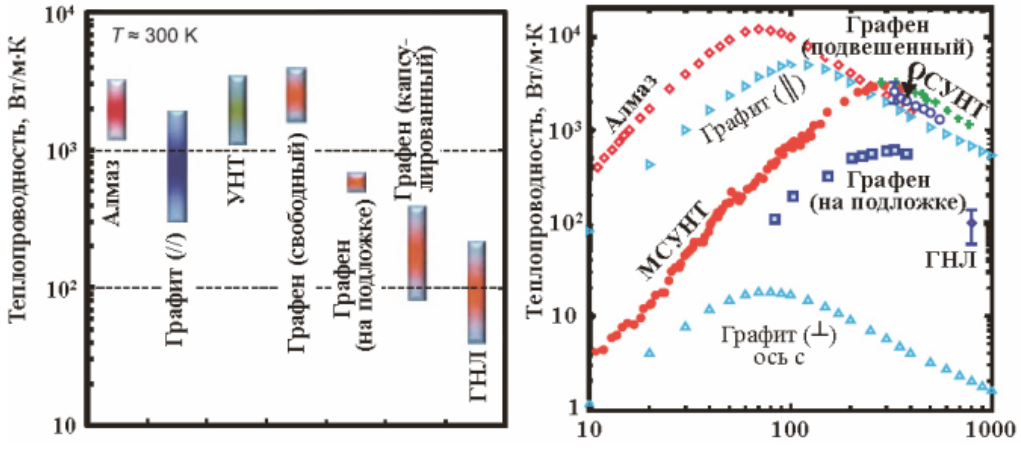


Рис. 4.17. Зависимости теплопроводности от температуры для некоторых углеродных наноматериалов

В других разделах учебника будут рассмотрены тепловые свойства функциональных наноматериалов применительно к конкретным приложениям.

ГЛАВА 5. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТРАДИЦИОННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В этой главе будут рассмотрены энергетические материалы для традиционной тепловой энергетики. Поскольку это большая тема, здесь обсудим только три конкретных направления – материалы для сверхкритических параметров пара, материалы для тепловой изоляции и материалы для термобарьерных покрытий. Другие вопросы будут рассмотрены только с точки зрения физико-химических и механических свойств таких материалов.

5.1. Функциональные материалы для тепловой энергетики

Несмотря на усилия по освоению возобновляемых источников энергии, в обозримом будущем ископаемые топлива (в основном содержащие уголь, нефть и газ) продолжат доминировать, хотя их доля в генерации снизится до 55% в 2040 г. Ископаемое топливо обеспечивает более 60% мирового производства электроэнергии, в том числе 42% на угле. Однако эффективность этих энергетических секторов сравнительно низка. Средняя эффективность угольной генерации во всем мире составила ~ 36–37%, причем выбросы CO_2 можно сократить с использованием новых технологий и материалов на 2,5–3%. Таким образом, эффективность тепловой электростанции является важным фактором, который можно использовать для снижения выбросов CO_2. Один из способов увеличения эффективности производства электроэнергии – повышение температуры и давления пара, используемого для привода турбин. Для этой цели, естественно, необходимо использовать энергетические материалы со специальными функциональными свойствами.

Исторически температура и давление пара увеличивались в соответствии с развитием улучшенных сталей. Первое поколение электростанций работало на пылеугольном топливе (ПУТ) с оборудованием из низколегированных сталей (с содержанием железа, CMn и Mo), предназначенным для докритических условий пара, где рабочая температура ниже 540 °C и давление ниже 22,1 МПа. Следующие поколения сверхкритических (СК) и ультра-сверхкритических (УСК, *англ.* ultra-supercritical, USC) условий были предложены в связи с разработкой улучшенных сталей с содержанием хрома 9–12% и аустенитных нержавеющих сталей. Новой целью являются усовершенствованные ультра-суперсверхкритические (УССК, англ. advanced ultra-supercritical, AUSC) условия пара с температурой перегревателя 700°C и рабочим давлением около 35 МПа. Типичное энергетическое оборудование (паротурбинная установка УССК), в котором должны быть использованы перспективные жаростойкие теплоэнергетические материалы представлены на рис. 5.1 (здесь показаны как уже используемые материалы, так и перспективные, а также основные рабочие параметры для представленного оборудования).

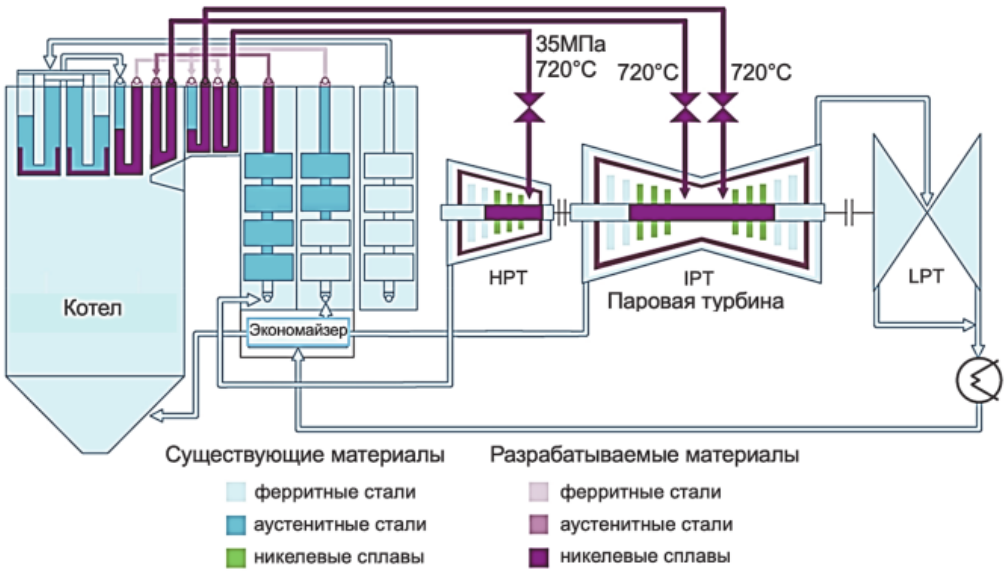


Рис. 5.1. Типичное энергетическое оборудование УССК угольной электростанции, в котором могут быть использованы перспективные теплоэнергетические материалы:
HPT – турбина высокого давления, IPT – турбина среднего давления,
LPT – турбина низкого давления

Основными элементами, требующими перехода от традиционных материалов к новым жаропрочным и жаростойким, являются поверхности перегрева пара, особенно выходная панель пароперегревателя, паровые коллекторы котлов, высокотемпературные трубопроводы острого и перегретого пара, блоки регулирующих и запорных клапанов, внутренние корпуса турбин, первые ступени и роторы. Поэтому для повышения исходных параметров паротурбинных энергетических установок требуется целый комплекс новых сплавов и технологий производства оборудования.

Подробная информация о четырех поколениях электростанций угольных ТЭС приведена в табл. 5.1.

Видно, что для электростанций УССК КПД может достигать > 50%, тогда как потребление угля также значительно сокращается. Ожидается, что средняя эффективность угольной генерации в мире повысится до 40% в 2035 г.

Выбросы CO_2 и других видов топлива сократятся с 0,85 до 0,67 т./(МВт·ч), т.е. снизятся почти на 22%. Таким образом, можно сделать вывод, что за счет увеличения рабочей температуры и давления можно сохранить потребление топлива, повысить эффективность работы и сократить выбросы.

Поэтому важно разрабатывать и внедрять современные электростанции УССК по всему миру.

Как видно из данных табл. 5.1, при увеличении температуры пара и давления требуются более высокие температурные характеристики материалов, которые могут использоваться в течение длительного срока службы электростанций, как правило, более 30 лет. Поэтому необходимо развивать технологии новых материалов, чтобы соответствовать более высоким требованиям. Для 10^5 часов работы предел прочности при ползучести 100 МПа считается критическим требованием к прочности материалов, используемых для тепловых электростанций; температурный предел для мартенситных сталей составляет ~625°С, для сплавов на основе никеля ~700°С; аустенитные нержавеющие стали заполняют промежуток между этими температурами. Таким образом, аустенитные нержавеющие стали и сплавы на основе никеля рассматриваются для критических применений в УССК электростанциях.

Таблица 5.1

Развитие четырех поколений угольных электростанций

Условия	Условия перегрева	Материалы для высокотемпературных элементов и узлов ТЭС	Эффективность (%)	Расход угля (г/кВт·ч)
докритические параметры пара	≤540°С; ≤22,1 МПа	низколегированные сплавы CMn, Mo-ферритные стали	<35	≥380
сверхкритические (СК) параметры пара	540–580 °С; 22,1–25 МПа	низколегированные Cr-Mo стали, мартенситные стали	35–40	380–340
УСК параметры пара	580–620 °С; 22–25 МПа	улучшенные мартенситные стали, аустенитные стали	40–45	340–320
УССК параметры пара	700–725 °С; 25–35 МПа	усовершенствованные стали с содержанием Cr 10–12%, никелевые сплавы	45–52	320–290

Таблица 5.2

Материалы-кандидаты для компонентов оборудования УССК электростанций

Компоненты	Температура пара	Сплавы-кандидаты
мембранные стенки	<650 °С	традиционные ферритные стали
парогенераторы и пароперегреватели	>700 °С	сплавы на основе никеля и никеля/железа аустенитные сплавы
трубы и коллекторы	>650 °С	аустенитные сплавы
внутренние корпуса	>700 °С	сплавы на основе никеля
внешние корпуса	<650 °С	12% хромистые стали
лопатки (сопла)	750 °С	сплавы на основе никеля
роторы	>750 °С	сплавы на основе никеля
болтовые соединения	>700 °С	сплавы на основе никеля

5.2. Высокотемпературные свойства материалов

Материалы, используемые для оборудования тепловых электростанций, должны иметь хорошую технологичность, чтобы их изготавливать по общим технологическим маршрутам обработки, таким как ковка, горячая и холодная прокатка, волочение и т.д. для производства листов, пластинчатых и трубчатых форм. Кроме того, материалы также должны иметь хорошую свариваемость там, где это требуется для обеспечения большой гибкости компонентов. Помимо хорошей технологичности и свариваемости, необходимы высокотемпературные свойства для подобных материалов, используемых на перспективных УССК-электростанциях:

1) высокотемпературная прочность на разрыв при ползучести;
2) высокотемпературные усталостные и ползуче-усталостные свойства;
3) устойчивость к высокотемпературному окислению;
4) устойчивость к высокотемпературной коррозии.

5.2.1. Ползучесть

Материалы, используемые для тепловых электростанций, работающих на ископаемом топливе, подвергаются воздействию высоких температур и давлений в течение длительного срока службы. В этот период ползучесть является важным фактором, влияющим на срок службы компонентов.

Ползучесть материалов классически связана с пластичностью, зависящей от времени при фиксированном напряжении при повышенных температурах, часто превышающих 0,5 T_m, где T_m – абсолютная температура плавления. Как повреждение от ползучести часто учитывают только деформацию, когда напряжение достигнет критического значения, приводящего к выходу материалов из строя. Типичные кривые ползучести показаны на рис. 5.2 и в главе 2. Помимо начальной деформации при нагружении, существуют три стадии ползучести: первичная ползучесть, вторичная ползучесть (или установившаяся ползучесть) и третичная ползучесть. Вторичная ползучесть является основной – этап, который часто используется для характеристики всего процесса ползучести. В целом существует три типа механизмов ползучести:

1) дислокационная ползучесть;
2) зерно-граничное скольжение (ЗГС, *англ.* grain boundary sliding, GBS);
3) диффузионная ползучесть.

Ползучесть дислокаций предполагает движение дислокаций и имеет тенденцию доминировать в промышленном применении сталей. Дислокации могут перемещаться путем скольжения по плоскости скольжения, и этот процесс требует небольшой термической активации.

Этапом, определяющим скорость их движения, является процесс диффузии и, таким образом, зависит от времени и усиливается при более высоких температурах. Дислокационная ползучесть является основным механизмом разрушения конструкционных сталей.

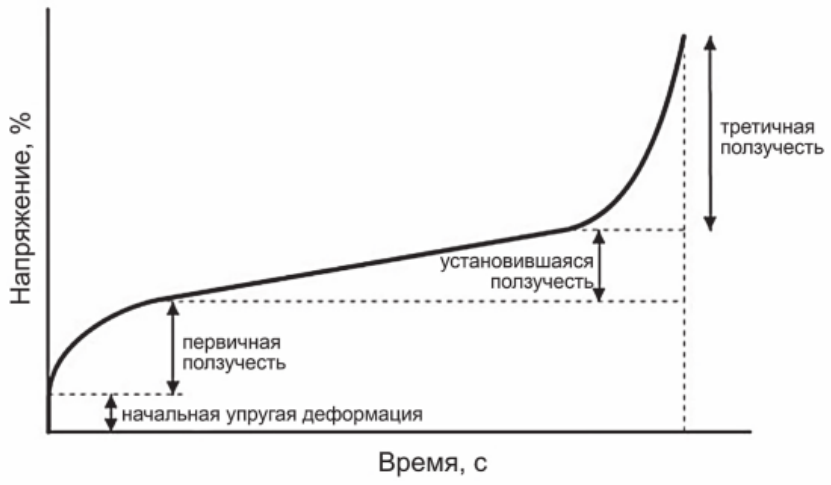


Рис. 5.2. Типичные кривые ползучести материалов

Зерно-граничное скольжение возникает в результате движения отдельных зерен, скользящих друг по другу вдоль их общей границы. Это увеличивает общую скорость ползучести и приводит к зарождению полостей ползучести, что в итоге приводит к хрупкому разрыву. Диффузионная ползучесть происходит при переносе материала за счет диффузии атомов внутри зерна. Все диффузионные процессы управляются градиентом свободной энергии (химического потенциала), создаваемым в этом случае приложенным напряжением. Считается, что диффузионная ползучесть происходит при очень высоких температурах, однако в сталях это наблюдается редко.

5.2.2. Усталость и ползучесть

Усталость вызывается циклическими напряжениями или деформациями, которые приводят к растрескиванию и разрушению. Усталость при высоких температурах часто приводит к ползучести. В этом случае при испытании на усталость обычно имеется период выдержки при постоянных нагрузках; когда усталость возникает в присутствии химически агрессивной или охрупчивающей среды, это приводит к коррозионной усталости. Классическим способом характеристики усталостных свойств материалов является общая усталостная долговечность, которая определяется как сумма количества циклов, вызывающих возникновение

усталостной трещины, и количества циклов, вызывающих образование усталостной трещины, которая развивается от докритического до некоторого окончательного размера трещины. В ситуациях высокой цикличности и усталости при низком давлении материал деформируется преимущественно упруго; время отказа или количество циклов до отказа при такой многоцикловой усталости традиционно характеризуется диапазоном напряжений. Однако напряжения, связанные с малоцикловой усталостью, обычно достаточно высоки, чтобы вызвать заметные пластические деформации перед разрушением. В этих условиях усталостная долговечность характеризуется с точки зрения диапазона деформации. В приложениях, где циклические напряжения малой амплитуды вызывают в первую очередь упругие деформации отдельных деталей конструкции, обычно она рассчитывается на длительный срок службы, т.е. в так называемом многоцикловом режиме. Когда при циклическом нагружении возникает значительная пластическая деформация, например, вследствие высоких амплитуд или концентраций напряжений, усталостная долговечность заметно укорачивается.

5.2.3. Окисление и коррозия

Паровое окисление – это окисление металлических поверхностей, подвергающихся воздействию пара в паровом контуре, что, естественно, усиливается в компонентах с более высокими температурами, таких как трубы, патрубки и турбины. Паровое окисление состоит из трех стадий:

– во-первых, образуется оксидная накипь, вызывающая перегрев материалов, что снижает их прочность;

– во-вторых, накипь оксидов со временем отслаивается, постепенно уменьшая площадь поперечного сечения материалов, что тоже снижает прочность материала;

– в-третьих, оксидная накипь фрагментируется и разрушает весь паровой контур, еще больше снижая прочность.

Таким образом, паровое окисление снижает эффективность пара и уменьшает прочность материала, а также может привести к засорению труб.

Огневая коррозия – это термин, используемый для описания химического воздействия на металлическую поверхность котлов дымовых газов и расплавленной угольной золы, содержащий такие элементы, как натрий, сера и хлор. Накопление коррозии имеет два эффекта:

– во-первых, снижается скорость теплопередачи, что приводит к снижению теплового КПД электростанций;

– во-вторых, снижается прочность материала.

Помимо описанных выше высокотемпературных свойств, особое внимание должно быть уделено интегральному действию таких факторов.

5.2.4. Основные кандидаты в высокотемпературные энергетические материалы для теплоэнергетики

Для новейших УССК электростанций критическими компонентами, которые будут выдерживать высокие температуры до 700–750°С, являются котельные трубы, пароперегреватели, компоненты турбин и т.д. Необходимо, чтобы материалы имели низкую ползучесть, усталость и высокое коррозионное сопротивление. При выборе материалов-кандидатов для этого применения в первую очередь следует учитывать сопротивление ползучести, прочность, при этом предел прочности при ползучести в течение 10^5 часов должен быть выше 100 МПа.

При сравнении предела прочности при ползучести при 700°С обнаружено, что только никелевые сплавы могут удовлетворить этому требованию.

Диаграммы зависимости давления от температуры для традиционных и перспективных материалов теплоэнергетики представлены на рис. 5.3 [122].

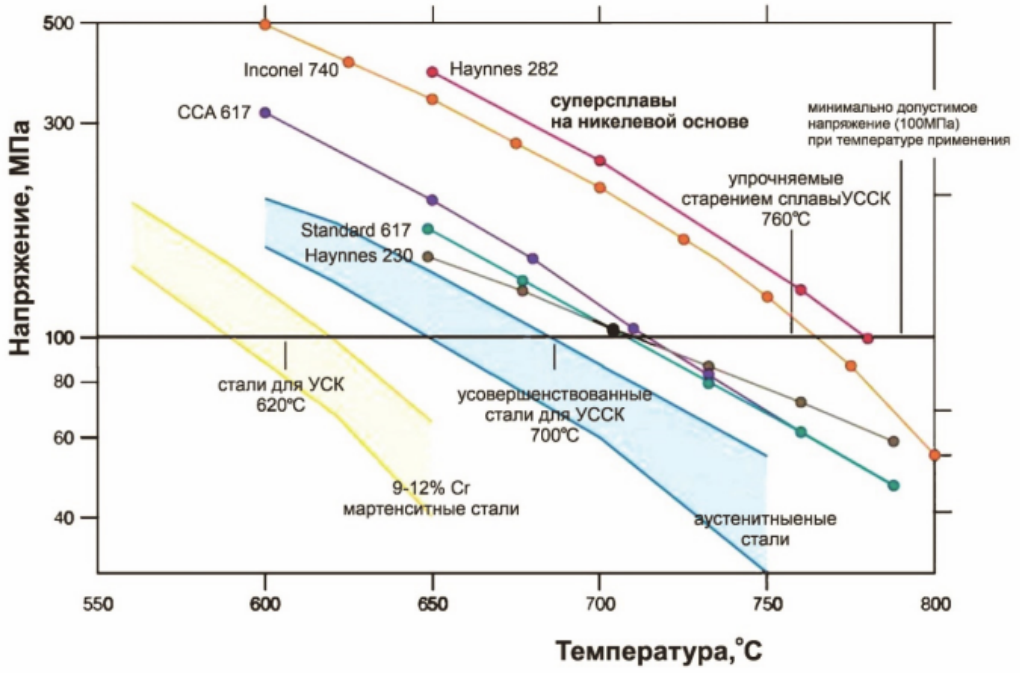


Рис. 5.3. Изменение предела длительной прочности традиционных и перспективных материалов теплоэнергетики при повышении рабочей температуры

На ТЭС повреждение компонентов оборудования от ползучести зависит от изменяющихся напряжений – число возможных комбинаций напряжение–температура–время бесконечно. Испытания на разрыв при ползучести используются для

определения времени, затрачиваемого материалом на разрыв под фиксированной статической растягивающей нагрузкой (0–500 МПа) при постоянной определенной температуре (500–800°С). Краткосрочные испытания на разрыв при ползучести длятся ~ 10 000 часов (14 месяцев), долгосрочные испытания на разрыв при ползучести проводятся 100 000 часов (11,5 лет).

Характерные результаты испытаний на разрыв при ползучести (10^5–часовые испытания) и изменение предела длительной прочности сталей различных классов показаны на рис. 5.4. В этих испытаниях материалы для ТЭС должны выдерживать не менее 100 МПа в течение 100 000 часов при требуемой температуре. Это требование исключает возможность использования ферритных сталей выше 700°С, только никелевые сплавы имеют достаточную прочность на разрыв при ползучести.

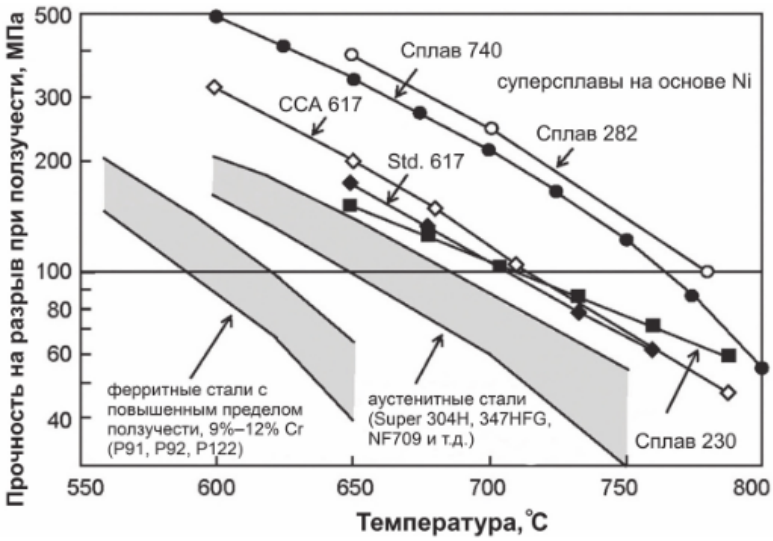


Рис. 5.4. Испытания прочности (10^5-часовые) на разрыв при ползучести некоторых суперсплавов на основе никеля, ферритных сталей и аустенитных сталей с повышенным пределом ползучести при содержании 9–12 % хрома, в зависимости от температуры

Важно отметить, что относительная стоимость материалов для сплавов на основе Ni примерно в 20 раз выше, чем для сталей с содержанием 9–12% Cr и в 10 раз больше стоимости аустенитных сталей при заданном напряжении разрыва и времени (рис. 5.4). Таким образом, сплавы на основе никеля приходится применять только в самых горячих деталях котлов и паровых турбин.

Далее проведен краткий анализ конкретных сплавов, которые относят к перспективным для использования в качестве высокотемпературных материалов теплоэнергетики.

5.2.5. Ферритно-мартенситные стали

Сталь 9Cr-1Mo-0,2V-0,05Nb – жаростойкая сталь, которая обозначается как P91 – мартенситная мелкозернистая структура, стойкая к высокому сопротивлению ползучести при повышенных температурах.

В настоящее время P91 используется в сосудах под давлением и системах трубопроводов на электростанциях с температурой пара до 600 °C. Сталь P91 имеет прочность на разрыв 98 МПа при 600 °C и при 10^5 часах испытаний. При проектировании компонентов будущих электростанций мартенсит широко используется в качестве деталей лопаток, низкотемпературных подогревателей, труб и коллекторов, трубок водяного охлаждения и т.д.

P92 – это новый тип стали, полученный добавлением вольфрама (W) в состав стали P91 и соответствующим уменьшением молибдена (Mo), также содержит 8,5–9,5%Cr и имеет более высокую прочность на разрыв при ползучести. Материал разработан для применения при температуре пара 600°C и выше. Предел прочности при ползучести этого материала в течение 10^5 часов оценивается в 118 МПа при 600°C.

Для применения на тепловых электростанциях P92 будет использоваться в качестве компонентов входного и выходного коллектора, труб, мембранных стенок, перечисленных в табл. 5.2, труб и коллекторов, труб пароперегревателя и т.д.

5.2.6 Аустенитные стали

Аустенитные нержавеющие стали (рис. 5.3) обладают хорошей коррозионной стойкостью и сопротивлением ползучести при высоких температурах. Они широко используются на ультра-сверхкритических (УСК) электростанциях для котлов, промежуточных нагревателей и т.д. Как указано в табл. 5.2, аустенитные стали можно использовать при температуре пара 650–700°C. Аустенитные нержавеющие стали имеют более высокую стабильность при ползучести, чем ферритно-мартенситные стали, и более низкую цену, чем сплавы на основе никеля.

На основе исходной аустенитной нержавеющей стали 18Cr8Ni было разработано множество новых марок, отвечающих требованиям высокой прочности. Увеличено содержание Cr и Ni, например, в HR6W (23Cr45Ni), Super 304H (18Cr9Ni3CuNbN), 347HFG (18Cr10NiNb) (мелкозернистая сталь), HR3C (25Cr20NiNbN) и т.д. Элементы, упрочняющие твердый раствор, такие как W и Mo, а также элементы дисперсионного твердения, такие как Nb, Ti и V, добавляются в аустенитные стали для улучшения сопротивления ползучести при высоких температурах. Элементы B и Ce также добавляются для увеличения сопротивления ползучести и кавитации. Самый эффективный способ повысить предел прочности аустенитных нержавеющих сталей при ползучести – это введение мелких

выделений. Например, добавление меди позволяет достичь значительного эффекта. Этот механизм упрочнения требует минимум 2 мас.% Cu. В этом состоянии длительная прочность при ползучести 10^5 часов при 600–700°C может быть повышена на 20%.

NF709 – аустенитная нержавеющая сталь 20Cr25Ni1,5MoNbN. Сталь NF709 упрочнена мелкими карбонитридами Nb, нитридами NbCr и твердым раствором Mo. Этот материал может достигать 85 МПа в течение 10^5 ч. при 700°C. Аустенитная нержавеющая сталь 22Cr25NiWCoCu имеет предел прочности при ползучести 97 МПа при 700°C в течение 10^5 ч., что близко к желаемой прочности в 100 МПа.

Аустенитные стали можно использовать при температурах до 700°C, но они ограничены применением в пароперегревателях, промежуточных перегревателях и турбинах на электростанциях УССК. Однако в новых аустенитных сталях используется также алюминий для образования защитного оксида алюминия, повышающего стойкость к окислению до 900°C.

5.2.7. Сплавы на основе никеля

К турбинам, роторам и компонентам пароперегревателей и промежуточных перегревателей, работающим при температурах700–750°C, предъявляются жесткие требования, поскольку они подвержены ползучести, усталости, коррозии и т.д. В таких условиях пригодны для использования сплавы на основе никеля (суперсплавы, рис. 5.3). Только никелевые сплавы могут обеспечить предел прочности при ползучести более 100 МПа в течение 10^5 часов при температуре 700°C и выше. Такие суперсплавы получают из сплава Ni-20% с добавлением дисперсионно-твердеющих элементов Ti. Получающаяся структурная фаза представляет собой упорядоченный интерметаллид $Ni_3(Ti,Al)$, обозначаемый как гамма-шрайм (γ’). Сплав Nimonic 75 стал первым серийно произведенным, за ним последовали сплавы Nimonic 80A, 90, 105 и 115. Чем выше объемная доля γ’, тем выше предел ползучести, но ниже технологичность.

Сплавы на основе Ni обладают превосходной коррозионной стойкостью. В окислительной среде сплавы образуют тонкие и защитные оксидные окалины-пленки на основе Cr_2O_3 при условии, что содержание хрома превышает 20 мас.%. Сплавы, образующие оксидную окалину такого типа, выдерживают длительное воздействие при температуре до 1000 °C.

Сплав Haynes 230 представляет собой типичный твердорастворный сплав на основе Ni с содержанием Cr (22%), W (14%) и Mo (2%). Он обладает высокой термостойкостью, исключительной устойчивостью к воздействию окружающей среды при температуре до 1149 °C при длительном воздействии и превосходной долгосрочной термической стабильностью. Он также имеет очень хорошую технологичность. Хотя этот материал имеет прочность на разрыв более 100 МПа при 700 °C в течение 10^5 часов, он не удовлетворяет необходимым требованиям к

прочности при ползучести при 750 °С. Сплав 263, также называемый Nimonic 263, представляет собой сплав Ni-Cr-Co с 20% Cr-Co и 6% Mo для дополнительного упрочнения твердого раствора. Он содержит ~ 10% γ'-фазы. Предел прочности этого сплава при ползучести может достигать 100 МПа при температуре 750°С в течение 10^5 часов.

Inconel 740 и 740H (25Cr-20Co-0,5Mo-2Nb) – новые суперсплавы на основе Ni, разработанные в 2000 г. компанией Special Metal Corp. США для европейского проекта AUSC с температурой пара 700 °С и напряжением 35 МПа. Inconel 740 с 13% γ'-фазы может соответствовать вышеупомянутым строгим требованиям, таким как предел прочности при ползучести более 100 МПа при 750°С в течение 10^5 ч., а также высокая коррозионная стойкость. Inconel 740H представляет собой усовершенствованную версию Inconel 740 за счет изменения элементов Nb, Ti, Al и Si, в которой наблюдается более высокая прочность.

Allvac 718Plus – это новый сплав, разработанный компанией ATI Allvac, который обладает возможностями горячей обработки и сварки; аналогичный сплаву 718, но с улучшенными свойствами разрушения при напряжении и ползучести при 704°С. Сплав 718Plus демонстрирует более высокую прочность на разрыв при ползучести, чем сплавы Inconel 740 и 740H.

Haynes 282 – это дисперсионно-твердеющий суперсплав на основе Ni, который был разработан в качестве замены суперсплавов Waspaloy (или Alloy 685 – упрочняемый при старении Ni-суперсплав с очень высокой прочностью при температурах до 980°С) и Rene 41 (жаропрочный Ni-сплав компании , сохраняет высокую прочность в диапазоне температур 649–982°С) в авиационных и наземных газовых турбинах.

Этот сплав обладает превосходной жаропрочностью и технологичностью. Из-за относительно низкой объемной доли γ'-выделений из этого сплава можно производить широкий спектр полуфабрикатов, включая пластины, листы, трубы и трубки. Haynes 282 имеет лучшую, чем большинство сплавов, прочность при ползучести. Его предел прочности при ползучести превышает 100 МПа при температуре 750°С в течение 10^5 ч. Этот материал также демонстрирует очень хорошие свойства малоцикловой усталости (LCF) при высоких температурах.

5.2.8. Базовые модели разрушения при ползучести

Для прогнозирования разрушения при ползучести традиционно анализируют экспериментальные данные о ползучести с помощью эмпирических моделей, наиболее известным из них является уравнение Нортона. Модели Ф и Ω уже давно используются для представления кривых ползучести, где для соответствия экспериментальным данным ползучести используются три или четыре параметра. Чем больше подгоночных параметров, тем точнее модели могут описывать эксперименты. При этом модели подбора параметров имеют ряд недостатков:

а) модели не обеспечивают автоматически какого-либо базового понимания явления, которое они описывают, и они не обязательно связаны с механизмами контроля;

б) эмпирические модели ненадежны для экстраполяции на длительные периоды времени, а также неприменимы для новых условий.

В связи с этим предложена концепция, согласно которой в моделях ползучести не должны использоваться никакие регулируемые параметры, а эмпирические модели должны быть заменены физически обоснованными моделями. В моделях предполагается, что:

а) модели могут представлять механизмы для контроля и управления параметрами материалов;

б) все параметры в моделях должны быть четко определены, и необходимо знать, насколько корректно они выбраны;

в) никакие параметры не должны подгоняться к данным ползучести;

г) результаты моделей должны быть достаточно точными для технического использования.

д) необходимо использовать современные методы машинного обучения в области функциональных материалов.

Например, на рис. 5.5 показана прочность на разрыв при ползучести аустенитных нержавеющих сталей SUS316H (одна из самых популярных марок аустенитной нержавеющей стали в мире) в качестве материала для труб пароперегревателя; экспериментальные данные аппроксимируются уравнением Нортона.

Видно, что при меньших напряжениях и более высоких температурах уравнение Нортона нарушается. Для длительной прочности на разрыв при ползучести можно наблюдать два разных режима, поскольку наклоны экспериментальных данных различны при более низких напряжениях.

Подобное поведение можно обнаружить и для других типов аустенитных нержавеющих сталей. Предполагается, что хрупкое разрушение, вызванное образованием, ростом и слиянием зерно-граничных полостей, является контролирующим механизмом этой части снижения прочности.

Как сказано выше, угольные электростанции до сих пор являются перспективными энергетическими объектами.

Наиболее эффективным способом их совершенствования является повышение рабочей температуры и нагрузки на электростанциях, что порождает концепцию перспективных УССК электростанций. Для ответственных компонентов необходимы высокопрочные материалы с температурой пара 700–750°C. Критическими высокотемпературными свойствами материалов для электростанций УССК являются: ползучесть, усталость, коррозия и окисление и т.д.

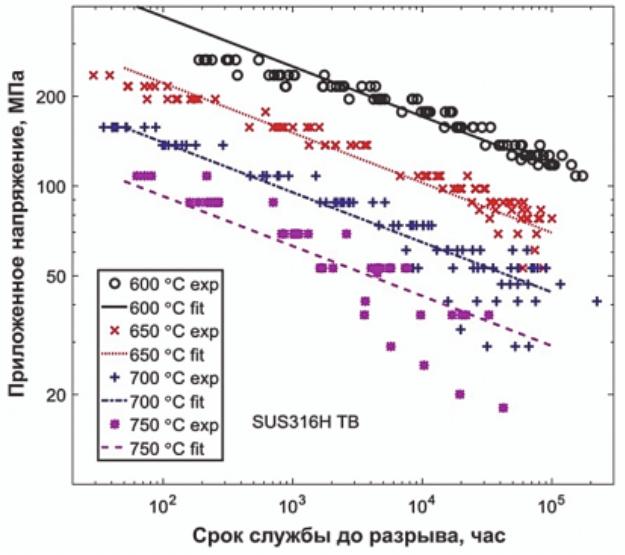
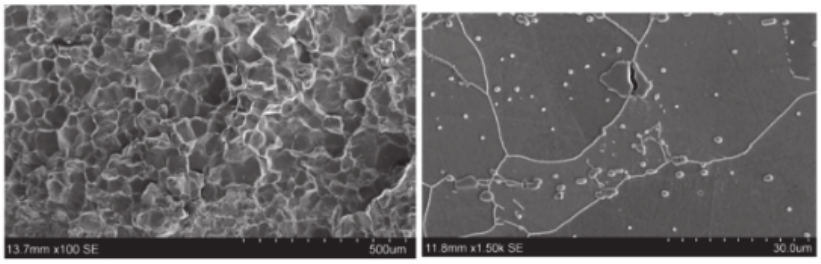


Рис. 5.5. Прочность на разрыв при ползучести материала труб (аустенитные нержавеющие стали SUS316H) при температурах 600–750°C; экспериментальные данные аппроксимированы уравнением Нортона

5.2.9. Модели разрушения при ползучести

Результаты экспериментальных исследований материалов для перспективной теплоэнергетики дали многочисленные данные для понимания механизмов ползучести и разрушения. В частности, на рис. 5.6 показаны СЭМ-изображения варианта аустенитной жаропрочной стали HR3C(25Cr-20Ni-Nb-N) , протестированные при 700°C с общим диапазоном деформации 1,08%.

На рисунке 5.7 СЭМ-изображения усталостных трещин Haynes 282 в центральной части с общим диапазоном деформации 0,93% при 750° С.



а) *б*)

Рис. 5.6. СЭМ-изображения образцов аустенитной жаропрочной стали HR3C, протестированных при 700°C с общим диапазоном деформации 1,08%:
(*а*) поверхность разрушения в условиях ползучести и усталости;
(*б*) зерно-граничные полости в условиях ЗГС

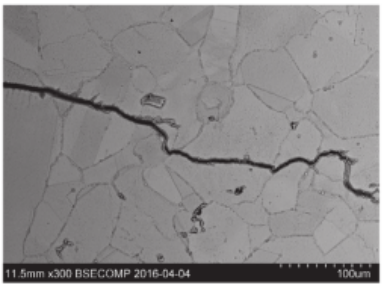


Рис. 5.7. СЭМ-изображения усталостных трещин Haynes 282 в центральной части с общим диапазоном деформации 0,93% при 750°C

В последние годы разработаны модели для прогнозирования прочности аустенитных нержавеющих сталей при ползучести при высоких температурах, включая модели зерно-граничного скольжения (ЗГС, *англ.* grain boundary sliding, GBS), модели зарождения полостей, модели роста полостей, модели хрупкого разрушения и модели пластичного разрушения; в том числе [118, 122].

а) предложены две модели для количественного предсказания поведения GBS, в которых удалось достичь хорошего согласия с экспериментами;

б) подробно объяснена модель двойного выступа, в которой полости могут образовываться на пересечении субграниц с субграничными углами или частицами на скользящей границе зерна. Учитывая вклад как субграничных углов, так и частиц, результаты моделирования показывают хорошее согласие с экспериментальными данными для различных видов коммерческих аустенитных нержавеющих сталей. Также продемонстрировано, что термодинамически возможно зарождение полостей в подструктурах;

в) в качестве альтернативы предложена модель зарождения полости в частицах, где существует критический радиус частицы. На основе предложенной модели, согласно которой критический радиус частицы может быть связан со скоростью смещения GBS и с параметрами частиц, можно определить число полостей у частиц. Результаты моделирования показывают количество полостей, зародившихся на частицах, того же порядка, что и в экспериментах;

г) проведен анализ модели диффузионно-контролируемого и ограниченного роста полости, на основе которого предложена модифицированная модель. Новая модель роста полости с ограничениями может количественно воспроизвести экспериментальное поведение роста полости для различных типов аустенитных нержавеющих сталей;

д) на основе недавно разработанных моделей зарождения полостей и новых моделей роста полостей с ограничениями можно прогнозировать разрушение при хрупкой ползучести. Предполагается, что хрупкое разрушение при ползучести происходит, когда доля площади зерно-граничных полостей достигает критического значения;

е) сочетая хрупкое разрушение при ползучести, основанное на образовании и росте полостей ползучести, с моделями разрушения при вязкой ползучести, можно количественно спрогнозировать предел прочности при ползучести аустенитных нержавеющих сталей. Установлено, что вязкое разрушение преобладает при более высоких напряжениях и более низких температурах, тогда как хрупкое разрушение является основным при более низких напряжениях и более высоких температурах. Точность прогнозирования разрушения при ползучести можно значительно повысить за счет сочетания двух моделей.

Примеры исследования малоцикловой усталости [117, 132]:

а) испытания на ползучесть, малоцикловую усталость (*англ.* low cycle fatigue, LCF) и ползучесть на усталость были проведены для модифицированной аустенитной нержавеющей стали HR3C (25Cr20NiNbN). Материал демонстрирует хорошие характеристики LCF. Модифицированная HR3C демонстрирует лучшие свойства LCF, чем аустенитная нержавеющая сталь Sanicro 25 (22Cr25NiWCoCu). Однако это показывает, что ползучесть оказывает значительное вредное воздействие на стали. Как ползучесть, так и ползучесть-усталость проявляют более низкие свойства, что может быть связано с низкой пластичностью материала при ползучести;

б) изучены свойства LCF суперсплавов на основе никеля Haynes 282. Испытания проводились для большого слитка. Свойства LCF в положениях ядра и края не показали явных различий. Материал демонстрирует очень хорошие свойства LCF, при этом во время испытания LCF при 750°C наблюдалось транскристаллитное разрушение.

5.2.10. Модели хрупкого разрушения

Хрупкое разрушение сталей при ползучести обусловлено образованием, ростом и слиянием полостей ползучести по границам зерен. Таким образом, границы зерен играют важную роль в хрупком разрушении аустенитных нержавеющих сталей. Рассмотрим сначала модели зерно-граничного скольжения (ЗГС, *англ.* GBS), поскольку они являются основой других моделей хрупкого разрушения [106, 107].

А. Модели зерно-граничного скольжения

При ползучести в металлах происходит относительное перемещение зерен по границам зерен, называемое зерно-граничным скольжением. Скольжение имеет два основных эффекта, увеличивает общую скорость ползучести и приводит к образованию полостей ползучести.

Ползучесть-кавитация является одной из основных причин разрушения материалов при высоких температурах. Сегодня рассматриваются две основных модели ЗГС: модель сдвигового скольжения и модель сдвиговой трещины, основанная на предложении Риделя.

Обе модели могут быть выражены в виде, в котором скорость смещения ЗГС пропорциональна скорости ползучести и связана с параметром C_s.

$$\upsilon_{sd}=C_s\dot{\varepsilon}, \quad (5.1)$$

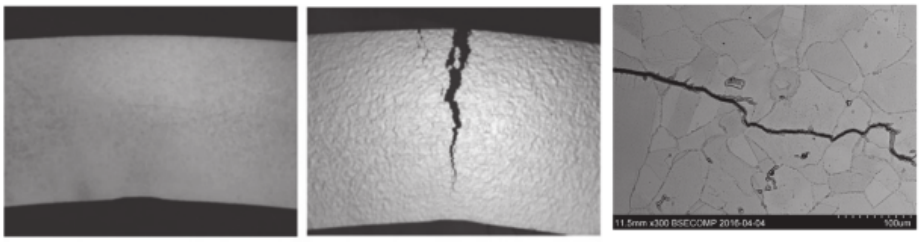
где υ_{sd} – скорость скольжения границ зерна, $\dot{\varepsilon}$ – скорость ползучести. Для модели сдвигового скольжения параметр C_s связан с размером зерна и слабо зависит от деформации. Модель трещины сдвига может быть выражена таким же образом. Параметр C_s связан с распределением частиц, которое можно оценить с помощью термодинамического программного обеспечения, пригодного для расчета процессов зарождения и роста выделений в сталях.

Две модели (модели сдвигового скольжения и сдвиговой трещины) дают приемлемые результаты в сравнении с имеющимися экспериментами.

Б. Модели зарождения полости

Механизмы зарождения полостей все еще обсуждаются. Но несомненно, что образование, рост и слияние полостей ползучести в итоге приводят к хрупкому разрушению материалов. На рисунке 5.8,*а-б*, представлена картина зарождения полости и формирование трещины вязкого разрушения в одной из высокотемпературных аустенитных сталей, а на рис. 5.8,*в* – СЭМ-изображение усталостных трещин Haynes 282 в центральной части с общим диапазоном деформации 0,93% при 750°С.

Зарождение полостей появляется в микроструктуре материала и может происходить во включениях или частицах второй фазы, на зерно-граничных выступах и других неровностях, а также в тройных точках границ зерен. В бесчастичных сплавах зародышеобразование часто происходит на пересечениях границ зерен и субзерен. В сплавах, содержащих частицы, полости зарождаются у частиц на скользящих границах зерен. Много исследований проведено для изучения механизмов зарождения полостей. Несмотря на это, механизмы зародышеобразования в отдельных сплавах во многих случаях до сих пор остаются неясными [108].



а) *б*) *в*)

Рис. 5.8. Картина зарождения полости и формирование трещины вязкого разрушения в высокотемпературной аустенитной стали

Согласно классической теории зародышеобразования, полости образуются на границах зерен за счет кластеризации вакансий. Для зарождения полости необходима высокая концентрация напряжений, которая может возникнуть на зерно-

граничных уступах, тройных зерно-граничных точках и частицах. Предполагается, что механизмами зарождения полостей на частицах могут быть отрыв частиц от матрицы или разрушение частиц, где требуются высокие концентрации напряжений. В большинстве доступных моделей пороговое напряжение и инкубационное время рассматриваются как критические условия возникновения полости. Было обнаружено, что расчетное пороговое напряжение на порядки превышает приложенное напряжение, а необходимое время инкубации больше, чем время релаксации концентрации напряжения. С другой стороны предполагается, что полости могут образовываться за счет разрыва локальных атомных связей под действием высоких концентраций напряжений. Было доказано, что локальные напряжения никогда не могут достичь этого уровня в условиях ползучести.

Имеется гипотеза, что полости могут зарождаться на пересечениях субзерен и границ зерен (модель нагромождения зерно-граничных дислокаций, ЗГД). Считается, что общее количество дислокаций в скоплении создает установившуюся концентрацию напряжений. В этом случае инкубационного периода для зарождения полости нет, поскольку скопление ЗГД представляет собой устойчивое явление вторичной ползучести. При этом необходимо пороговое напряжение, ниже которого полости не будут образовываться. Вычислив энергию образования полостей, определили, что это термодинамически осуществимо для зарождения полостей в субструктурах металлов, например, меди.

Существуют модели, описывающие контролируемые деформации, в рамках которых можно количественно предсказать поведение зарождения полости. Также считается, что из-за ЗГС на уступах или приграничных пересечениях могут образовываться полости, и возможно, что границы зерен имеют хаотично расположенные выступы или другие неоднородности с типичным расстоянием. Основное предположение в модели состоит в том, что границы зерен состоят из двух близко расположенных слоев и что полости зарождаются, когда неоднородности на одном слое встречаются с неоднородностями на другом слое. Модель называется моделью с двойным выступом и доказывает, что скорость зародышеобразования пропорциональна скорости ползучести.

В отличие от классической теории зарождения полостей, описанная здесь модель включает скопление ЗГД, что является устойчивым явлением вторичной ползучести, поэтому время инкубации не учитывается. Кроме того, модель описывает изменения энергии при формировании полости с термодинамической точки зрения, где полости будут получать энергию, потребляя часть энергии ЗГД. Существует пороговое кавитационное напряжение, при котором происходит зарождение полости. Смоделированное минимальное кавитационное напряжение сравнивается с наблюдаемой кавитацией. Установлено, что моделируемое минимальное кавитационное напряжение значительно ниже приложенного напряжения в экспериментальных условиях наблюдения полостей.

Модель с двумя выступами была предложена для аустенитных нержавеющих сталей. Предполагается, что каверны образуются, когда субграничные углы или частицы по одну сторону скользящей границы зерна составляют

$$dn/dt=0{,}9C_s d_s(1/\lambda^2+1/d_s^2)\dot{\varepsilon}_{cr}=B\dot{\varepsilon}_{cr}, \quad (5.2)$$

где C_s – параметр GBS, который можно получить из уравнения; d_s – размер субзерен; λ – расстояние между частицами; 0,9 – коэффициент, обусловленный углом между границей зерна и направлением скольжения. Окончательный результат (5.2) имеет тот же вид, что и экспериментальные наблюдения, а именно: скорость зарождения полости пропорциональна скорости ползучести. Представленная модель двойного уступа дает количество полостей, пропорциональное деформации ползучести, что хорошо согласуется с рядом опубликованных экспериментальных исследований.

B. Модели роста полостей

В отличие от моделей зарождения полостей, модели роста полостей ползучести являются общепринятыми. В основном существуют два типа диффузионных моделей роста полостей ползучести: модель роста полости, контролируемой чистой диффузией, и модель роста полости с ограничениями. Выражения для роста полостей ползучести, основанные только на контроле диффузии, хорошо известны. Модель Халла–Риммера, например, учитывает форму полости и связи ползучести с диффузией. Общее выражение для модели роста полости, контролируемой диффузией, можно выразить как:

$$dR/dt=2D_0K_f(\sigma-\sigma_0)(1/R^2), \quad (5.3)$$

где dR/dt – скорость роста радиуса полости, R – радиус полости в плоскости границ зерен, σ – приложенное напряжение, σ_0 – напряжение спекания, $2\gamma_{surf}\sin(\theta)/R$, где γ_{surf} – поверхностная энергия на единицу площади и θ – угол раскрытия вершины полости, D_0 – параметр зернограничной диффузии, $D_0=\delta D_{GB}\Omega/k_BT$, где δ – ширина границы, D_{GB} – коэффициент зернограничной самодиффузии, Ω – атомный объём, k_B – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура, K_f – коэффициент (введен Биром и Спейтом), который является функцией доли кавитированной площади:

$$K_f=\left\{\{1-2log f_a-(1-f_a)\}(3-f_a)\right\}^{-1}, \quad (5.4)$$

$(2R/L)^2$ – доля площади кавитированных границ зерен.

Расстояние между полостями L можно получить из числа полостей n_{cav}:

$$L=1/\sqrt{n_{cav}}, \quad (5.5)$$

где количество полостей n_{cav} можно получить из модели зарождения полостей.

С другой стороны, пластическая деформация также дает вклад в рост полости. Модель роста полости, контролируемой пластической деформацией, может быть выражена как:

$$dR/dt=f(\theta)R^3\dot{\varepsilon}_{cr}, \quad (5.6)$$

где $\dot{\varepsilon}_{cr}$ – скорость ползучести. Вклад диффузии и ползучести в уравнения (5.2)–(5.3) обычно добавляется напрямую.

В описанных моделях предполагается, что напряжение, действующее на грань зерна, является приложенным напряжением. Этот контролируемый диффузией рост полости вызван приложенным напряжением, не зависящим от деформации ползучести. Однако было высказано предположение, что полости не должны расти быстрее, чем позволяет деформация ползучести. Таким образом, расширение полостей должно быть совместимо со скоростью деформации окружающих материалов. Эта концепция была впервые введена Дайсоном и называется ростом полости с ограничениями, в этой модели сферические полости на границе зерна характеризуются радиусом полости R и расстоянием между полостями L. Приравнивая скорость раскрытия границы зерна к средней скорости раскрытия грани зерна, приведенное напряжение, которое является истинным напряжением, можно получить рост полости.

$$\sigma_{red}=\left\{\left(\frac{1}{\sigma}\right)+\left(\frac{32\mathrm{D}_0K_f}{L^2\mathrm{d}\beta\dot{\varepsilon}_{\mathrm{cr}}}\right)\right\}^{-1}, \tag{5.7}$$

где β – константа материала (β = 1,8 для однородных материалов), d – диаметр зерна. Расстояние между полостями L можно получить из уравнения $L=1/\sqrt{n_{\mathrm{cav}}}$. Заменяя приложенное напряжение приведенным напряжением, можно получить ограниченную скорость роста полости:

$$dR/dt=2D_0K_f(\sigma_{red}-\sigma_0)(1/R^2). \tag{5.8}$$

По сравнению с моделью роста полости, контролируемой диффузией, единственное отличие состоит в том, что приложенное напряжение заменяется приведенным напряжением. Приведенное напряжение является функцией приложенного напряжения и скорости ползучести, это указывает на то, что есть ограничения скоростью ползучести окружающей среды.

В качестве альтернативы предположено считать, что полости могут зарождаться на частицах, когда скорость ЗГС достаточно высока (модель Харриса). В модели Харриса существует критический радиус частицы для зарождения полости, который связан со скоростью смещения ЗГС. Для того чтобы более мелкие частицы инициировали полости, требуется более высокая скорость модели Харриса. С помощью недавно разработанных моделей удалось сделать количественные прогнозы. Объединив модели, было смоделировано зарождение полостей в частицах. Предсказанное количество полостей, зарождающихся на частицах, хорошо согласуется с экспериментальным числом полостей.

Д. Модели межзеренного разрушения

Хрупкое разрушение при ползучести, которое также называют межкристаллитным разрушением, может возникнуть в результате образования, роста и слияния полостей ползучести. В моделях предполагается, что межзеренное разруше-

ние происходит тогда, когда доля кавитированной площади A_f достигает критического значения A_f, которое принимается равным 0,25. Доля площади полостей на границах зерен может быть выражена как

$$A_f = \int_0^t \frac{dn_{\text{cav}}}{d\tau} \pi R^2(t,\tau) d\tau < A_f, \quad (5.9)$$

где R – радиус полости в момент времени t, образовавшейся в момент времени τ, n_{cav} – количество полостей на единицу площади границ зерен. Таким образом, с помощью комбинации моделей зарождения полости, ползучести и роста можно предсказать хрупкое разрушение из-за кавитации при ползучести.

Критическое значение доли площади полостей ползучести на границах зерен, как показал анализ, должно находиться в диапазоне 0,25–0,33. Экспериментально это значение составляет ~ 0,27. Прогноз разрушающего напряжения, когда дальнее слияние полостей начинает вызывать образование доминирующих трещин, не очень чувствителен к точному значению выбранного критического предела из-за высокого показателя ползучести. Результаты прогнозирования хрупкого разрушения аустенитных нержавеющих сталей показывает хорошее согласие с моделями.

E. Модели вязкого разрушения

Другим механизмом является пластический разрыв материалов, при котором дислокации способствуют разрушению материалов. Для таких сталей, как TP304 и TP316, скорость ползучести в первую очередь контролируется восстановлением дислокаций. Это называется дислокационной ползучестью, которая в итоге приводит к пластическому разрушению материалов или транскристаллитному разрушению. Разработаны фундаментальные модели дислокационной ползучести аустенитных нержавеющих сталей.

Развитые выше представления о прочности, ползучести и разрушении высокотемпературных материалов для тепловой энергетики дают качественное (и частично, количественное) понимание особенностей поведения подобных функциональных энергетических материалов, помогая прогнозировать и подбирать свойства и функциональность под конкретные задачи энергетических технологий.

5.2.11. Аддитивные технологии для функциональных материалов энергетики

В заключение данной темы приведем примеры последних достижений в изготовлении высокотемпературных энергетических материалов методами аддитивной технологии. В частности, разработан и создан «суперсплав», напечатанный на 3D-принтере, который может повысить эффективность электростанций. Этот материал прочнее и легче тех, которые используются для изготовления турбин обычных силовых установок. Новый высокопроизводительный металлический суперсплав увеличит эффективность турбин, используемых на электростанциях, в аэрокосмической и автомобильной промышленности. Созданный с помощью

3D-принтера суперсплав состоит из смеси шести элементов, в совокупности образующих материал, который легче и прочнее стандартных материалов, используемых в обычном турбинном оборудовании. Прочный суперсплав может помочь отраслям сократить как затраты, так и выбросы углекислого газа, если этот подход удастся успешно масштабировать.

В мире материаловедения в последние годы активизируется поиск новых металлических сплавов. На протяжении столетия материаловеды и энергетики полагались на относительно простые сплавы, такие как сталь (состоящую на 98% из железа), которые составляли основу обрабатывающей и строительной промышленности. Но сегодняшние задачи требуют сплавов, которые могут выдерживать более высокие температуры и оставаться прочными под нагрузками, но при этом быть легкими.

Инженеры давно пытаются оптимизировать материалы, используемые в турбинах (вращающихся механизмах на электростанциях), преобразующих механическую энергию в электричество. Но даже самые современные материалы, такие как суперсплавы на основе никеля и кобальта, имеют тенденцию разрушаться и ухудшать свои характеристики под воздействием чрезвычайно высоких температур. Это одна из причин, почему последние два десятилетия проводятся эксперименты со сплавами сложного состава, некоторые из которых состоят из шести различных металлов.

Изменяя точные пропорции элементов, входящих в состав суперсплава, исследователи надеются, что возникнут новые взаимодействия на атомном уровне, которые приведут к открытию полезных свойств. Однако из-за почти бесконечного сочетания элементов в разных пропорциях оптимизация этих сплавов для конкретных применений представляет собой серьезную проблему.

Одним из перспективных подходов является использование технологии 3D-печати. Этот метод позволяет точно контролировать относительные пропорции различных металлов: быстрое расплавление металлов в твердой порошкообразной форме с помощью мощного лазера и нанесение расплавленных металлов тонкими слоями. Например, группа исследователей под руководством Э. Кустаса из Национальной лаборатории Сандия в Альбукерке (штат Нью-Мексико, США) использовала этот метод для разработки высокоэффективного шестиэлементного суперсплава, состоящего из 42% алюминия, 25% титана, 13% ниобия, 8% циркония, 8% молибдена и 4% тантала, – прочного, легкого и высоко-термостойкого. Такие характеристики особенно важны для турбин тепловых электростанций, на которые приходится около 73% всей выработки электроэнергии в мире.

Известно, что чем выше температура газа, приводящего в движение турбины, тем быстрее они вращаются и тем эффективнее становятся. При нагреве до 800°C – обычной температуры для турбин электростанций – этот суперсплав оставался прочнее и легче, чем многие другие, применяемые для аналогичной цели.

На рисунке 5.9 изображен возможный прототип турбины, изготовленной по аддитивной технологии из такого суперсплава. Этот новый материал предполагает потенциальное применение в энергетических турбинах и оборудовании для аэрокосмической отрасли, где материалы должны быть прочными, легкими и устойчивыми к экстремальным изменениям температуры.

Также обнаружено, что характеристики суперсплава коррелируют с прогнозами, полученными на основе компьютерного моделирования для определения того, как создаваемые комбинации элементов будут проводить тепловую энергию. Будущие компьютерные модели помогут предсказать, какие комбинации элементов приведут к созданию новых и полезных суперсплавов.

Чтобы внедрить новый суперсплав в массовое производство, необходимо найти способ экономически масштабировать процесс 3D-печати, гарантируя при этом, что готовая продукция не будет содержать микротрещин, что может оказаться затруднительным в больших масштабах.

Преодоление этих проблем сделает энергетическое оборудование более эффективным и в меньшей степени влияющим на окружающую среду.

Рис. 5.9. Возможный прототип турбины, изготовленный по аддитивной технологии из суперсплава

5.3. Материалы и технологии для термобарьерных покрытий

Современная конкурентоспособная мировая экономика создает неизменный спрос на повышение эффективности технических компонентов, в том числе материалов, работающих в суровых условиях (т.е. в средах с очень высокой температурой, коррозией или нейтронным облучением) для приложения в энергетике, автомобильной, аэрокосмической, электронной и химической промышленности.

В настоящее время проводится все больше исследований по термобарьерным покрытиям (ТБП, *англ.* thermal barrier coatings, TBCs) для защиты элементов оборудования, поскольку универсальность технологии изготовления и масштабы внедрения приводят к увеличению срока службы, экономичности, производительности и долговечности.

ТБП представляют собой жаростойкие керамические покрытия, которые наносятся на поверхность наиболее горячих металлических деталей газотурбинных энергетических установок (ГТУ) и авиационных газотурбинных двигателей (ГТД). Элементами оборудования, которые обычно покрываются ТБП, являются камеры сгорания, жаровые трубы, сопловые и рабочие лопатки первых ступеней турбины, и др. ТБП толщиной 100–400 мкм предназначены для защиты материалов элементов проточной части от воздействия высоких температур, что позволяет им работать выше температуры плавления жаропрочных сплавов. ТБП защищают элементы от газовой коррозии, термических напряжений, а также обеспечивают значительный температурный градиент на тех элементах, которые постоянно подвергается воздействию высоких температур (до 1700°С).

В этом разделе основное внимание уделяется достижениям, которые привели к использованию ТБП для продления срока службы, а в последнее время и в качестве неотъемлемой части передовой конструкции компонентов для работы в условиях высоких температур и других агрессивных условиях среды, встречающихся в тепловой и атомной энергетике и других отраслях. Факторы, которые привели к современным передовым технологиям изготовления покрытий (например, электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы, осаждение плазменным распылением, электрофоретическое осаждение ТБП, а также производство функционально-градиентных материалов) имеют важное значение и будут рассмотрены далее. Наиболее широко используемые и перспективные технологии формирования ТБП следующие [112, 115]:

– CVD (*англ.* chemical vapor deposition, химическое осаждение из паровой фазы) – химические (газофазные) методы формирования покрытий, основанные на химических реакциях, происходящих в газовой фазе или на подложке, формирующие на поверхности подложки требуемое покрытие.

– MS-PVD (*англ.* magnetron sputtering physical vapor deposition, магнетронное распыление – физическое осаждение из паровой фазы) – разновидность осаждения из паровой фазы в вакууме с использованием магнетронных распылительных систем с мишенями из напыляемых материалов, охлаждаемых или разогретых до высоких температур (выше $0{,}7T_{пл}$).

– APS (*англ.* atmospheric plasma spraying, воздушно-плазменное напыление)– формирование покрытия из мелких расплавленных частиц, которые переносятся на поверхность при распылении плазмой проволоки, стержней или порошка.

– EB-PVD (*англ.* electron beam physical vapor deposition, электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы) – испарение напыляемого материала бомбардировкой его поверхности ускоренным сфокусированным потоком электронов.

– SPPS (*англ.* solution precursor plasma spray, плазменное напыление с введением раствора прекурсора) – плазменные технологии нанесения покрытий с использованием прекурсоров, содержащих мелкодисперсные порошки керамик.

– HVOF (*англ.* high velocity oxygen fuel, высокоскоростное газопламенное напыление) – один из методов газопламенного нанесения защитного покрытия переносом расплавленного материала в сверхзвуковой кислородной струе.

– PS-PVD (*англ.* plasma spraying physical vapor deposition, плазменное распыление – физическое осаждение из паровой фазы) – технология плазменного физического осаждения покрытий из паровой фазы, которая является дальнейшим развитием технологии вакуумного плазменного напыления.

Глобальное стремление к надежной зеленой энергетике привело к новым разработкам в тепловой и ядерной энергетике и способствовало появлению инноваций в технологиях электростанций, особенно в отношении эффективности, безопасности и срока службы будущих энергетических объектов. Крайне важно, что функциональные материалы, используемые в этих системах, работают при более высоких температурах, давлениях и в более агрессивных, а часто и радиационных средах, чем материалы в существующих энергетических блоках.

Защита как корпусов элементов энергетических турбин, реактора и другого теплообменного оборудования, так и компонентов электрогенерации, работающих в суровых условиях воздействия высоких температур, являются важнейшими для обеспечения длительного срока эксплуатации. Сегодня разработаны физико-технологические и материаловедческие основы ТБП нового поколения для энергетического оборудования, для защиты критически важных компонентов в тяжелых условиях эксплуатации. ТБП – это многослойные покрытия, защищающие материал конструкции (структуру) как от тепла, так и от коррозии. ТБП не только ограничивают тепловые потоки из окружающей среды в конструкции деталей, тем самым обеспечивая большую тепловую эффективность, но также помогают поддерживать более низкие температуры внутри материалов, что повышает рабочие температуры.

Доказана эффективность ТБП в течение сотен часов работы (для двигателей внутреннего сгорания и оборудования электростанций), что пригодно для использования в будущих ядерных технологиях. При этом проводятся постоянные исследования и оптимизация свойств ТБП в плане надежности, долговечности, для жестких условий эксплуатации для перехода к более эффективной энергетике, разрабатываются новые материалы и связанные с ними передовые производственные технологии.

Помимо оценки эффективности ТБП с точки зрения срока службы и долговечности, важно также учитывать их стабильность, надежность и технологичность.

Новейшие методы получения ТБП позволяют создавать функционально-ориентированные покрытия из новых компонентов и материалов, в частности, изменение состава и/или пористости в зависимости от толщины покрытия или слоя увеличивает эффективность.

5.3.1. Основы физики и технологий термобарьерных покрытий

Рассмотрим функциональные особенности термобарьерных покрытий и основные, которые можно использовать для этих целей. На рисунке 5.10 представлена общая схема развития направления ТБП. Основными физико-технологическими и химическими особенностями ТБП являются:

– выбор конструкций и структуры ТБП;

– выбор материалов;

– методы изготовления покрытий;

– механические и теплофизические свойства покрытий;

– определение стабильности в различных условиях и долговечности;

– тестирование ТБП в лабораторных и реальных условиях.

В последнее время наметился устойчивый интерес к наноструктурным покрытиям, которые показывают многочисленные преимущества перед микро- и мезоскопическими структурами ТБП. В качестве примера рассмотрим ТБП на лопатках энергетических турбин (рис. 5.11).

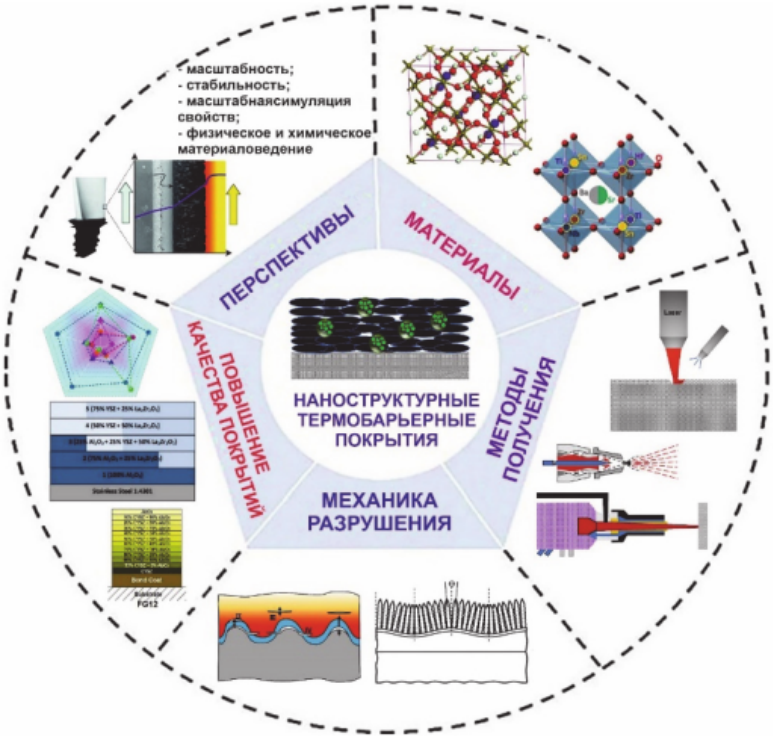


Рис. 5.10. Термобарьерные покрытия для различных технологических приложений

Горячий газ (или перегретый пар), воздействуя на лопатки турбин, создает значительные температурные напряжения и высокое давление. Поскольку большинство лопаток изготовлено из металлов, последние не в состоянии выдержать высокие и сверхвысокие температуры и давления.

Кроме высокой температуры, создаются и огромные температурные градиенты, которые ведут к большим термическим напряжениям, перегреву, высокотемпературной ползучести и разрушению материалов лопаток турбин.

Из данных рис. 5.11 видно, что градиенты температуры могут достигать сотен градусов на очень малой толщине – примерно 100°С на 100 мкм (т.е. градиент доходит до величин порядка 10^6 К/м). Поскольку температуры натекающих газов чрезвычайно высоки (в сегодняшних энергетических и авиакосмических технологиях доходят до 1500–1600°С), то лопатки должны обязательно охлаждаться изнутри (газом или жидкостями).

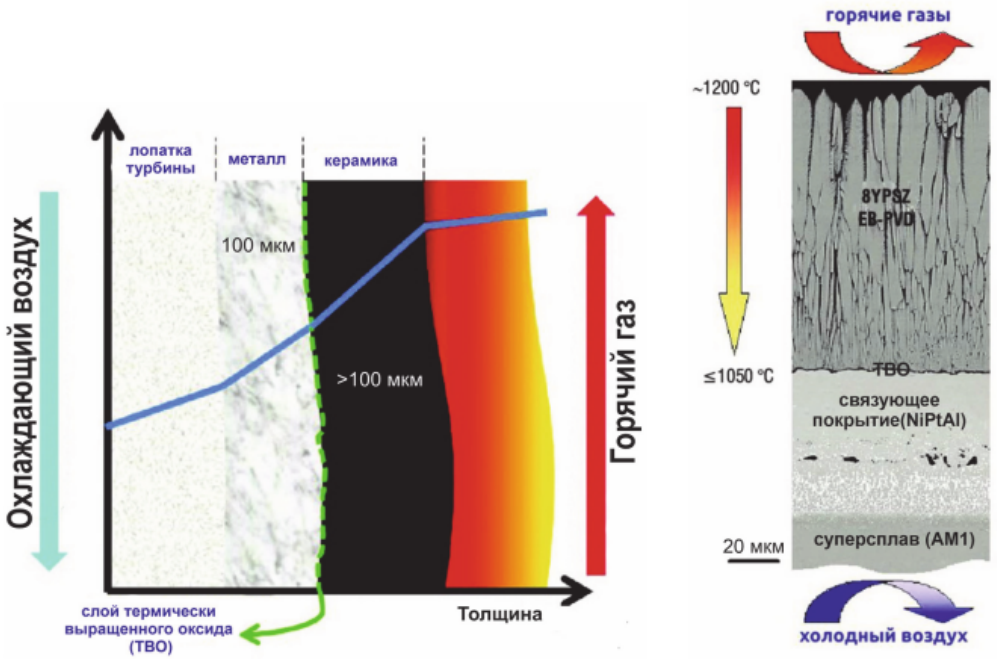


Рис. 5.11. Схема функционирования термобарьерных покрытий на лопатках турбин

В этой ситуации и возникают указанные огромные температурные градиенты, и защитные термобарьерные покрытия должны обладать очень низкой теплопроводностью, чтобы успевать охлаждать лопатки изнутри.

Для этих целей выбор материалов не так уж велик. Структура термобарьерных покрытий пояснена на рис. 5.12, где представлены основные структурные слои ТБП и характерные размеры. Кроме этого, отмечены некоторые особенности подобных покрытий.

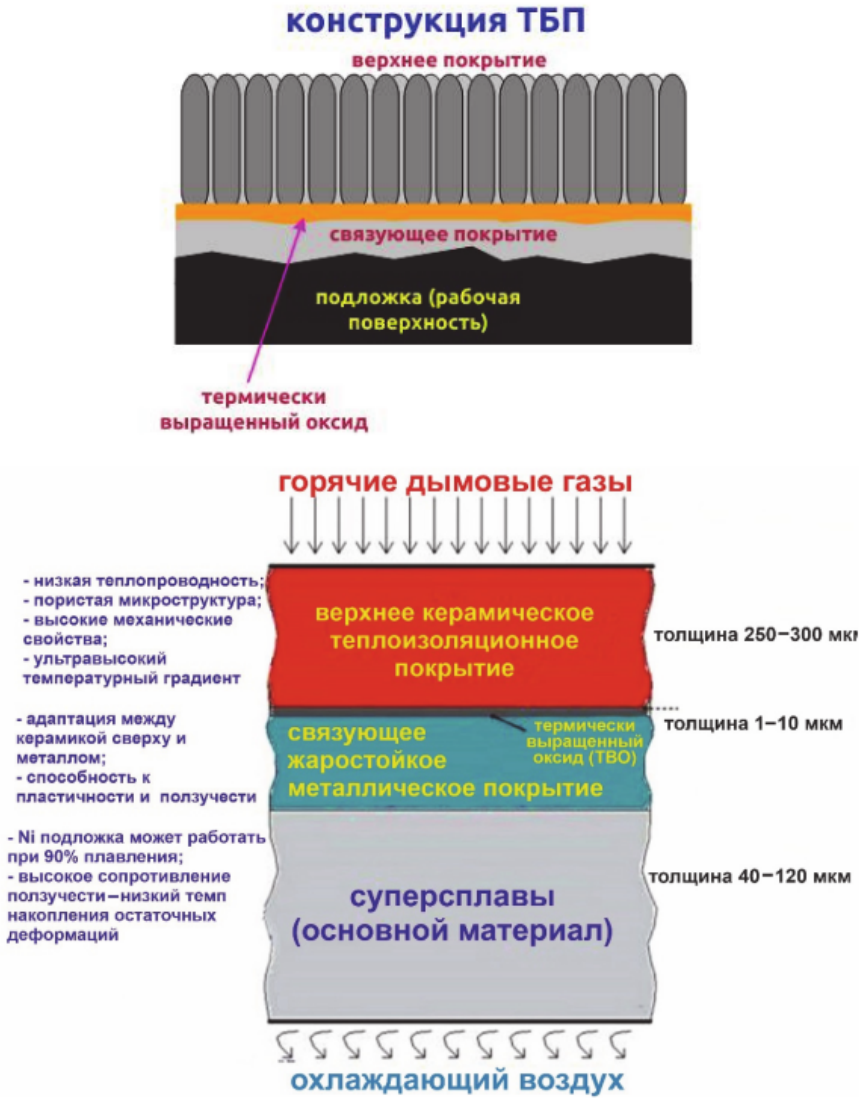


Рис. 5.12. Основные структурные слои ТБП и их характерные размеры

На рисунке 5.13 представлены данные по теплопроводности различных потенциальных материалов в зависимости от модуля Юнга [125].

Важно отметить, что большинство материалов с теплопроводностью 0,8–1,5 Вт/(м·К) являются сложными сплавами или керамиками. Пределы текучести большинства сплавов и сталей находятся ниже рабочих температур для лопаток турбин (рис. 5.14). Кроме того, зависимость теплопроводности некоторых базовых материалов как функция коэффициента термического расширения показывает, что имеются противоречия в подборе материалов для ТБП (рис. 5.15).

На рисунке 5.16 представлены возможные элементы Периодической таблицы Менделеева, которые можно использовать для изготовления ТБП.

В настоящее время наиболее перспективным являются материалы на основе иттрия, стабилизированного цирконием (YSZ), перспективными считаются новые оксиды и керамики на базе таких элементов, как La, Hf или лантанидов – Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb и Lu, что дополнительно подтверждает рис. 5.17, где показаны новые данные по зависимости теплопроводности от коэффициента термического расширения.

В таблице 5.3 перечислены характерные особенности материалов, имеющих температуру плавления выше 3000°C [113, 127].

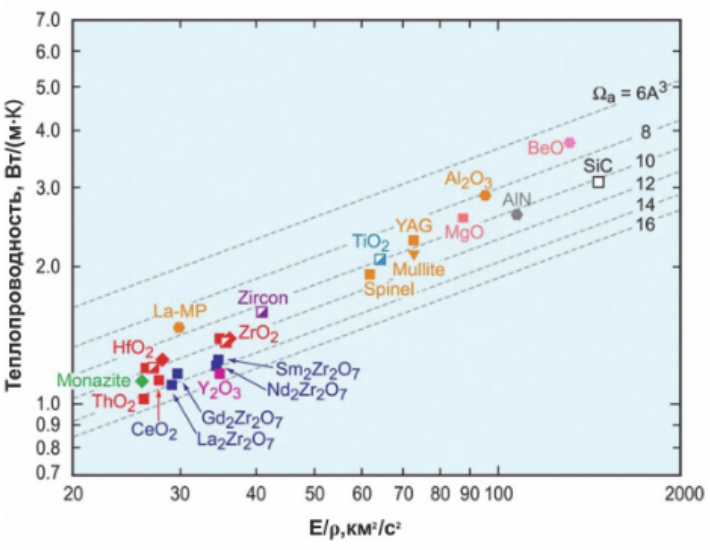


Рис. 5.13. Зависимость теплопроводности некоторых базовых материалов от модуля Юнга и плотности керамик, используемых при разработке ТБП

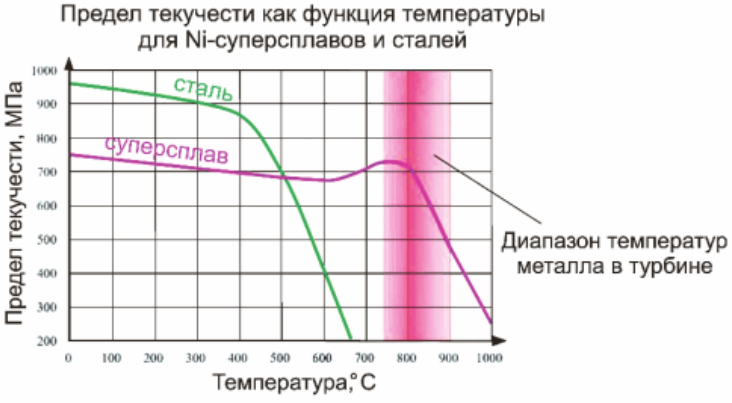


Рис. 5.14. Характерные зависимости прочности от температуры для Ni-суперсплава и стали

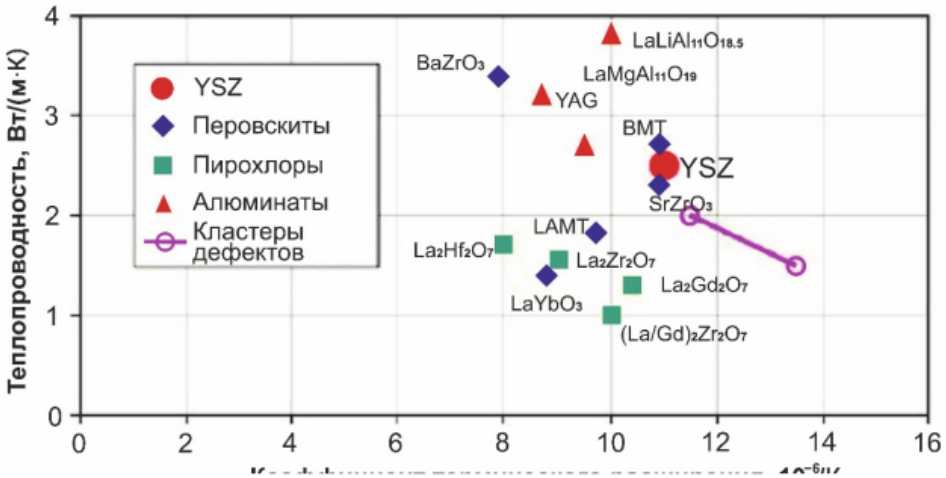


Рис. 5.15. Зависимость объемной теплопроводности некоторых базовых материалов как функция коэффициента термического расширения материалов ТБП

Рис. 5.16. Характерные элементы Периодической таблицы для использования в качестве базовых компонентов для ТБП

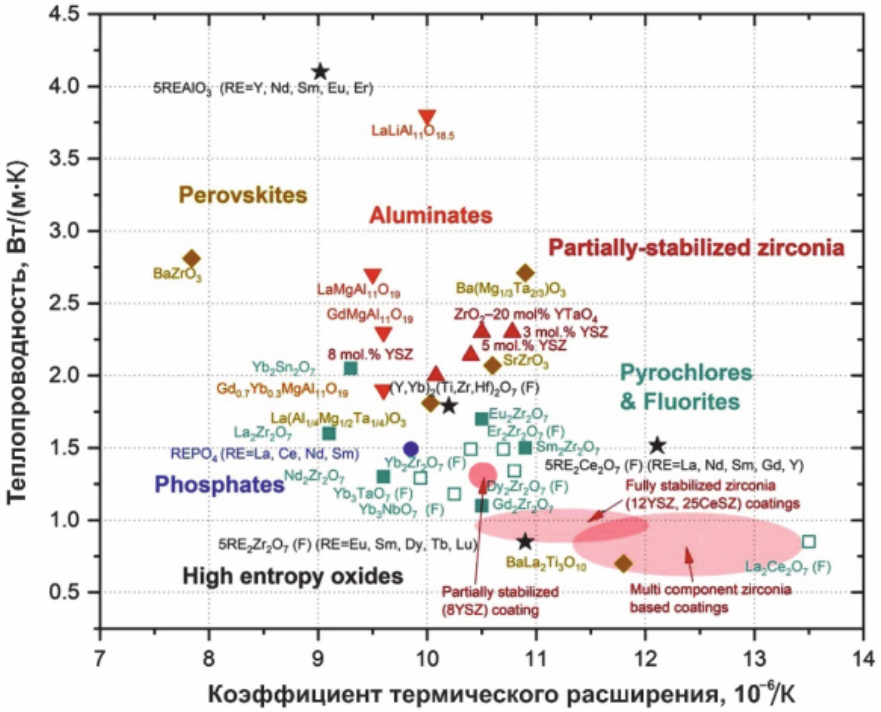


Рис. 5.17. Зависимости теплопроводности от коэффициента термического расширения для разных кристаллических материалов

Таблица 5.3

Характерные особенности материалов, имеющих температуру плавления выше 3000°C

Материал	Плотность, г/см^3	Кристаллическая структура	Параметры решетки, нм	Температура плавления, °C	Твердость ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)
графит	1,3–1,95	гексагональная (hP4)	$a = 0{,}142$ $c = 0{,}335$	сублимируется	0,068–0,1078	8–15	25–470
W	19,3	объемно-центрированная кубическая BCC (CI2)	0,316	3410	33,64	411	172
Re	21,04	гексагональная плотноупакованная	$a = 0{,}27609$ $c = 0{,}45829$	3180	24,50	469	71 (20 °C)

Окончание табл. 5.3

Материал	Плотность, г/см^3	Кристаллическая структура	Параметры решетки, нм	Температура плавления, °С	Твердость ГПа	Модуль Юнга, ГПа	Теплопроводность, Вт/(м·К)
ZrB_2	6,119	гексагональная структура типа AlB_2 (hP3)	$a = 0{,}317$ $c = 0{,}353$	3245, 3200	23–22,1	489	60, 57
HfB_2	11,212	гексагональная структура типа AlB_2 (hP3)	$a = 0{,}3139$ $c = 0{,}3473$	3380, 3250	28–28,4	480	104
TiC	4,91	структура типа NaCl (cF8)	4,326	3027 3527	31,1	439,4	17,14–30,93
ZrC	6,60	структура типа NaCl (cF8)	4,682	3530	31,3±1,4	507±16	27,2 (1497°C)
HfC	12,72	структура типа NaCl (cF8)	4,637	3959	31,5±1,3	552±15	~ 21 ($HfC_{0,98}$)
NbC	7,79	структура типа NaCl (cF8)	4,470	3600	27,2±1,7	585±23	15
TaC	14,55	структура типа NaCl (cF8)	4,452	3427	20,6±1,2, 16,9	579±20	21,9

5.3.2. Проектирование термобарьерных покрытий

ТБП могут обеспечить изоляцию от долгосрочных и краткосрочных проблем материалов газовых турбин, двигателей внутреннего сгорания, камер сгорания в производстве электроэнергии на тепловых и атомных энергоблоках. За счет снижения теплопроводности материала покрытия доступный температурный диапазон расширяется, увеличивая общую эффективность системы. ТБП способствует замедлению деградации материала, связанной с экстремальными температурными воздействиями, и сохраняет температурный градиент между поверхностью раздела покрытия и подложки.

Базовая классическая конструкция ТБП включает в себя подложку/субстрат/основной материал (защищаемый металлический элемент оборудования), металлическое связующее покрытие (обеспечивает стойкость к окислению и служит барьером для диффузии, англ. bond coat, BC), слой термически выращенного оксида (TBO, *англ.* thermally grown oxide, TGO, помогает удерживать другие слои вместе и не допускать проникновения кислорода), и керамическое верхнее покрытие

(*англ.* top coat, ТС, пористый оксид с низкой теплопроводностью выдерживает напряжения, вызванные изменениями теплового расширения) (рис. 5.11). В ТБП связующее покрытие действует как граница раздела между подложкой и верхним покрытием для увеличения адгезии между слоями и структурной целостностью покрытия. Слой ТВО создается за счет диффузии кислорода через финишное покрытие в процессе производства и эксплуатации.

Верхнее покрытие, иначе называемое в литературе «слоем ТБП», представляет собой жаростойкое керамическое покрытие, которое наносится на поверхность наиболее горячих металлических деталей газотурбинных энергетических установок и авиационных газотурбинных двигателей для обеспечения тепловой защиты элементов оборудования (камеры сгорания, жаровых труб, сопловых и рабочих лопаток первых ступеней турбины и др.)

5.3.2.1. Распространенные материалы верхнего барьерного покрытия

Эффективные материалы теплового барьера должны демонстрировать низкую теплопроводность, фазовую стабильность, устойчивость к термоударам, а также устойчивость во время термоциклирования. Помимо этого, необходимо прочное прилегание к подложке и защита от окисления и коррозии как металлического связующего покрытия, так и самой подложки. В целом, титан, цирконий, оксид алюминия, фарфор, пирохлоры (AB_2O_7, где A и B – металлы, например, $GdZr_2O_7$), гранаты ($Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$), монацит ($LaPO_4$), перовскиты (ABO_3 – например, $SrZrO_3$), гексаалюминат лантана-магния ($LaMgAl_{11}O_{19}$) и даже алмаз имеют низкую теплопроводность и поэтому могут рассматриваться как потенциальные материалы для целей ТБП. Частично стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ) представляет собой керамический материал для широкого спектра применений, благодаря относительно низкой теплопроводности, высокой диэлектрической проницаемости, ударной вязкости и химической инертности при высоких температурах [119, 120].

Примечательно, что диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (ZrO_2–(7–8%мас.Y_2O_3), YSZ), имеет более высокую устойчивость к тепловому удару, чем другие керамические верхние покрытия.

Стабилизатор иттрия в структуре покрытия YSZ помогает сохранить тетрагональную фазу циркония (при комнатной температуре), которая подвержена моноклинным фазовым изменением под действием внешнего напряжения. Этот фазовый переход вызывает объемное расширение и, таким образом, нарастание сжимающих напряжений вокруг трещин, тем самым способствуя распространению трещин. Однако барьерные покрытия YSZ ненадежны при длительной эксплуатации при температуре выше 1200°C из-за их спекаемости и катастрофического фазового превращения метастабильной тетрагональной фазы, приводящего к возрастанию теплопроводности и усилению откола в ТБП.

Влияние процесса спекания на керамические образцы можно исследовать, контролируя изменение морфологии в зависимости от температуры нагрева. Другие керамические слои верхнего покрытия, такие как цирконаты редкоземельных металлов, также остаются предметом научного исследования. Пирохлор цирконат лантана $La_2Zr_2O_7$ является потенциальной альтернативой YSZ благодаря более низкому модулю Юнга, сопоставимой вязкости разрушения, и на ~20 % меньшей теплопроводности при повышенных температурах. Коэффициент термического расширения пирохлора цирконата лантана сравним с YSZ в низкотемпературной среде в диапазоне 100–900°C и всего на 10% меньше в высокотемпературном диапазоне.

Монацит $LaPO_4$ – еще один потенциальный материал верхнего покрытия с высокой температурной стабильностью, высоким термическим расширением и низкой теплопроводностью. Керамика на основе $LaTi_2Al_9O_{19}$ (LTA) изучалась в средах, требующих фазовой стабильности при температуре выше 1300°C. Было обнаружено, что LTA обладает превосходной фазовой стабильностью при температуре более 1600°C и термическим расширением, аналогичным расширению YSZ в течение тех же операционных температурных диапазонов. LTA показал более низкую вязкость разрушения (0.8–1 МПа·$м^{1/2}$), чем YSZ; но двухслойная керамическая структура YSZ/LTA ТБП может компенсировать это свойство. Легированный $SrZrO_3$ также используется для применений в ТБП. Добавки примесей Yb_2O_3 и Gd_2O_3 в перовскит снижают теплопроводность и модуль Юнга, сохраняя при этом прочность аналогично YSZ. Также вызывают интерес некоторые гранаты, включая гранат $Y_3Al_5O_{12}$, который имеет перспективы благодаря хорошим высокотемпературным механическим свойствам, низкой теплопроводности, высокой фазовой стабильности и низкому коэффициенту диффузии кислорода по сравнению с традиционным цирконием.

5.3.2.2. Материалы для связующего покрытия

В приложениях ТБП обычно используется два типа связующих покрытий, отличающихся используемым методом нанесения покрытия, а именно: диффузионные или накладные покрытия. Диффузионные покрытия образуют диффузный интерметаллический слой между подложкой и связующим слоем (действует как граница диффузии кислорода). Алюминий, нанесенный на суперсплав, образует слой NiAl, часто с кремнием и включениями хрома, наряду с оксидными пленками в этом слое. В современных приложениях могут использоваться модифицированные платиной NiAl-связующие покрытия. Для увеличения продолжительности работоспособности ТБП и для более длительных циклов (>1 ч), связующее покрытие NiAl, модифицированное платиной (Pt), работает хорошо; но для меньшего времени цикла (~ 10 мин) обычная связка MCrAlX работает лучше. Связующие

покрытия MCrAlX представляют собой накладные покрытия, где M – это основной материал, обычно Ni, Co или Fe (взятые по отдельности или в комбинации), а X – это Y, Zr, Ta или Hf. Однако в этом слое покрытия Al преимущественно действует как оксидный слой Al_2O_3 для защиты от окисления, а добавление Cr повышает химическую активность Al. Компонент X в покрытии – обычно иттрий (Y), который усиливает термическое сопротивление и термически сочетается с керамическим покрытием и выращенным оксидом алюминия. Таким же образом базовый материал M предназначен для увеличения совместимости с материалом основы. Накладное покрытие MCrAlY используется в большинстве лопаток турбин с высоким содержанием Cr, 5–15% Al и некоторым добавлением Y, который располагается на границах зерен. Это накладное покрытие создает многофазные сплавы в пластичной матрице. В совокупности Cr, Ni и Co обеспечивают систему связующего покрытия, температура плавления которого несколько выше, чем у типичных диффузионных покрытий.

5.3.2.3. Двухслойные керамические покрытия

Перспективно использование двойной керамики – слоистых покрытий (DCL) в качестве нового метода улучшения функциональности ТБП путем добавления в первую очередь слоев цирконата в традиционное верхнее покрытие YSZ. Эти материалы разработаны для интеграции в керамическое верхнее покрытие и обеспечивают термическую стабильность и увеличенное сопротивление окислению. Увеличение фазовой стабильности при уменьшении несоответствия общей теплопроводности и теплового расширения может замедлить скорость окисления и, таким образом, потенциальное растрескивание слоев. Цирконаты, такие как $La_2Zr_2O_7$(LZ), $Gd_2Zr_2O_7$(GZ) и $Nd_2Zr_2O_7$(NZ), имеют более низкую теплопроводность, более высокую температуру фазовых превращений и коррозионную стойкость, но ограниченную вязкость разрушения и низкий коэффициент теплового расширения.

Пористость. Пористость присутствует во многих ТБП для снижения теплопроводности и улучшения теплоизоляции. Поскольку температуропроводность и удельная теплоемкость зависят от плотности керамики, пористость является ключевым фактором контролирования этих тепловых свойств ($\rho_{факт.}=\rho_{об.}(1–P)$, где $\rho_{факт.}$ и $\rho_{об.}$ – фактическая и объемная/ насыпная плотности керамики, кг/м^3, P – пористость керамики). При формировании покрытия газы из атмосферы, имеющие более низкую теплопроводность по сравнению с керамическими материалами, захватываются порами. Поэтому чем выше содержание пор в ТБП, тем ниже его теплопроводность.

В зависимости от технологии изготовления и свойств, пористость может варьироваться как в размерах, так и в расположении пор. На сегодня достигнуты

высокие значения пористости до 25% в циркониевых ТБП. В анодированном алюминии в ТБП присутствуют два типа пор: нанопоры (10–30 нм) и микропоры (1–10 мкм). Они составляют ~ 80% общей пористости, образующейся на кристаллизованном кремнии в алюминиевом сплаве в процессе анодирования (анодного оксидирования). Когда увеличивается пористость покрытия, модуль Юнга снижается; следовательно, контролируемая пористость может сыграть решающую роль в улучшении связи между подложкой и покрытием, в обеспечении устойчивых к деформациям границ между связующими слоями; обычно наблюдается несоответствие между коэффициентами теплового расширения, хотя пористость выше определенного значения может привести к ухудшению механических свойств.

Ориентация и размер пор/трещин играют важную роль в термомеханических процессах и свойствах покрытий. Горизонтальные трещины и поры могут улучшить устойчивость к деформациям и помочь снизить теплопроводность. Обычно электронно-лучевым физическим осаждением из газовой фазы (EB-PVD) получают верхние покрытия YSZ со столбчатой микроструктурой, в то время как воздушно-плазменным напылением (APS) изготавливают покрытия с микротрещинами и порами, горизонтальными к поверхности. Оба метода оказались более эффективными в снижении общей теплопроводности: $\lambda \approx 1{,}5–1{,}9$ и $\lambda \approx 0{,}8–1{,}1$ Вт/(м·К), соответственно. Также проводится плазменное напыление (SPS) покрытий, в этом методе за счет низкой плотности покрытия наблюдается пониженная теплопроводность $\lambda \approx 0{,}5–0{,}9$ Вт/(м·К), что намного меньше, чем достигается с помощью методов APS и EB-PVD. Значения общей пористости 28,2–43,9% с большей долей пор ≥1 мкм достигаются в образцах высокой общей пористости, при этом 90% нанопор имеют размеры меньше 360 нм.

Доказано, что поры нано- и субмикрометровых размеров оказывают более сильное влияние на тепловые свойства, чем крупные поры, а повышенное присутствие нанопор является эффективным способом улучшения теплоизоляционных свойств покрытий.

Хотя наличие пор способствует улучшению тепловых характеристик покрытий, с другой стороны, они представляют некоторые проблемы. Например, в двигателях открытые поры могут привести к уменьшению объемной эффективности, поскольку газ захватывается покрытием. Для решения проблемы открытых пор создают плотные внешние поверхности, для этого используют термоударный нагрев, лазерное остекление, золь-гель-метод, уплотнение из фосфата алюминия и сегментационное растрескивание. Новые методы производства, позволяющие контролировать размер пор, их ориентацию и расположение, могут улучшить термические изоляционные и механические свойства ТБП.

Химический состав ТБП. Чистый цирконий имеет более высокую теплопроводность, чем цирконий, стабилизированный оксидами иттрия, церия и др. Причиной более низкой теплопроводности из-за добавления стабилизатора в цирконий

является создание точечных дефектов, таких как вакансии ионов кислорода (в зависимости от степени окисления стабилизатора) в кристаллической структуре, которые увеличивают рассеяние фононов. Такие точечные дефекты уменьшают длину свободного пробега фононов, что способствует снижению теплопроводности. А при использовании керамик редкоземельных цирконатов (GZ) или перовскитов создается два типа точечных дефектов и теплопроводность получаемого ТБП ниже, чем у 7YSZ. Первый вид точечных дефектов – это увеличение числа кислородных вакансий в кристаллической структуре $Gd_2Zr_2O_7$ из-за присутствия ~ 33 мол.% Gd_2O_3 по сравнению с 4 мол.% Y_2O_3 в YSZ. Второй вид точечных дефектов возникает из-за разницы в атомных массах катионов внутри керамики. В случае YSZ разница между атомными массами катионов (Y и Zr) меньше по сравнению с разницей между катионами GZ (Gd и Zr). Чем сильнее различие в массах катионов, тем выше рассеяние фононов, меньше длина свободного пробега фононов и ниже теплопроводность керамики.

5.3.2.4. Функционально-градиентные барьерные покрытия (ФГБП)

Одно из интересных нововведений, касающихся ТБП, является использование ФГБП – это многослойные композитные покрытия, состоящие из чередующихся слоев различных материалов. ФГБП имеют пространственно-зависимую и тщательно контролируемую микроструктуру и составы и используются в различных высокотемпературных приложениях. Первоначально ФГБП были принципиально разработаны для снижения термических напряжений и расслоения металлокерамических границ для управления термостойкостью, но впоследствии они показали исключительные возможности для многогранного применения в различных отраслях промышленности. В ФГБП с градацией по составу используется постепенное изменение состава слоя материала для устранения проблем по отказам, вызванными несоответствием свойств слоев покрытия [121, 128].

В составе ТБП можно применять функционально-градуированное покрытие (ФГП, *англ.* functionally graded coating, FGC), где слой интерметаллического связующего покрытия расположен между металлическим слоем подложки и керамическим верхним покрытием. Это уменьшает разрыв коэффициентов теплового расширения между слоями и снижает большую часть термических напряжений. Аналогичным образом теплопроводность и диффузию кислорода через градуированные слои можно контролировать пространственно.

Были проведены исследования пористости в материалах ФГБП, чтобы понять процессы, которые могут снизить термическую проводимость через связующее покрытие и слои металлической подложки (таким образом улучшая стойкость к термическому удару), уменьшая остаточные термические напряжения и замедляя скорости роста оксидного слоя. В высокотемпературном режиме 900–1000°C

скорость роста оксидного слоя в композиционно классифицированных ТБП оказалась медленнее, чем в традиционных дуплексных ТБП. Кроме того, установлен характер остаточных напряжений в традиционных ТБП – быть растяжимым и постоянным, а в композиционном отношении дифференцированные ТБП были сжимающими и увеличивались как со временем, так и с температурой.

В исследовании пористых ФГП для обычных NiCoCrAlY ТБП, изготовленных методом APS, содержащих поры (при этом пористость увеличивается к поверхности верхнего покрытия), показано, что можно устранить остаточные напряжения, возникающие между верхним и связующим слоями. Результаты продемонстрировали улучшение теплопроводности и термостойкости, а также вероятность повышения температуры на входе в газовые турбины.

В высокотемпературных применениях ФГП могут улучшить производительность компонентов за счет оптимизации теплопроводности по всему покрытию без ущерба для структурной целостности слоев покрытия.

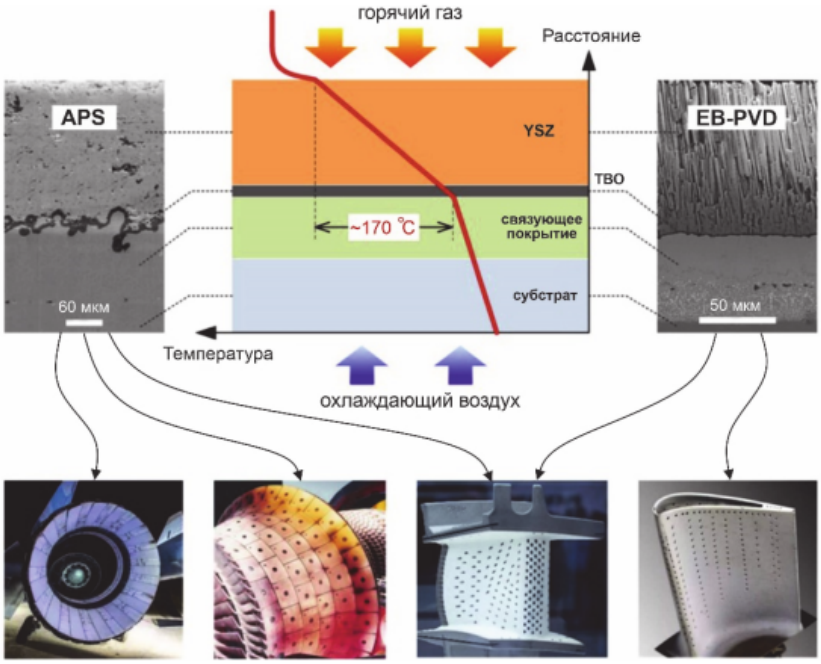


Рис. 5.18. Некоторые методы формирования ТБП, типичная схема теплозащитного покрытия и ее применение в авиационных двигателях

5.3.2.5. Методы изготовления ТБП

Сегодня используется несколько типов доступных методов нанесения покрытий, отличающихся в различных применениях (в автомобилестроении, авиакосмической отрасли и электроэнергетике). К ним относятся следующие процессы:

– диффузионное напыление покрытий;
– термические процессы напыления;
– нанесение Ni-дисперсионных покрытий;
– напыление покрытий электродуговой проволокой;
– процессы физического осаждения из паровой фазы;
– системы магнетронного распыления.

На рисунке 5.18 показано два метода (EB-PVD и APS) изготовления ТБП, которые часто применяются в промышленности. ТБП, нанесенные методом EB-PVD, имеют столбчатую структуру. Рост керамики в виде тонких кристаллитов, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки, и наличие вертикальных каналов обеспечивают керамическому слою высокую термостойкость. При электронно-лучевом нанесении покрытий нагрев и испарение вещества происходит в результате теплового действия электронов, бомбардирующих испаряемую мишень. Поток электронов создает электронная пушка. Электроны фокусируются в пучок и ускоряются под действием разности напряжения. Магнитное поле направляет пучок электронов на мишень. Поток испарившегося материала осаждается в виде тонкой пленки на подложке, конденсируемый материал формирует на поверхности подложки столбчатую структуру. Направление столбиков определяется шероховатостью поверхности (чем она ниже, тем ровнее будет рост столбиков). Такая структура обеспечивает высокую термостойкость покрытия, так как связь между отдельными столбиками минимальна и такое покрытие более устойчиво к растягивающим напряжениям.

При нанесении плазменного покрытия (APS) электрическая дуга, возникающая между анодом и катодом, ионизирует используемый газ (аргон, водород, азот или гелий) в плазменное состояние. Частицы керамического порошка вводят в плазменную струю, где они нагреваются и направляются к подложке. При взаимодействии расплавленных частиц с подложкой на высокой скорости происходит деформация частиц и распространение их на поверхности подложки в виде ламелей. Тепло от горячих частиц переходит к более холодному материалу подложки, ламели охлаждаются и сжимаются. Растягивающие закалочные напряжения возникают внутри ламелей и ослабевают за счет микротрещин, возникающих между ламелями. Такая структура имеет теплопроводность 0,7–1,0 Вт/мК (7YSZ) [115, 123].

ТБП, нанесенные APS-методом, по эксплуатационным свойствам уступают электронно-лучевым покрытиям, так как не имеют столбчатой структуры. Структура термобарьерных плазменных покрытий представляет собой слоистый материал, сформированный из деформированных слоев частиц (ламелей) толщиной в несколько микрон. Такая структура обеспечивает низкий коэффициент теплопроводности за счет значительного количества границ разделов и пор. Для данного вида покрытий важно, чтобы поверхность покрываемой детали обладала высокой энергией. Для этого поверхность детали очищают и подвергают физической и термической активации. Ламельные структуры имеют значительно меньшую термостойкость, чем

столбчатые структуры, получаемые при электронно-лучевом осаждении. Из-за возникновения микротрещин, параллельных поверхности подложки, ТБП, нанесенные APS-методом, имеют более короткие сроки службы, чем покрытия, полученные EB-PVD-методом. При этом более низкая стоимость оборудования и высокая производительность плазменного нанесения покрытий делают метод APS коммерчески привлекательными. К сожалению, ламельная микроструктура покрытия приводит к многочисленным дефектам, которые снижают его производительность. Поэтому выгоднее получать покрытия именно со столбчатой структурой.

Хорошо освоена технология изготовления слоев YSZ на подложках SiO_2 с использованием импульсного лазерного осаждения (*англ.* pulsed laser deposition, PLD) с аморфной микроструктурой. Пленки Pt/Co наносят на термически оксидированную кремниевую подложку с помощью магнетронного распыления перед осаждением YSZ-слоя. Методы плазменного напыления широко используются для получения керамических покрытий, благодаря их гибкости и простоте нанесения. Они имеют возможность нанесения широкого спектра покрытий на различные подложки. Проблемы, связанные с этими методами, могут привести к сокращению продолжительности жизни ТБП, и они включают высокую пористость, низкую прочность связи с подложкой, внутренние остаточные напряжения и окисление в процессе изготовления.

Методы химического осаждения из паровой фазы (CVD) и процессы лазерно-индуцированного CVD (LCVD) демонстрируют лучшую управляемость микроструктурой покрытия, но более низкие скорости осаждения при использовании традиционных методов или методов плазменного напыления. Среди многих других факторов, теплопроводность, устойчивость к деформации и воспроизводимость должны учитываться при широком использовании ТБП.

Электронно-лучевое физическое осаждение из паровой фазы (EB-PVD)

В методе EB-PVD целевой анод подвергается бомбардировке сильно заряженным электронным лучом, создаваемым заряженной вольфрамовой нитью в среде высокого вакуума. Электронный луч переводит атомы из мишени в газовую фазу. Эти атомы с высокой энергией затем осаждаются в тонкое твердое покрытие анодного материала. Этот процесс также известен как «система электронного испарения», поскольку падающий электронный луч испаряет покрытие (источник) материала и отложений на подложке. Используемые материалы покрытия для EB-PVD содержат, помимо прочего, керамику, титан, цирконий с нитридом алюминия и титана (TiAlN), YSZ и являются стандартными материалами ТБП для турбин. Толщина покрытия может варьироваться от 100–300 нм до нескольких микрометров и может улучшить тепловые и оптические свойства подложки. Покрытия EB-PVD ТБП применяются в автомобильных, аэрокосмических, энергетических и морских высокотемпературных технологиях. Они также используются сегодня в качестве тонких пленок в технологиях медицинского назначения, таких, например, как биомедицинские устройства и имплантаты.

Плазменное напыление

Самые освоенные процессы для изготовления верхних покрытий YSZ – это APS и EB-PVD. Плазменное распыление в контролируемой среде успешно используется с конца 1960-х гг., так как удается сократить вредные последствия (например, окисление) и нежелательные загрязнения, появляющиеся в покрытиях в результате взаимодействия нагретых частиц с окружающей средой.

Методы плазменного напыления можно разделить на три основных категории: 1) плазменное напыление с помощью сухого порошкообразного исходного сырья – атмосферное/воздушное плазменное напыление (APS); 2) плазменное напыление с использованием жидкого исходного сырья – методы впрыска в плазменную струю суспензий нанопорошков (*англ.* suspension plasma spray, SPS); 3) плазменное напыление с использованием жидких растворов химических прекурсоров (*англ.* solution precursor plasma spray, SPPS).

В методе APS термическая плазма создается с помощью радиочастотного излучателя, разрядом или дугой постоянного тока (DC). Температура плазмы в ядре струи 8000–14000 К (что позволяет напылять покрытия из материалов с высокой температурой плавления), скорости частиц 20–500 м/с зависят от распределения частиц по размерам. Высокие температуры создают большой объем расплава частиц, который наряду с высокими скоростями частиц, обеспечивает высокую плотность осаждения, низкую пористость покрытия и лучшее сцепление между покрытием и подложкой по сравнению с процессами термического напыления.

Использование низких и очень низких давлений при плазменном осаждении способствует развитию высококачественных покрытий. Степень используемого давления может различаться, обычно в зависимости от диапазона: 4000–40000 Па для плазменного напыления низкого давления и всего 100 Па для плазменного напыления при очень низком давлении. Когда значение давления ниже 100 Па, процесс называется вакуумно-плазменным напылением. Метод очень низкого давления позволяет получать плазменно-напыляемые ТБП с низкой пористостью, (со значениями ~1%) и создает столбчатые структуры, подобные получаемым с помощью PVD.

С точки зрения применения метод APS ограничен осаждением мелких частиц размером 10–100 мкм. Для решения этой проблемы были разработаны методы SPS и SPPS, позволяющие распылять более мелкое сырье (частицы нано- и субмикронного размера) и производить столбчатые микроструктурированные ТБП. Основное отличие между этими двумя методами – осаждение частиц в полете: в SPS-методе в струю плазмы подается жидкость, содержащая наноразмерные частицы осаждаемого материала с добавлением компонентов, улучшающих реологические свойства суспензии; в SPPS-методе в струю плазмы впрыскиваются жидкие прекурсоры, такие как неорганические соли и металлоорганические

соединения, растворенные в воде или в органических растворителях (этанол, изопропанол, бутанол). Керамические покрытия, полученные методами SPS и SPPS, характеризуются более высокой термоциклической стойкостью, чем APS покрытия (до 5 раз выше для покрытий YSZ) и меньшей теплопроводностью (0,8–1,7 Вт/(м·К)), чем EB-PVD покрытия. Их стоимость сравнима с APS покрытиями. Улучшенные характеристики SPS и SPPS керамических ТБП связаны с их микроструктурными особенностями, среди которых можно особо отметить наличие сверхтонких чешуек, нерасплавленных частиц, нанопористость и формирование вертикальных трещин в покрытии. Когда подобные вертикальные трещины достигают половины толщины покрытия, они носят название сегментирующих трещин *(англ.* segmentation crack). При термоциклических нагрузках вертикальные/сегментирующие трещины действуют подобно границам зерен в столбчатых покрытиях, нанесенных методом EB-PVD, обеспечивая существенное снижение возникающих в них термических напряжений. Тем самым, они повышают устойчивость покрытий к деформации и предотвращают их скалывание, значительно увеличивая их срок службы. Технологии SPS и SPPS позволяют наносить покрытия толщиной до 4 мм.

Эти методы увеличивают гибкость технологий плазменного осаждения за счет использования частиц исходного сырья меньших размеров, получая, таким образом, наплавленные покрытия с разнообразной микроструктурой (мелкопористые, устойчивые к деформациям столбчатые структуры).

Недавно освоен метод лазерно-индуцированного CVD (LCVD) получения покрытий, который обеспечивает необходимую скорость осаждения, что делает его сравнимым с плазменным напылением и EB-PVD. Микроструктура, полученная методом LCVD, является пористой, при этом стремятся к наличию наноразмерных пор в ТБП для снижения теплопроводности. LCVD используется изготовления металлокерамических покрытий нового поколения.

Процессы электрофоретического осаждения (*англ.* electrophoretic deposition, EPD) – это методы, при которых заряженные частицы осаждаются из источника суспензии на противоположно заряженный электрод; электролитические отложения включают нанесение на катод оксидов металлов из водного раствора соли металла. В электролитическом осаждении используются растворимые соли целевых металлов с получением оксидного слоя, тогда как электрофоретическое осаждение использует взвешенные твердые частицы оксидов металлов в растворе электролита. Реализация нанесения керамических покрытий электрохимическим способом – современный метод технология изготовления ТБП. Электрофоретический метод – это низкотемпературный процесс, который может обеспечить эффективные покрытия с улучшенной спекаемостью и однородной микроструктурой. Например, продемонстрировано использование EPD-метода для изготовления NiCoCrAlY/MgO/YSZ многослойного ТБП для подложек из никелевых суперсплавов.

Частицы сплава NiCoCrAlY и слои тонких пленок MgO были получены с помощью электрофоретического осаждения и электролитического метода осаждения соответственно, когда слой YSZ был покрыт электрофоретически. Средний слой MgO был инициирован для изменения коэффициента теплового расширения между керамическим слоем YSZ и металлическим сплавом NiCoCrAlY.

Производство добавок. Аддитивные технологические процессы основаны на последовательном нанесении слоев материала и пригодны для производства функционально-градиентных материалов и покрытий. ФГМ из различных сплавов были изучены с использованием таких производственных технологий, как направленное энергетическое осаждение (*англ.* direct energy deposition, DED), плавление в порошковом слое (*англ.* powder bed fusion), стереолитография (*англ.* stereolithography apparatus, SLA), струйная обработка материала (*англ.* material jetting) и моделирование наплавления с использованием данных автоматизированного проектирования (САПР). В частности, методы DED, такие как лазерная сеть (*англ.* laser engineered net shaping, LENS) и прямое лазерное напыление металла (*англ.* laser metal deposition, LMD) позволяют вести точный контроль параметров процесса, особенно подачи порошковой композиции. Технология LENS является более совершенной (по достижимому уровню прочностных характеристик создаваемых объектов) реализацией метода послойного воспроизведения, позволяет применять в качестве модельных материалов практически любые металлы и сплавы (на основе титана, никеля, кобальта, нержавеющих сталей, жаропрочных и тугоплавких на основе вольфрама, молибдена и ниобия, сплавов на основе алюминия, меди и цинка, а также композитных материалов с использованием карбидов титана, вольфрама, хрома), которые могут быть расплавлены лазерным лучом без испарения. Создаваемые детали имеют ультрамелкозернистую структуру и в ряде случаев по механическим свойствам значительно превосходят изделия, получаемые из аналогичных сплавов традиционными методами. Метод LENS особенно интересен из-за быстрой скорости обработки, контроля параметров и возможности производить пространственно-зависимые компоненты и ФГМ со сложными формами и микроструктурами. В исследовании функционально градуированного покрытия YSZ на нержавеющей стали 316L, метод LENS образует хороший интерфейс и микроструктуры. LENS также можно использовать для контроля структурных особенностей, таких как пористость и пористые компоненты ФГМ для улучшения соотношения прочности к весу и механических свойств [121, 127, 130, 134].

5.3.2.6. Характеристики ТБП

Влияние суровых условий эксплуатации (например, коррозия) на ТБП вызывает эрозию и расслоение, что снижает общую функциональность и эффективность ТБП. Поэтому для оценки технического состояния ТБП используют различные методы неразрушающего контроля (*англ.* nondestructive testing methods, NDT).

В качестве методов неразрушающего контроля и характеризации ТБП используют ультразвуковую диагностику, вихре-токовое тестирование, рентгенографию, люминесцентное исследование редкоземельных элементов и др. Некоторые технологии неразрушающего контроля могут также измерять толщину ТБП и контролировать их состояние. Однако у этих методов характеристики есть свои недостатки; например, при оценке сложных компонентов покрытия вихре-токовый тестовый сигнал уязвим, если задействованы неметаллические материалы, так как для этого требуется этап операции отрыва, что создает большой шум в сигнале. Ультразвуковые волны существенно ограничены краевыми эффектами покрытия и ограничениями, налагаемыми охлаждающими жидкостями, что делает этот метод непопулярным. Редкоземельная люминесценция требует дополнительного легирования покрытий редкоземельными элементами; таким образом, это может оказаться бесполезным в количественном анализе для исследования морфологии барьерных покрытий. Недавно был освоен метод неразрушающего контроля морфологии интерфейса ТБП с помощью терагерцовой спектроскопии с временны́м разрешением (*англ.* terahertz time-domain spectroscopy, ТГц-TDS), что вызывает большой интерес, так как частотный диапазон терагерцовых волн составляет 0,1–10 ТГц (находится между инфракрасными волнами и микроволнами), поэтому подходит для анализа ТБП. Кроме того, многие неметаллические диэлектрические покрытия материалы, непрозрачные в инфракрасном и видимом свете, можно изучить с помощью ТГц-волн, а ТГц-TDS обеспечивает бесконтактные, неионизирующие, неразрушающие оценки в режиме реального времени [119].

5.3.2.7. Механизмы разрушения ТБП

При функционировании ТБП в реальных условиях возникает множество проблем со стабильностью, долговечностью и др. В жестких условиях высоких температур и давлений могут возникать различные процессы, приводящие к потенциальному разрушению ТБП, что сопровождается структурным повреждением, снижением производительности и деградацией ТБП. Повреждения в ТБП в основном являются результатом внешних механических воздействий горячих газов, термического удара и градиентов температур, спекания и т.п., эрозией, вызванной агрессивной окружающей средой, коррозией и окислением.

На рисунке 5.19 показана схема различных типов повреждений, которые могут возникнуть с ТБП при высокой температуре или иных суровых условиях. Эти повреждения возникают в результате многих факторов и влияют на структуру ТБП различного назначения.

На первом этапе нарушения стабильности покрытий возникают микротрещины вблизи термически выращенного оксида, на границе раздела под совместным действием циклов напряжения и деформации в покрытии, поскольку вблизи микротрещин возможны существенные градиенты температур, а коэффициенты

термического расширения материалов на интерфейсе, как правило, отличаются значительно. На втором этапе – соседние микротрещины постепенно сливаются, вызывая расслоение интерфейса (локальное отслоение слоев YSZ); на третьем этапе продолжается рост области отслаивания с формированием горизонтального разрыва вдоль покрытия, межфазное расслоение достигает определенного размера и может произойти коробление под действием сжимающего термического напряжения несоответствия, что, в частности, проявляется как возникновение «пузырей». По мере дальнейшего увеличения размера расслоения или сжимающего напряжения зона коробления дестабилизируется и расширяется, что приводит к большому отколу покрытия или хрупкому разрушению YSZ (из-за чрезмерной деформации изгиба) и уносу материала. Сжимающее термическое напряжение несоответствия, которому подвергаются YSZ и ТВО, постепенно увеличивается с понижением температуры, что является основной причиной того, что раскалывание ТБП часто происходит во время охлаждения.

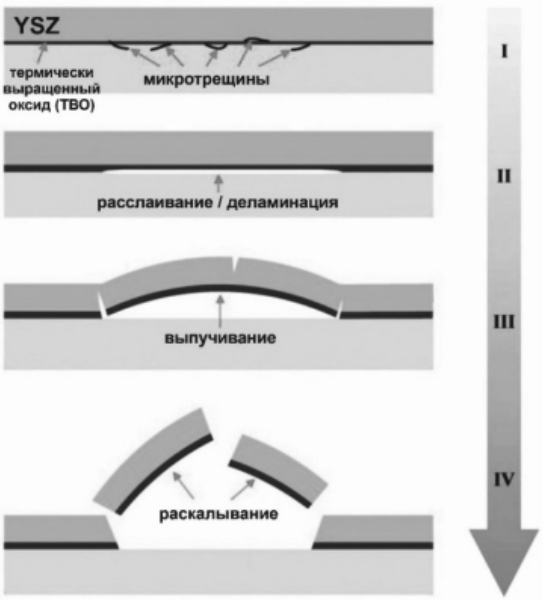


Рис. 5.19. Характерные типы нарушения ТБП – от формирования микротрещин до раскалывания

В настоящее время созданы многочисленные модели перечисленных стадий разрушения, получены как качественные, так и количественные согласия с экспериментами. Вместе с тем для некоторых новых, особенно наноструктурированных материалов и покрытий, такие модели еще не являются адекватными и требуют новой экспериментальной информации и новых математических подходов.

Из всех разнообразных явлений, вызывающих разрушение ТБП, более всего на стойкость ТБП в процессе работы влияют температурные режимы (несоответствие теплового расширения, диффузии между слоями и окисления в связующем

слое). На рисунке 5.20 показаны результаты испытаний напыленных PS-PVD 7YSZ ТБП (DZ125/NiCrAlY/7YSZ). Поперечное сечение и микроструктура поверхности напыленных 7YSZ ТБП показаны на рис. 5.20,*а–в*. После термического цикла закалки водой произошло скалывание покрытия на границе между плоским зерном и столбчатым зерном (рис. 5.20,*г–е*). Испытание на эрозию частиц, проведенное на ТБП, показало, что то же самое явление скалывания покрытия 7YSZ произошло на слабой границе между плоским зерном и столбчатым зерном (рис. 5.20,*ж–и*). Когда частицы ударяются о поверхность покрытия, в покрытии 7YSZ одновременно образуются напряжение и деформация, сопровождающиеся образованием трещин. Образцы с покрытием 7YSZ были изотермически окислены в атмосферной печи при 1000°C. Это приводит к образованию слоя термически выращенных оксидов (ТВО) на связующем покрытии и к возникновению напряжений во внутреннем покрытии 7YSZ. Таким образом, трещины могут возникать из-за слабой связи между сферическими и столбчатыми зернами в покрытии 7YSZ(рис. 5.20,*к–м*) [135].

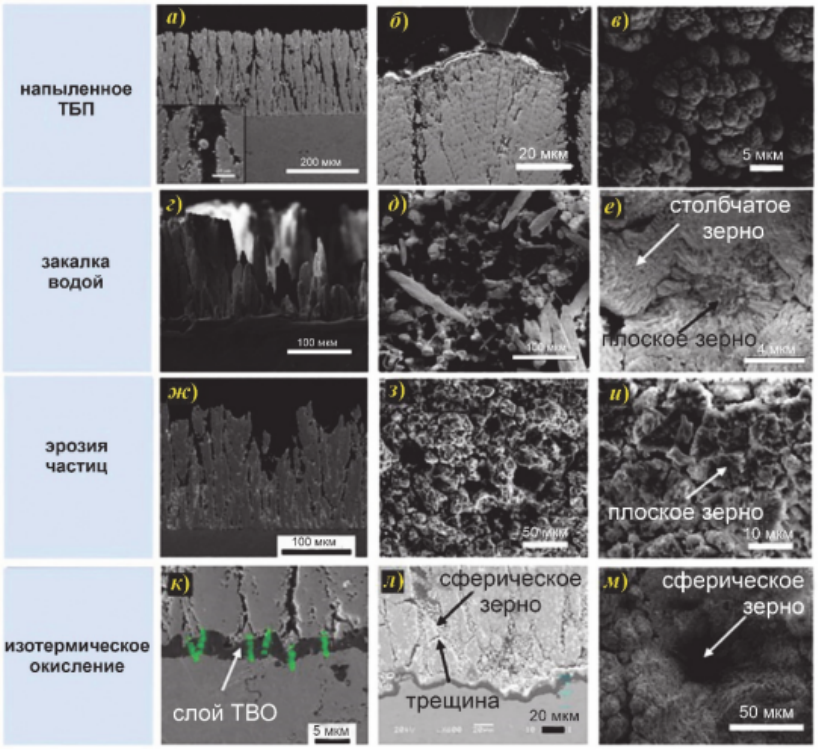


Рис. 5.20. Характерные нарушения ТБП в реальных условиях эксплуатации лопаток турбин: (*а*) – (*в*) микроструктура напыленных ТБП (*а* – поперечное сечение, *б* –увеличенное изображение верхнего покрытия 7YSZ, *в* – поверхность); (*г*) – (*е*) микроструктура покрытия после испытания на закалку в воде (*г* – поперечное сечение, *д* – поверхность, *е* – увеличенное изображение); (*ж*) – (*и*) микроструктура после эрозии частиц (*ж* – поперечное сечение, *з* – поверхность, *и* – увеличенное изображение); (*к*) – (*м*) микроструктура после изотермического окисления (*к* – поперечное сечение, *л* – образование трещин во внутреннем покрытии; *м* – новая поверхность после откола)

Определенные экспериментальные стратегии используются для улучшения качества ТБП за счет увеличения устойчивости к этим общим механизмам отказа. Несоответствие тепловых свойств является основной причиной разрушения материала, так как различия в тепловом расширении во время термического удара или градиенты могут привести к разрушению материала (рис. 5.21).

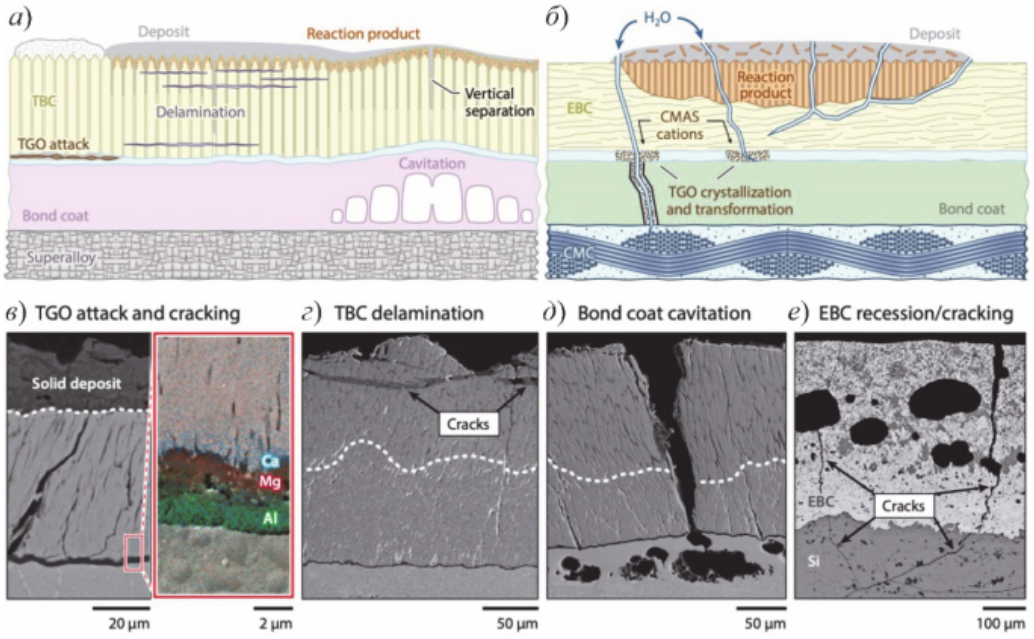


Рис. 5.21. Характерные механизмы разрушения ТБП:

а) механизмы разрушения, вызванные отложениями силикатов, влияющими на долговечность современных ТБП и (*б*) покрытий для защиты от воздействия окружающей среды (EBC); (*в–е*) микрофотографии, иллюстрирующие основные механизмы разрушения, в том числе: (*в*) химическую атаку парами термически выращенного оксида алюминия, приводящую к росту шпинели и анортита и потере адгезии стабилизированного иттрием циркония (YSZ) ТБП; (*г,д*) инфильтрацию расплава с растрескиванием отслаивания или кавитацией связующего слоя под YSZ ТБП; и (*е*) преобразование $Y_2Si_2O_7$ EBC в апатит и последующее растрескивание реакционного слоя, EBC и связующего слоя. Пунктирные линии на панелях *с–е* указывают глубину инфильтрации отложения в покрытие. Правая подпанель на панели *в* показывает карту рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии, наложенную на увеличенное изображение области, обозначенной красным прямоугольником на левой подпанели. Другие сокращения: CMC – керамический матричный композит; TGO – термически выращенный оксид [129]

Термические напряжения и любые остаточные напряжения могут иметь аналогичный эффект, что может способствовать отколу керамического верхнего слоя от связующего покрытия из-за изменений в линейном и объемном расширении между двумя материалами, образованию трещин и пустот в материале. Хотя при разработке ТБП учитывается эта проблема, нужно иметь в виду, что возможна также анизотропия между слоями, возникающая в результате обработки в производстве конкретного материала. Кроме того, создание нежелательных фаз вблизи интерфейса ТБП и керамического верхнего покрытия может добавить дополнительные проблемы в несоответствие материалов.

Эти фазовые изменения могут также влиять на другие механизмы деградации, например на чрезмерное окисление. Связующее покрытие в ТБП образует оксидный слой, поскольку кислород легко диффундирует через слой диоксида циркония из-за его пористости. Оксидный слой между связующим слоем и керамическим верхним покрытием также может вызвать расслоение и растрескивание слоев, как только оксид достигнет критической толщины. Это также происходит из-за несоответствия свойств оксида и окружающих слоев, от термических напряжений, и вершина трещины образуется обычно на границе раздела оксидного слоя пиков. Отметим, что ударостойкость покрытия уменьшается в зависимости от толщины оксидного слоя, а также из-за снижения пластичности связующего слоя, что обычно снимает часть термических напряжений. Другой тип нарушения за счет окисления происходит, когда ламинарные секции, уложенные друг на друга в покрытии, образуют оксиды.

Если это явление имеет место, покрытия с большей вероятностью будут растрескиваться перпендикулярно к слоям, приводя к росту трещин через слои. Было показано, что скорость роста оксидов в ТБП может быть замедлена за счет увеличения толщины верхнего барьерного слоя, тем самым увеличивая общую длительность окисления. Также может происходить откол из-за бокового растрескивания оксидного слоя интерфейса, который является доминирующим механизмом отказа, как в типичных в условиях изотермического окисления. Однако увеличение толщины покрытия снижает общую прочность сцепления слоев, поскольку более толстые покрытия имеют повышенные растягивающие краевые напряжения, которые увеличивают возможность расслаивания. Твердотельная диффузия элементов между слоями может усложнить стойкость к окислению. В связке MCrAlY (например, NiCrAlY и CoCrAlY) покрытия слой глинозема, созданный алюминием, служит жизненно важным барьером для диффузии кислорода в покрытия.

Если Al диффундирует в слой подложки, алюминий будет меньше вступать в реакцию с кислородом, и время жизни оксидного слоя будет снижаться. Типичная морфология (т.е. CoCrAlY и YSZ) покрытий MCrAlY показана на рис. 5.21, такая структура улучшает устойчивость ТБП к типичным механизмам отказа. Основной метод заключается в усилении окисления и термического шока, сопротивления несоответствию материала за счет уменьшения коэффициента теплового расширения.

Это также можно осуществить за счет уменьшения кислородопроницаемости и теплопроводности, одновременно увеличивая общую фазовую стабильность верхнего покрытия при высоких температурах.

5.3.2.8. Теплопроводность высокотемпературных материалов

Для высокотемпературных материалов сложной структуры и тем более для многофазных материалов и керамик известные соотношения для расчета теплопроводности практически неприменимы, тем более, если речь идет об аморфных или поликристаллических материалах.

Сегодня нет обшей теории расчета теплопроводности для таких материалов. Важно отметить, что для реактивных и/или газотурбинных двигателей рабочая температура значительно выше температуры Дебая керамики, используемой для ТБП, и собственная теплопроводность должна приближаться к минимальному значению. Поэтому минимальная теплопроводность всегда является важной величиной при подборе материала теплового барьера. В первом приближении можно воспользоваться простой моделью Кларка для минимальной теплопроводности материала и температуру Дебая θ_D рассчитать по уравнению:

$$\lambda_{\min} = \upsilon_m k_B \left(\frac{M}{n\rho N_a} \right)^{-2/3}, \tag{5.10}$$

$$\theta_D = \left(2\pi\hbar / k_B\right) \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \nu_m, \tag{5.11}$$

где k_B – постоянная Больцмана, v_m – средняя скорость звука, ρ – плотность, N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса, h – постоянная Планка и n –количество атомов на единичную примитивную ячейку. Средняя скорость звука ν_m рассчитывается с использованием плотности ρ, модуля Юнга E и коэффициента Пуассона ν, согласно соотношению

$$\lambda_{\min} \approx \left\{ \frac{1}{3} \left[2\frac{1}{2+2\upsilon} \right]^{-3/2} + \left(\frac{1}{2-6\nu} + \frac{2}{3(1+\upsilon)} \right)^{-3/2} \right\}^{-1/3} \times \\ \times k_B \left(\frac{M}{nN_a d} \right)^{-2/3} \left(\frac{E}{d} \right)^{1/2}. \tag{5.12}$$

Соотношения Кларка, будучи полезными для оценок, не дают полного представления о переносе тепла в таких сложных материалах, как термобарьерные покрытия. Прежде всего, в них отсутствуют вклады от электронов, а учитывается только фононная составляющая. Вопрос о роли электронов в теплопереносе весьма непростая задача, поскольку считается, что большинство материалов для ТБП являются диэлектрическими.

С другой стороны, существует соотношение, в рамках которого можно найти более верную температурную зависимость теплопроводности при высоких температурах в первом приближении (см. гл. 3), которая может быть описана в соответствии с уравнением Слака

$$\lambda = A\frac{M\,\theta_D\delta^3}{\gamma^2 n^{2/3}T}, \tag{5.13}$$

где M – масса атома, δ^3– средний объем атома в единичной ячейке, T – температура, γ – постоянная Грюнайзена, равная $\gamma = \left(\frac{3}{2}\right)\left(\frac{1+\nu}{2-3\upsilon}\right)$, а коэффициент A может быть получен из вычисления средних длин свободного пробега фононов в материале ТБП или экспериментальных данных. Несмотря на простоту и удобство соотношения Слака, это уравнение не всегда дает приемлемые результаты для сложных по составу и морфологии материалов, включая керамические. Однако для оценки его можно использовать практически для всех сплавов и материалов сравнительно простого состава.

В таблице 5.4 представлены расчетные и экспериментальные данные по теплопроводности различных материалов, которые используются в ТБП.

Таблица 5.4

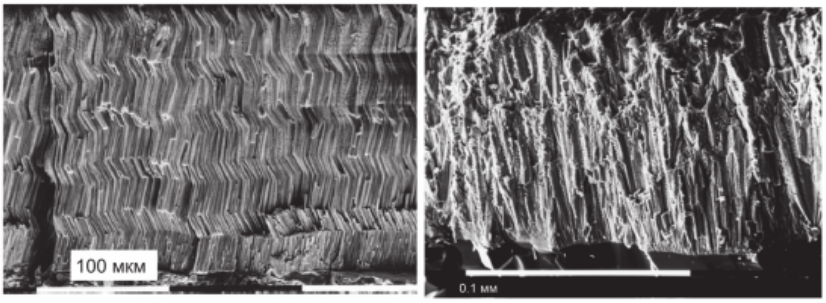
Теплопроводность основных материалов для ТБП

Материал	$\lambda_{min}^{теор.}$	$\lambda_{min}^{эксп.}$	**Материал**	$\lambda_{min}^{теор.}$	$\lambda_{min}^{эксп.}$
$La_2Zr_2O_7$	1,3	1,5	$Gd_2Zr_2O_7$	1,2	1,3
Al_5BO_9	1,59	–	Yb_2SiO_5	0,74	1,5 (1200K)
$ZrSiO_4$	1,75 (1773K)	4 (1773K)	$HfSiO_4$	1,24	–
$SrZrO_3$	1,37	2,08 (1273K)	$BaZrO_3$	1,24	3,42 (1150K)
$GdPO_4$	0,98 (1000K)	1,68 (1000K)	$YbAlO_3$	1,61	–
$Y_4Al_2O_9$	1,13 (1150K)	1,95	Y_2SiO_5	1,13	1,22 (1200K)
$YAlO_3$	1,61	–	$Yb_3Al_5O_{12}$	1,22 (1200K)	2,16 (1200K)
γ-$Y_2Si_2O_7$	1,35	1,9 (1400K)	HfP_2O_7	0,99	–
TiP_2O_7	1,52	–	β-$Yb_2Si_2O_7$	1,18	2,1 (1273K)
ZrP_2O_7	1,15	0,5~2	$GaPO_4$	0,88	–
$AlPO_4$	1,2	–	$LaPO_4$	1,31 (1273K)	1,09 (1273K)
$La_2SrAl_2O_7$	2,79 (1273K)	2,49 (1273K)	$Gd_2SrAl_2O_7$	2,22 (1273K)	2,14 (1273K)
$La_2Sn_2O_7$	1,61 (1273K)	1,96 (1273K)	$Gd_2Sn_2O_7$	1,76 (1273K)	2,07 (1273K)

Следует отметить, что практически для всех рассмотренных материалов экспериментальное значение теплопроводности оказывается заметно выше по сравнению с расчетным. Особенно это ясно видно для типичных керамик. В частности, теоретическое значение теплопроводности материала $ZrSiO_4$ составляет $\lambda_{min}^{теор.} = 1{,}754$ Вт/(м·К) (при 1773К), в то время как экспериментальные данные указывают на величину $\lambda_{min}^{эксп.} \approx 4$ Вт/(м·К) при той же температуре. Аналогичная ситуация и с другими керамиками (например, $BaZrO_3$, β-$Yb_2Si_2O_7$ и др.). Физической причиной такого отличия, как указано выше, может быть вклад электронов и более сложные процессы переноса фононов в керамических и аморфных материалах.

5.3.2.9. Последние достижения в области ТБП

Ранее отмечалось, что ТБП играют базовую роль в развитии тепловой изоляции и открывают возможности для широкого спектра компонентов в многочисленных отраслях, таких, как авиационные двигатели, газовые турбины, установки атомных электростанций, которые генерируют чрезвычайно высокие температуры и другие суровые условия. ТБП также отличаются своей уникально низкой теплопроводностью и способностью выдерживать большие температурные градиенты при воздействии теплового потока, что повышает энергоэффективность двигателя или турбины, снижает расхода топлива, позволяет работать при повышенных температурах выхлопных газов, иметь высокую термомеханическую стабильность, увеличение срока службы деталей за счет снижения усталостных нагрузок на компоненты и экранирование металлических конструкций от экстремальных температур и суровых условий. Среди различных типов керамического верхнего слоя ТБП YSZ является наиболее предпочтительным, благодаря чрезвычайно низкой термической проводимости и хорошей фазовой стабильности, технологичности, оптимальному соответствию низкой теплопроводности и теплового расширения (стабильность до 1200 °С) в сочетании с металлической прослойкой (рис. 5.22) [124, 128].



а) *б*)

Рис. 5.22.Структура термобарьерных покрытий лопаток турбин ГТД из новых керамических материалов:
а) зигзагообразное керамическое покрытие (YSZ), получаемое методом EB-DVD;
б) столбчатое строение керамического слоя по сечению покрытия

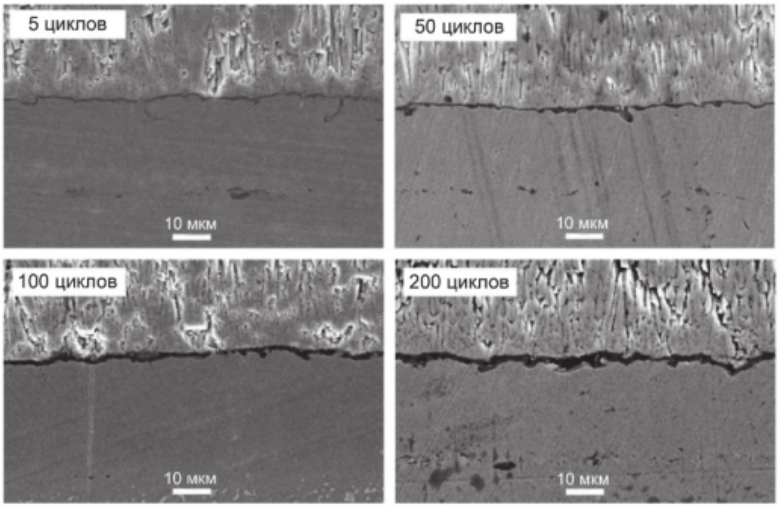


Рис. 5.23. Термоциклирование новых материалов ТБП: эволюция морфологии

Нанесение слоя YSZ толщиной 0,1–0,2 мм на поверхность высокотемпературных компонентов оборудования может снизить внешнюю температуру на 150–170°C. Повышенная эффективность ТБП при высоких температурах турбин может на порядок увеличить мощность и эффективность энергетического оборудования с сопутствующей экономией топлива. Применительно к дизельным двигателям YSZ-ТБП тщательно изучается влияние пористости покрытия на цикл сгорания, влияние теплоизоляции на объемный КПД и температуру стенки камеры сгорания. ТБП для дизельных двигателей, а также ТБП для энергетического оборудования оценивают и с точки зрения новой архитектуры покрытий, сочетающей YSZ и структуры цирконата гадолиния, со столбчатыми верхними покрытиями SPS как на керамике, так и на металлических связующих покрытиях под воздействием термоциклирования (рис. 5.23). Доказано, что это ведет к увеличенному сроку службы по сравнению с покрытиями APS. На рисунке 5.24 представлены лопатки турбин с термобарьерными покрытиями различного вида и места наиболее значительных высокотемпературных градиентных нагрузок при работе турбин.

Отметим еще некоторые современные области применения ТБП. *Аэрокосмические приложения ТБП.* Спрос на зеленую энергию и растущие затраты на топливо вынуждают аэрокосмическую промышленность для разработки более эффективных газотурбинных двигателей, ракет, ГПВРД, возвращаемых космических аппаратов и других подобных аэрокосмических компонентов. По мере повышения температуры горения коммерческих реактивных двигателей, эффективность возрастает, в то время как выбросы оксидов азота и углекислого газа уменьшаются по мере того, как двигатели расходуют топливо более эффективно. Таким образом, лопатки турбины должны быть способны работать в течение длительного времени при высоких температурах, выше их температуры плавления. Разработка материалов

и покрытий, способных выдерживать такие интенсивные температуры, занимают многие годы внимание специалистов аэрокосмической промышленности. Как указывалось ранее, один таких материалов ТБП – это редкоземельные цирконаты.

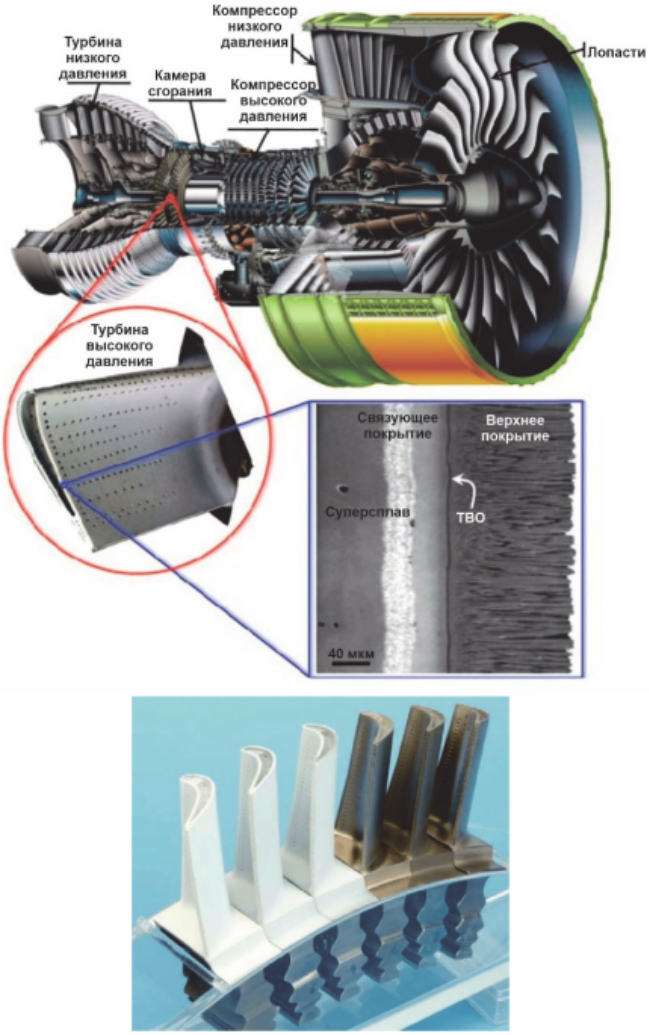


Рис. 5.24. Пример использования сложных ТБП для энергетических турбин – термозащитное покрытие на лопатках двигателя:
вид в разрезе двигателя самолета GP7200, фотография лопатки турбины с ТБП из горячей секции высокого давления двигателя и СЭМ-изображение поперечного сечения 7%-ного стабилизированного иттрием циркония ТБП, осажденного методом EB-PVD [124]

В технологиях аэрокосмической отрасли для нанесения ТБП плазменно-напыляемые покрытия остаются в эксплуатации до сегодняшнего дня и в послед-

нее время успешно введен в коммерческую эксплуатацию PVD-метод изготовления ТБП. Применение ТБП для авиационных двигателей быстро выросло за последние 30 лет. ТБП широко используются на горячих компонентах статора и ротора, таких как испарители топлива, камеры сгорания, лопатки и лопасти, для продления сроков службы компонентов, тем самым улучшая долговечность авиационных двигателей, и снижения общих эксплуатационных расходов. В США различные ТБП эффективно применяются на горячих секциях статора и ротора различных авиационных двигателей такими компаниями, как Pratt&Whitney Group и General Electric. Однозначно показано, что ТБП снижают температуру сплава лопаток и защищают их от окисления и горячей коррозии от высоких температур газов. ТБП также используются для защиты суперсплавов, устойчивых как к плавлению, так и к термоциклированию в турбинах. Вместе с потоком холодного воздуха ТБП помогают расширить допустимые температуры газа выше температуры плавления суперсплава, что значительно улучшает производительность турбины, продолжительность функционирования и эффективность. Использование ТБП на камерах сгорания, системах высокого давления, лопатках турбин и других подобных конструкциях растет как в коммерческой, так и в военной сфере приложения. Эта тенденция, несомненно, сохранится благодаря изолирующим способностям ТБП, которые обеспечивают более высокие эксплуатационные характеристики, такие как температуры, снижение затрат на систему охлаждения, таким образом повышая общую эффективность компонентов.

Технологии выработки энергии в энергетическом секторе (например, сжигание ископаемого топлива и ядерные реакторы) также постепенно расширяют использование ТБП, быстро адаптируют эти материалы для использования в электростанциях нового поколения. Также планируется использовать ТБП на модулях, изготовленных из композитов с керамической матрицей – металло-металлические и металлокерамические каркасы. Имеющиеся многочисленные органические и неорганические соединения, обладающие потенциалом применения в качестве материалов ТБП, такие как диоксид циркония в виде YSZ, остаются центре внимания из-за его низкой теплопроводности, исключительной прочности и высокой химической инертности.

Кроме того, сегодня исследуются и находят применение в качестве функциональных покрытий и другие новые материалы. Метод плазменного напыления покрытий является наиболее распространенным при изготовлении керамики и ТБП, благодаря своей гибкости и применимости для различных подложек. Недавно разработанные технологии нанесения покрытий, такие как процесс LCVD, обеспечивают существенно более высокие скорости осаждения и лучшие микроструктуры с нанопорами и, следовательно, производят более качественные ТБП, стабильные при высоких рабочих температурах и агрессивных внешних воздействиях. Наконец, изучение и активное использование наноструктурированных ТБП позволяет надеяться на новые достижения в области материалов и технологий энергетики [136, 137].

ГЛАВА 6. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ

Бог создал объем, поверхность – изобретение Дьявола
Вольфганг Эрнст Паули

6.1. Общие свойства поверхностей функциональных материалов

Большинство функциональных энергетических материалов имеют помимо особых объемных свойств еще и специальные свойства поверхности. Среди подобных свойств можно выделить:

– смачиваемость и контактные углы;
– явление гистерезиса контактных углов;
– процессы испарения на поверхности;
– процессы кипения на поверхности;
– процессы конденсации на поверхности;
– процессы охлаждения, замораживания и кристаллизации на функциональных поверхностях;
– явления сорбции и десорбции, катализа и т.п.

Многообразие явлений на поверхностях функциональных материалов не позволяет описать большинство из них (рис. 1.3 в гл. 1). Здесь будут рассмотрены только некоторые вопросы, связанные с функциональными энергетическими поверхностями, которые относятся к проблемам смачивания, испарения, кипения и конденсации.

6.2. Смачиваемость поверхности и контактные углы

6.2.1. Теоретические модели смачивания

Обратимся к теоретическим моделям, описывающим поведение границы раздела жидкость–твердое тело при смачивании. Прежде всего заметим, что, как следует из экспериментов, капля на подложке может находиться в различных состояниях, определяемых как действующими объемными силами, так и влиянием границы. Будем полагать ниже, что объемных сил пока нет (отсутствует сила тяжести, силы электрического и магнитного поля и т.п.). Известно, что в зависимости от взаимодействия с поверхностью (поверхностной энергии), капля может находиться в различных состояниях – от полного смачивания, до полного несмачивания. Начнем с модели Юнга, которая описывает простейший случай поведения капли на идеальной гладкой поверхности.

6.2.1.1. Модель Юнга

Рассмотрим равновесие жидкости на идеальной гладкой подложке (твердая граница). Такую задачу впервые рассмотрел англ. физик Томас Юнг (1805 г.). Поверхностная энергия (поверхностное натяжение) σ есть энергия, отнесенная к единице площади (мДж/м^2), или сила, приложенная к поверхности на единицу длины (мН/м). Производные по направлениям вдоль контактных границ дают силы $\vec{\sigma}_{ij}$, определяющие взаимодействия фаз. Определение контактного угла и явления гистерезиса показаны на рис. 6.1.

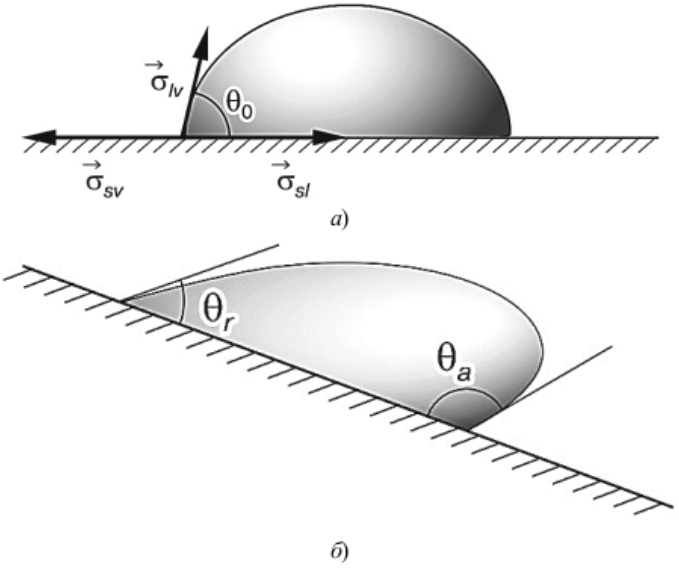


Рис. 6.1. Схема контактной линии и определение контактного угла (*а*); капля на наклонной плоскости и явление гистерезиса контактного угла (*б*)

В состоянии равновесия имеет место баланс сил $\vec{\sigma}_{sl} + \vec{\sigma}_{lv} + \vec{\sigma}_{sv} = 0$, где σ_{sv} – поверхностное натяжение между твердым телом и паром; σ_{sl} – поверхностное натяжение между твердым телом и жидкостью; σ_{lv} – поверхностное натяжение между жидкостью и паром. Изменение энергии за счет сдвига контактной линии есть

$$dE = (\sigma_{sl} - \sigma_{sv})dx + \sigma_{lv}\cos\theta dx, \qquad (6.1)$$

В равновесии минимум энергии ($dE = 0$) дает уравнение Юнга

$$\cos\theta = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl})/\sigma_{lv}, \qquad (6.2)$$

где θ – краевой угол смачивания.

Свойства смачивания поверхности определяются контактным углом θ, который образован жидкой каплей на трехфазной контактной линии (рис. 6.1,*а*). Поверхность называется смачиваемой, если контактный угол $\theta < 90°$. В противном случае ($\theta > 90°$) и поверхность называется несмачиваемой. Для воды смачиваемую и несмачиваемую поверхности еще называют гидрофильной и гидрофобной.

Режимы смачивания показаны на рис. 6.2. Можно дать условную классификацию режимов смачивания: полная гидрофильность (супергидрофильность): $\theta=0°$, хорошее смачивание: $0<\theta<90°$, гидрофобность – $90° < \theta < 160°$, супергидрофобность – $\theta \approx 180°$.

Смачиваемые поверхности имеют высокие значения поверхностной энергии ~500–5000 мН/м, что отвечает энергии химических связей порядка нескольких эВ; типичные смачиваемые водой материалы – оксиды металлов, стекло, кварц и др. Несмачиваемые поверхности имеют низкую поверхностную энергию ~10–50 мН/м, что отвечает энергии связи в несколько k_BT ; типичные материалы – кристаллы и полимеры.

Соотношение Юнга утверждает, что существует только один контактный угол θ, который называют статическим контактным углом или углом Юнга – θ_0. Такой угол возможен только на идеальных поверхностях. Для реальных поверхностей имеет место гистерезис, т.е. за счет различных несовершенств поверхности материала (дефекты, неоднородности, включая химические, структурирование и т.п.) реальный контактный угол лежит между двум значениями $\theta_a < \theta < \theta_r$, которые называются соответственно «продвинутый» или опережающий/натекающий (*англ.* advanced) угол θ_a и «отстающий» или угол скатывания (*англ.* receding) θ_r. Разница между этими углами $\Delta\theta_h = \theta_a - \theta_r$ носит название *гистерезиса контактного угла*. Особенно хорошо гистерезис наблюдается для капли на наклонной несовершенной поверхности (рис. 6.1,*б*), что позволяет проводить его измерение.

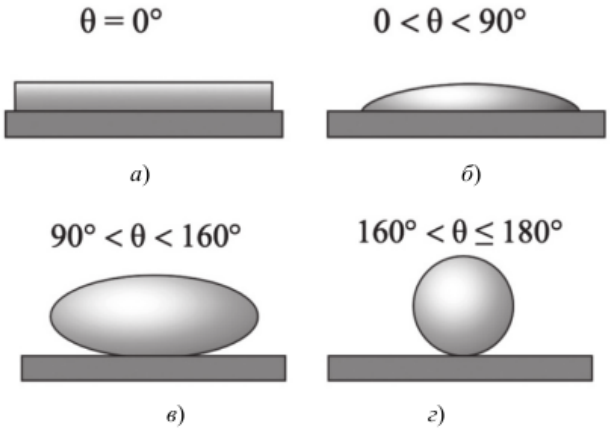


Рис. 6.2. Режимы смачивания поверхности

6.2.1.2. Модели для шероховатых поверхностей: модели Венцеля и Касси–Бакстера

Поскольку только редкие поверхности бывают реально плоскими и гладкими, фактор грубости (шероховатости) поверхности является значительным и определяет смачиваемость поверхности. Ниже описаны теоретические модели смачивания на шероховатых поверхностях. Сначала рассматриваются простые модели, а затем будут представлены современные модели, учитывающие многие факторы при контакте жидкость–твердое тело.

Природные и искусственно созданные поверхности имеют на различных масштабах разную геометрическую и топологическую структуру. Основное свойство таких поверхностей–развитая шероховатость (структурированность) на мезо- и наномасштабах. Она не позволяет проникать жидкости внутрь структуры и отталкивает ее, образуя на таких поверхностях очень большие контактные углы, что ведет к скатыванию капли с поверхности при малейшем действии силы. Обычно супергидрофобностью называют ситуацию с явным контактным углом, превышающим 150°.

Если шероховатости поверхности малы, то контактный угол дается соотношением Юнга с углом θ_0, который также называют углом Юнга. Однако поверхность в реальности имеет как физическую гетерогенность (топологическую или геометрическую шероховатость), так и химическую (поверхности с локально неоднородными поверхностными энергиями). Жидкость (капля), помещенная на такую поверхность, имеет контактный угол, который носит название явного (кажущегося – apparent contact angle) – $\theta*$. При этом отметим, что локальный (в каждой точке) контактный угол θ всегда равен контактному углу Юнга.

Для определения явного контактного угла $\theta*$ существуют две модели – Венцеля (1936, 1949 гг.) [167] и Касси – Бакстера (1944 г.) [154, 155]. В настоящее время принято считать, что капля на грубой (неоднородной) гидрофобной поверхности может иметь два режима смачивания: режим (мода) Венцеля – полное смачивание и режим (мода) Касси – Бакстера – частичное смачивание (рис. 6.3). В обоих случаях, даже если локальный контактный угол не меняется (угол Юнга), явный контактный угол $\theta*$ возрастает, что наблюдается в экспериментах. Для супергидрофобных поверхностей фундаментальная разница этих двух моделей составляет величину гистерезиса.

При этом важнейшей проблемой является переход между двумя указанными модами (режимами), поскольку, помимо них, существует и промежуточный (метастабильный) режим (рис. 6.3,*г*). Одна из задач современных исследований – определить условия устойчивости режимов, критерии их возникновения (в зависимости от различных факторов), а также объяснить существование переходных режимов.

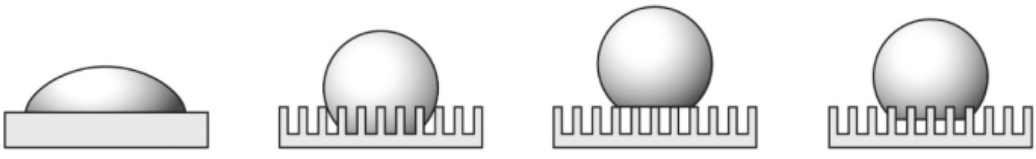


Рис. 6.3. Схема влияния структуры поверхности на смачивание материала: *а)* жидкая капля на плоской гладкой поверхности (мода Юнга), *б)* полный контакт жидкости с грубой поверхностью твердого тела (мода Венцеля), *в*) отсутствие смачивающего контакта между жидкостью и грубой поверхностью (мода Касси – Бакстера), *г)* промежуточное состояние между модами Касси – Бакстера и Венцеля

В первых экспериментах по смачиваемости измерялся гистерезис (углы θ_a и θ_r) в зависимости от шероховатости. Для малых шероховатостей гистерезис $\Delta\theta_h$ достигал значения 100° и сопровождался увеличением области контакта капли с поверхностью. С ростом шероховатостей гистерезис уменьшался, по-видимому, за счет образования воздушных слоев под жидкостью, что приводило к стремлению угла скатывания к углу опережения.

Другие эксперименты показали, что для капли в режиме Касси – Бакстера возможно получение контактного угла, существенно более высокого, чем для режима Венцеля.

А. Модель Венцеля

Если поверхность имеет малую шероховатость, жидкость полностью ложится на неровности (мода Венцеля, рис. 6.3,*б*). В этом случае для поверхностных энергий твердое тело – жидкость и твердое тело – пар можно записать соотношение $\xi\sigma_{sl}$, $\xi\sigma_{sv}$, где ξ – отношение между площадью реальной поверхности и кажущейся (фактор шероховатости $\xi > 1$, если поверхность шероховатая, и $\xi = 1$, если поверхность гладкая).

Изменение энергии при сдвиге линии контакта определяется как

$$dE = \xi(\sigma_{sl} - \sigma_{sv})dx + \sigma_{lv}\cos\theta_* dx. \qquad (6.3)$$

В состоянии равновесия ($dE = 0$) для гладких поверхностей ($\xi = 1$) получаем соотношение Юнга, для шероховатых ($\xi > 1$) – так называемое уравнение Венцеля:

$$\cos\theta_* = \xi\cos\theta, \qquad (6.4)$$

из которого следует, что контактный угол на гладкой поверхности должен быть ниже 90°, а для грубой – еще ниже, хотя в реальности контактной угол на грубой поверхности – контактный угол $\theta_* > 90°$. Эти две ситуации можно описать следующим образом: если $\theta < 90°$, то $\theta_* < \theta$, а если $\theta > 90°$, $\theta_* > \theta$.

Далее определим какой должна быть форма и положение капли, чтобы она находилась в режиме Венцеля. Для плоской поверхности (для воды) оптимальный угол $\theta \sim 120°$. Но соотношение Венцеля показывает, что явный контактный угол

может быть равен 180°, если $\xi\cos\theta = -1$. Однако явный контактный угол $\theta_* = 180°$ не может иметь места, поскольку у капли должен быть хоть какой-то контакт с поверхностью.

Тем не менее сильные шероховатости включает другая модель – Касси – Бакстера, в рамках которой капля минимизирует свою энергию, не проникая внутрь неоднородностей (см. далее). Таким образом, модель Венцеля пригодна для углов меньше 180° и относится только к определенному типу шероховатостей в некотором диапазоне масштабов. В этом режиме область контакта жидкость – поверхность и гистерезис сильно возрастают, что контрастирует с идеей супергидрофобности, т.е. не приводит к эффекту сворачивания капель в сферы.

Б. Модель Касси – Бакстера

Исследуя поведение капель на подложках, в оригинальной работе А.Касси и С.Бакстер (1944) не изучали смачиваемость на супергидрфобных поверхностях, а интересовались плоскими поверхностями с химическими неоднородностями (рис. 6.4). Каждая неоднородность имеет свою поверхностную энергию и занимает часть поверхности. Если материал 1 гидрофобен, а материал 2 – воздух, то каждая из фаз формирует свой контактный угол: для твердой фазы – некоторый угол θ_E, лежащий между θ_1 и θ_2, и для воздуха угол равен 180°. Если ввести доли площади каждой поверхности f_s и $(1 - f_s)$, то сдвиг контактной линии приведет к изменению энергии на величину

$$dE = f_s\,(\sigma_{sl} - \sigma_{sv})dx + (1 - f_s)\sigma_{lv}\,dx + \sigma_{lv}\cos\theta_* dx. \qquad (6.5)$$

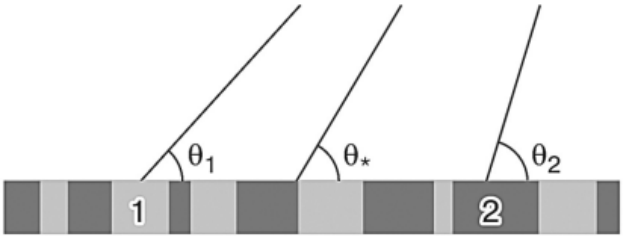


Рис. 6.4. Плоская поверхность, состоящая из двух разных химически неоднородных материалов

Используя соотношение Юнга, получаем минимум энергии, отвечающий уравнению Касси – Бакстера

$$\cos\theta_* = f_s(\cos\theta_E + 1) - 1. \qquad (6.6)$$

В модифицированной модели Касси – Бакстера предполагается существование паровых областей между твердой поверхностью и жидкостью (рис. 6.3 *в*). В этом случае контактный угол определяется в моде Касси – Бакстера соотношением

$$\cos\theta_* = f_s\cos\theta_s + f_v\cos\theta_v, \qquad (6.7)$$

где f_s, f_v – доли областей твердого тела и пара на поверхности. Поскольку $f_s + f_v = 1$, $\theta_s = \theta$, $\theta_v = 180°$, получаем соотношение

$$\cos\theta_* = (1 - f_v)\,(\cos\theta + 1) = f_s\,(\cos\theta + 1) - 1. \qquad (6.8)$$

Для поверхностей с фрактальной структурой последнее уравнение может быть преобразовано к виду

$$\cos\theta_* = f_s\,(L/l)^{d-2}\,(\cos\theta + 1) - 1 \quad \cos\,\theta a = f_s\,(L/l)^{d-2}\,(\cos\theta + 1) - 1, \qquad (6.9)$$

где L и l – верхний и нижний пределы фрактального поведения, d – фрактальная размерность.

Из приведенных уравнений следует, что $\theta_*>90°$ и с ростом шероховатости поверхности растет и контактный угол. Это отличается от случая Венцеля, поскольку даже когда контактный угол для гладкой поверхности ниже 90°, он увеличивается за счет паровых прослоек внутри супергидрофобной структуры.

В. Переходный режим

Согласно моделям Касси – Бакстера и Венцеля, для схожих по шероховатости поверхностей существует два разных контактных угла. Это означает, что должен существовать переход от моды Касси – Бакстера к моде Венцеля при увеличении внешнего давления на сферическую каплю. Таким образом, помимо существования обеих мод, должен наблюдаться и переход между двумя супергидрофобными состояниями.

Когда режим смачивания Касси – Бакстера сменяется режимом Венцеля, жидкость заполняет внутренние полости структуры подложки и уменьшает контактный угол. Уравнения обеих моделей должны быть справедливы до и после перехода. В этом случае нетрудно показать, что имеет место пороговый (критический) контактный угол перехода между двумя модами, который находится из равенства соответствующих θ_*

$$\cos\,\theta_c = (f_s - 1)/(\xi\ - f), \qquad (6.10)$$

где θ_c – критический контактный угол перехода между двумя модами.

Если контактный угол моды Юнга меньше, чем критический угол θ_c, паровые полости внутри структуры являются метастабильными и получается мода Венцеля. Для контактного угла жидкой капли в соответствии с модой Касси – Бакстера твердая подложка должна быть достаточно гидрофобной или θ_c должен быть как можно меньше, так как только при условии $\theta > \theta_c$ пар в полостях стабилен.

Суммируя сказанное, можно сделать вывод, что модель Венцеля отвечает слабым неоднородностям поверхности, а модель Касси – Бакстера – сильным. Если поверхность представляет собой синусоидальную функцию неоднородностей, то размер шероховатостей, когда под каплей появляются воздушные полости, равен $\xi\approx1{,}75$. Состояние Касси – Бакстера термодинамически устойчиво для заданного критического порога величины $\cos\,\theta_c$; величина этого критического угла θ_c определяется состоянием Касси – Бакстера, в котором энергия имеет более глубокий минимум по сравнению с состоянием Венцеля. Изменение энергии дает критический угол, согласно выражению (6.10). Сосуществование двух режимов показано на рис. 6.5.

Вместе с тем, если даже капля кладется на поверхность в случае $\theta < \theta_c$ (для воды $\theta<120°$), наблюдается метастабильный режим Касси – Бакстера. Дополнительный вклад сил, например давления, действующего на каплю, приводит к возможному переходу к состоянию Венцеля – стабильному с гистерезисом. Однако смещение капли с гистерезисом $\Delta\theta_h \approx 100°$ трудно осуществить экспериментально.

Поэтому в идеальной ситуации наблюдается состояние Касси – Бакстера (еще называемое сворачиванием в сферы или факир-эффектом).

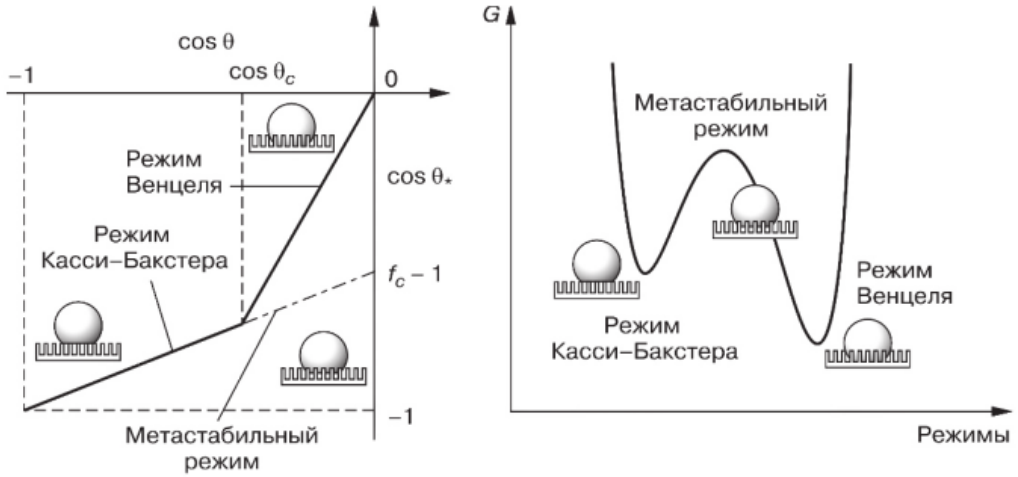
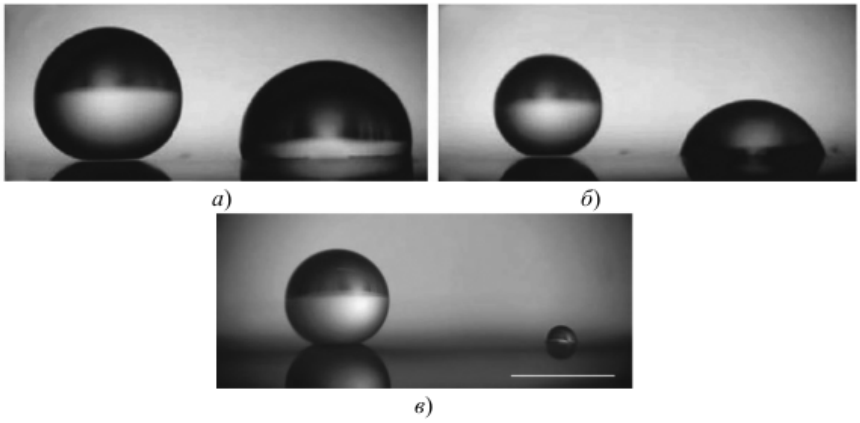


Рис. 6.5. Диаграмма сосуществования двух супергидрофобных режимов: для слабой гидрофобности ($\cos\theta_c < \cos\theta < 0$) явный контактный угол определяется моделью Венцеля; для сильной гидрофобности ($\cos\theta_c > \cos\theta$) – моделью Касси – Бакстера; в реальных случаях (средняя гидрофобность) могут встречаться метастабильные режимы Касси – Бакстера (штрихпунктирная линия); справа показана зависимость энергии Гиббса от режима смачивания

В качестве примера метастабильного состояния на рис. 6.6 приведены режимы поведения капель на регулярной поверхности микростолбиков, которые имели диаметр 2 мкм и высоту 12 мкм с плотностью расположения на поверхности около 1% ($f_s = 0{,}01$). Две одинаковые капли помещали на одну и ту же поверхность с микростолбиками (рис. 6.6, *а*), но на ту, которая справа, было осуществлено аккуратное надавливание. Видно, что, несмотря на более высокую поверхностную энергию, капля слева (без нажима) находится в состоянии Касси – Бакстера (факир-эффект). При слабом нажиме капля переходит в состояние Венцеля, смачивая поверхность, при этом контактный угол уменьшается (это наблюдается по прохождению света под каплей слева и не наблюдается под каплей справа). Через несколько минут после частичного испарения капель левая капля остается в метастабильном состоянии Касси-Бакстера (только уменьшается в диаметре), а правая – уменьшает контактный угол с большим гистерезисом (рис. 6.6,*б*). Увеличение высоты микростолбиков энергетически выгодно для состояния Венцеля. На рис. 6.6,*в* показано, что выбор состояния

может зависеть от размеров капли на одной и той же подложке: большая капля может находиться в состоянии Касси – Бакстера, а малая – в состоянии Венцеля (это видно по отражению капель на подложке).



а) *б*)

в)

Рис. 6.6. Примеры поведения капель на поверхности в режимах Касси – Бакстера и Венцеля: *а*) после осаждения капли на поверхность, *б*) после частичного испарения; *в*) метастабильное состояние в зависимости от размеров капель

6.2.1.3. Роль масштабов неоднородности

Исследования природных поверхностей, например листьев растений, показали, что наблюдаемый лотос-эффект в большинстве случаев проявляется на двух масштабах – микрометровом и нанометровом. Это приводит к промежуточному состоянию между режимами Венцеля и Касси – Бакстера: шероховатости поверхности удерживают часть воздуха и не дают капле растечься, т.е. оказаться в состоянии полного смачивания.

Природа дает замечательные примеры различных режимов смачивания и динамики контактных углов на так называемых бионических (природных) поверхностях. На рисунке 6.7 видна структура поверхности листьев лотоса и розы, для которых имеют место режимы факир-эффекта (супергидрофобность) за счет сложной морфологии – многомасштабной иерархии размеров бионической поверхности.

Свойство самоочищения (способность удалять пыль и частицы путем перемещения капель воды) следует из состояния Касси – Бакстера (рис. 6.7, *б*, *в*) и определяются двойной (микро/нано) структурой поверхности (рис. 6.7, *г*) Двойственность очень важна для стабилизации состояния Касси – Бакстера даже после давлений от воздействия осадков. В микромасштабе (рис. 6.7,*д*) лист содержит выпуклые конические ячейки, тогда как в наномасштабе (рис. 6.7,*е*) наблюдаются эпикутикулярные кристаллы воска (липида). Структура лепестков красной розы (рис. 6.7,*ж*) тоже состоит из выпуклых конических с кутикулярной наноскладкой; лепестки обладают супергидрофобными свойствами с высокой адгезией.

Размер конических ячеек микроструктуры составляет 16 мкм в диаметре и 6 мкм в высоту, при этом как микроструктуры, так и наноструктуры красных лепестков больше, чем у листьев лотоса (~11 мкм). Капля воды, нанесенная на такую поверхность, находится в переходном режиме между состояниями Венцеля и Касса – Бакстера: вода может проникать в пространства между коническими ячейками, но не внутрь наноскладок [152, 158].

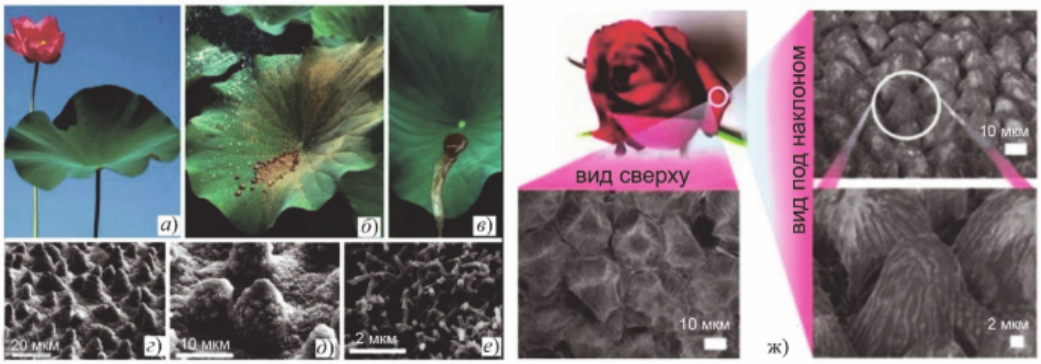


Рис. 6.7. Фотографии и электронная микроскопия листьев и цветов лотоса (Nelumbo nucifera) $\theta > 150^0$ (*а–е*) и супергидрофобного лепестка красной розы (*ж*)

В связи с этими примерами функциональные энергетические поверхности также должны изготавливаться по специальной архитектуре и морфологии для достижения тех функциональных свойств, которые необходимы для реализации эффективных энергетических технологий. Как показано на рис. 6.8, можно сформулировать некоторые рецепты для контактных углов смачивания – чем выше развитость поверхности, чем сложнее ее морфология, тем с большей вероятностью она будет обладать высокими контактными углами, ее гидрофобность будет повышаться. Помимо этого, такая поверхность будет иметь эффекты самоочищения – капли жидкости при больших контактных углах будут самопроизвольно скатываться по наклонным поверхностям, забирая частицы пыли и грязи, тем самым самоочищаться; именно так устроено в природе.

Поведение смачивания обычно определяется статическим контактным углом, который измеряется для лежащей неподвижно капли. Другой путь – измерение скатываемости и скольжения капель по поверхности, что определяет критерии отталкивания жидкости от поверхности. Как правило, скатываемость определяется величиной угла скатывания, при котором капля начинает двигаться вниз по поверхности, и обычно поверхность с большим статическим контактным углом не дает возможности соскальзывать из-за явления гистерезиса, о котором уже говорилось. Уравнение, определяющее связь гистерезисного контактного угла с углом скатывания дается соотношением $mg(\sin\alpha) = \sigma_{lv}(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$, где g – ускорение

свободного падения, m – масса капли, α – угол скатывания. Из этого уравнения следует, что капли с меньшей массой и меньшей разницей между проходящим и убывающим углами имеет меньший угол скатывания. Шероховатость поверхности сильно влияет на гистерезис контактного угла. Если поверхностная гидрофобность управляется модой Венцеля, жидкая капля остается в покое даже при значительных углах наклона поверхности, в то время как в моде Касси – Бакстера она легко скользит по поверхности даже при малых углах наклона. Сила, необходимая для начала движения капли по поверхности определяется как $F = \sigma_{lv}(\cos\theta_r - \cos\theta_a)$. Внешние силы (ветер, гравитация, поле и т.п.) могут преодолеть гистерезис, даже если F мала. Такой механизм работает у некоторых насекомых в пустыне для связывания воды.

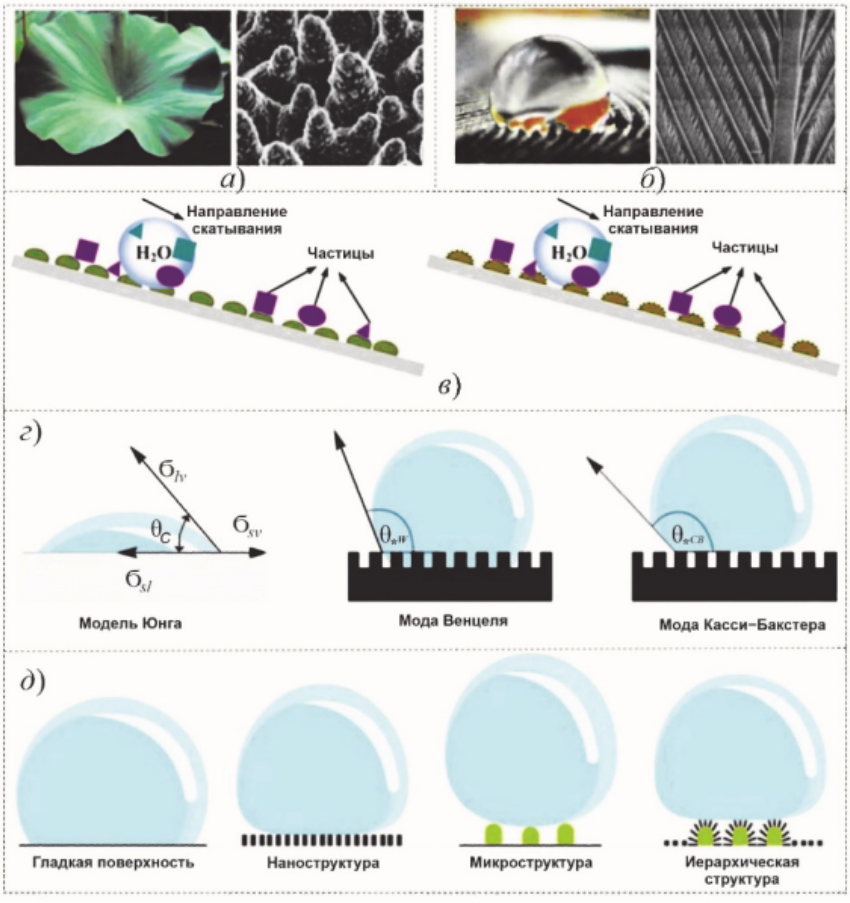


Рис. 6.8. Типичные гидрофобные механизмы супергидрофобных бионических поверхностей: *а–б*) СЭМ-изображения поверхностей листьев лотоса и перьев птиц; *в*) механизм самоочищения супергидрофобной поверхности; *г*) капля жидкости на твердых поверхностях, представляющая модели Юнга, Венцеля и Касси – Бакстера; *д*) различные масштабы шероховатости поверхности и смачиваемости

Существование двух пространственных масштабов приводит к следующему виду уравнения Касси – Бакстера:

$$\cos\theta_{*2} = f_{s1} f_{s2} \cos\theta - f_{s2} f_{a1} - f_{s2}, \qquad (6.11)$$

причем $\cos\theta_{*2} = f_{s2}\cos\theta_{*1}$; $\cos\theta_{*1} = f_{s1}\cos\theta - f_{a1}$. Здесь θ – угол Юнга, f_{s1}, f_{a1} – доли твердой поверхности и поверхности воздуха на нанометровом масштабе, θ_{*1} – угол на этом масштабе; f_{s2}, f_{a2} – доли твердой поверхности и поверхности воздуха на микрометровом масштабе; θ_{*2} – угол на этом масштабе (рис. 6.8).

Отсюда следует, что двойной пространственный масштаб увеличивает супергидрофобные свойства поверхности. Если, например, обе поверхности геометрически эквивалентны, они имеют примерно одинаковые величины f_s, поэтому

$$\cos\theta_* = f_s^2 (1 + \cos\theta) - 1. \qquad (6.12)$$

Когда $f_s < 1$, то $\cos\theta_*$ меньше, чем в случае простых неровностей, и контактный угол возрастает.

6.2.2. Современные модели смачивания супершероховатых поверхностей

В настоящее время модели Венцеля и Касси – Бакстера получили значительное развитие, в основном благодаря большому экспериментальному материалу и пониманию многих процессов в мезо- и наноструктурах [143, 144, 147, 149, 167].

6.2.2.1. Обобщенная теория контактных углов на сверхшероховатых поверхностях

Рассмотрим термодинамическую теорию, которая дает возможность не только глубже понять модели Венцеля и Касси – Бакстера, но и определить устойчивость различных режимов и характер метастабильного состояния. Нахождение равновесия объема жидкости (например, капли) на шероховатой поверхности является задачей о нахождении минимума свободной энергии Гиббса.

Удобно считать, что объем капли постоянен (хотя это необязательно и обобщается на случай непостоянного объема) и поверхность твердого тела идеальная – плоская, однородная, химически неактивная. В этом случае будем считать, что единственной термодинамической переменной является контактный угол. Для шероховатой поверхности, помимо контактного угла, необходимо ввести еще одну термодинамическую переменную – долю твердой поверхности, которую смачивает жидкость внутри структуры, поскольку она заранее неизвестна. Тогда нахождение экстремума функции двух переменных – более сложная процедура, поэтому необходимы дополнительные условия.

Свободная энергия и Гиббса, согласно статистической физике, есть

$$G = \sigma_{lv} A_{lv} + \sigma_{sl} A_{sl} + \sigma_{sv} A_{sv}, \qquad (6.13)$$

где σ_{ij} – соответствующие поверхностные энергии между различными фазами (поверхностные натяжения); A_{ij} – площади контактных границ между фазами.

Будем пока полагать, что характерный размер жидкости (капли) существенно больше любых неоднородностей поверхности. В этом случае объем жидкости внутри структуры поверхности незначителен по сравнению с общим объемом, форма капли (в отсутствии сил тяжести) сферическая – все искажения капли находятся вблизи контактной линии. Кроме того, радиусы кривизны капли внутри структуры (например, в полостях) очень большие (сравнимы с радиусом кривизны самой капли) – граница, таким образом, плоская; спроектированная граница жидкость – поверхность приблизительно равна проекции самой капли (область шероховатостей невелика по сравнению с областью контакта жидкость – твердое тело для плоской поверхности). Наконец, поверхностное натяжение на линии контакта внутри структуры незначительно.

Исходя из сказанного, имеются две области (рис. 6.9) – наружная часть капли (купол) и граница жидкость – пар внутри шероховатостей. Площадь последней равна

$$A_{lv} = 2\,\pi R^2(1 - \cos\theta_*) + (1 - f_s)\,\pi\ R^2\sin^2\theta_*, \qquad (6.14)$$

где R – радиус капли, θ_* – явный контактный угол в данной состоянии, не обязательно равновесном (для упрощения записи далее индекс $*$ указывать не будем).

Площадь границы жидкость–твердое тело есть

$$A_{sl} = 2\,\pi R^2\, r_f f \sin^2\theta, \qquad (6.15)$$

где $f = f_s$ – доля площади твердого тела, смоченная жидкостью, r_f – высота шероховатостей.

Граница твердое тело–пар также существует в двух областях: вне капли и внутри шероховатостей

$$A_{sv} = A_\Sigma - \pi R^2 r \sin^2\theta + \pi R^2 r_{1-f}(1 - f_s)\sin^2\theta. \qquad (6.16)$$

Здесь A_Σ – общая площадь поверхности твердого тела, r_{1-f} – доля шероховатостей несмоченной жидкостью части.

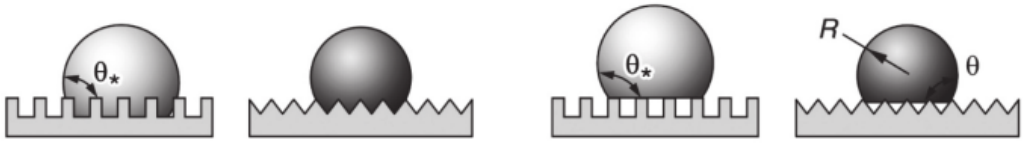


Рис. 6.9. Гомогенное (а) и гетерогенное (б) смачивание на гидрофобной шероховатой поверхности

Соотношения неровностей смоченной и несмоченной частей задаются выражением

$$r_f f + r_{1-f}(1 - f) = r. \qquad (6.17)$$

Радиус капли относится к ее объему как

$$R^2 = (3V/\pi)^{2/3}\,(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)^{-2/3}. \qquad (6.18)$$

Подставляя формулы (6.16)–(6.18) в (6.13), получаем свободную энергию Гиббса

$$G = (3V)^{2/3}\,\pi^{1/3}\sigma_{lv}F^{-2/3}(\theta)[2 - 2\cos\theta - \Phi(f)\sin^2\theta]. \qquad (6.19)$$

Или в безразмерном виде

$$G^* = G/(3V)^{2/3}\,\pi^{1/3}\sigma_{lv} = \mathrm{F}^{-2/3}(\theta)[2 - 2\cos\theta - \Phi(f)\sin^2\theta], \qquad (6.20)$$

где $F(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$; $\Phi(f) = r_f f\cos\theta_0 + f - 1$; θ_0 – угол Юнга.

Отметим, что величина A_Σ постоянна, поэтому не влияет на положение минимума функции свободной энергии. Важно также, что степень смачиваемости в области неровностей r_f зависит от f: $r_f = r_f(f)$, и величины r нет в соотношении (6.20). Поиск экстремумов функции (6.20) состоит как в нахождении локальных минимумов, так и в определении глобального минимума, что важно для всего анализа.

А. Локальный экстремум

Необходимы условия локального экстремума:

$$\frac{\partial G^*}{\partial f} == -F^{-2/3}(\theta)\sin^2\theta\left[\cos\theta_0 \mathrm{d}(r_f f)/\mathrm{d}f + 1\right] = 0, \qquad (6.21)$$

$$\frac{\partial G^*}{\partial \theta} == 2F^{-5/3}(\theta)\sin\theta\left[\Phi(\theta) - \cos\theta\right](1 - \cos\theta)^2 = 0. \qquad (6.22)$$

Условие (6.22) выполняется, если только $\cos\theta = \Phi(\theta)$ или $\theta = \pi$. Уравнение (6.21) разрешимо только при условии, что $\mathrm{d}(r_f f)/\mathrm{d}f = -(\cos\theta_0)^{-1}$ или когда $\theta = \pi$. Понятно, что исходя из этих условий возможны четыре комбинации. Если $\cos\theta = \Phi(\theta)$, получаем моду Касси – Бакстера. Тогда, комбинируя с $\mathrm{d}(r_f f)/\mathrm{d}f = -(\cos\theta_0)^{-1}$, получаем равновесную величину f, что эквивалентно случаю, что жидкость имеет внутри структуры (во впадинах) контактный угол, равный углу Юнга θ_0.

Это хорошо известный случай. Комбинация $\cos\theta = \Phi(\theta)$ и $\theta = \pi$ имеет место, если только $\theta_c = \pi$, где θ_c – критический угол, что подразумевает $f = 0$. Комбинация $\theta = \pi$ и $d(r_f f)/df = (\cos\theta_0)^{-1}$ реализуется только если $f = 0$, а вариант $\theta = \pi$ для обоих уравнений (6.21) и (6.22) означает, что всегда $\theta = \pi$ и $f = 0$. Таким образом, четыре комбинации сводятся к двум: $\cos\theta = \Phi(\theta)$; $d(r_f f)/df = -(\cos\theta_0)^{-1}$ и $\theta = \pi$; $f = 0$. Для локального экстремума, кроме того, должно выполняться условие $AC - B^2 > 0$, где

$$A \equiv \partial^2 G^*/\partial f^2 = -F^{-2/3}\sin^2\theta\cos\theta_0 d^2(r_f f)/df^2,$$

$$B \equiv \partial^2 G^*/\partial f\partial\theta = 2F^{-5/3}\sin\theta(1 - 2\cos\theta + 2\cos^2\theta -$$

$$-\cos^4\theta\left[1 + \cos\theta_0 d(r_f f)/df\right],$$

$$C \equiv \partial^2 G^*/\partial\theta^2 = 2F^{-5/3}\left\{\sin^2\theta\left[2(\Phi(\theta) - \cos\theta)(1 - \cos\theta) + (1 - \cos\theta)^2\right] + \right.$$

$$\left. + (\Phi(\theta) - \cos\theta)\cos\theta)(1 - \cos\theta)^2\right\} - 10F^{-8/3}\sin^4\theta(\Phi(\theta) - \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2.$$

При значениях f, необходимых для локального минимума, функция $B = 0$. Следовательно, для локального минимума при заданных соотношением $\cos\theta = \Phi(\theta)$ углов θ, имеем $AC = -2F^{-7/3}\sin^4\theta(1-\cos\theta)^2\cos\theta_0 \mathrm{d}^2(r_f f)/\mathrm{d}f^2$. Поскольку функция F всегда положительна и $\cos\theta_0$ – отрицателен (гидрофобная поверхность), знак AC такой же, как у соотношения $\mathrm{d}^2(r_f f)/\mathrm{d}f^2$, т.е. при $\pi/2 < \theta < \pi$ имеем $\mathrm{d}^2(r_f f)/\mathrm{d}f^2 > 0$. В этом случае локальный экстремум функции G^* при заданном θ дается уравнением Касси – Бакстера, а природа этого экстремума определяется знаком A: при $A > 0$ имеется минимум. Но знак A определяется знаком $\mathrm{d}^2(r_f f)/\mathrm{d}f^2$: если вторая производная положительна, то имеется минимум. Величина этого минимума определяется соотношением для угла Касси – Бакстера θ_c:

$$G^*_{\min} = F^{-2/3}(\theta_c)\left[2 - 2\cos\theta_c - \cos\theta_c \sin^2\theta_c\right] = F^{1/3}(\theta_c). \qquad (6.23)$$

Заметим, что формально случай Венцеля может быть получен как частный случай уравнения Касси – Бакстера при $f = 1$. Однако, когда $f = 1$, соотношение $\theta = \pi$ не может быть выполнено при $\theta_c < \pi$, поскольку на нижних частях впадин локальный контактный угол должен быть π.

При выполнении условия $\theta = \pi$ локальный экстремум существует только если $\theta = \pi$. В этом случае

$$A \equiv \partial^2 G^* / \partial f^2 = 0 \text{ и } C \equiv \partial^2 G^* / \partial \theta^2 = 2^{-1/3}(\Phi + 1)$$

Отсюда следует, что $AC = 0$ и локальный минимум существует. Безразмерная энергия Гиббса для $\theta = \pi$ не зависит от f и равна

$$G^*\big|_{\theta=\pi} = 4^{1/3} \geq F^{1/3}(\theta_c).$$

Таким образом, локальный минимум дается уравнением Касси – Бакстера, если $\theta_c < \pi$, и он ниже, чем энергия при $\theta = \pi$.

Проведенный выше анализ показывает, что локальный минимум может существовать при выполнении уравнения Касси – Бакстера. Но возможна ситуация, когда условия локального минимума невыполнимы. Это имеет место в случае $\Phi < -1$, и уравнение $\cos\theta = \Phi(\theta)$ теряет смысл для гидрофобных поверхностей – $\theta_0 > \pi/2$, или в случае $\mathrm{d}(r_f f)/\mathrm{d}f = -\cos^{-1}\theta_0$, а также при условии $\mathrm{d}^2(r_f f)/\mathrm{d}f^2 < 0$. В этих ситуациях минимум функции необходимо искать на границах. Заметим, что граничные минимумы должны быть исследованы во всех случаях и сравнены с локальными.

Б. Граничные минимумы

Граничные области независимых переменных есть $\theta = 0$, $\theta = \pi$; $f = 0$, $f = 1$. Для $\theta = 0$ можно показать, что для всех значений f безразмерная энергия Гиббса $G^* \to \infty$, т.е. это не является минимумом. Для $\theta = \pi$ при всех значениях f безразмерная энергия Гиббса $G^* = 4^{1/3}$.

Когда определена величина f, минимум ищется только для θ. Экстремумы G^* даются при выполнении условия $\cos\theta = \Phi(\theta)$. В этом случае для гидрофобных

поверхностей $\theta_0 > \pi/2$ ($\Phi \geq -1$) и вторая производная положительна (локальный минимум).

Для $f = 0$, имеем $\Phi = -1$, так что минимум существует при $\theta = \pi$ и $G^* = 4^{1/3}$. Для $f = 1$ выполняется $\Phi = r\cos\theta_c$, минимум достигается при $\cos\theta = r\cos\theta_c$, если $\Phi \geq -1$ (для гидрофобных поверхностей $\theta_0 > \pi/2$), и при $\theta = \pi$, если $\Phi < -1$. Это случай Венцеля и тогда $\theta = \theta_W$, где θ_W – угол Венцеля.

Значение минимума энергии определяется уравнением Венцеля:

$$G^* = (2 - 3\cos\theta_w + \cos^3\theta_w)^{1/3} < 4^{1/3}$$

Это очень важный результат, поскольку он показывает, что, если нет локального минимума энергии Гиббса, однородное смачивание имеет более низкую энергию, чем в случае $\theta = \pi$. При этом, конечно, $\theta_W = \pi$ или $\theta = \pi$, когда $\Phi < -1$.

И тогда нет практической разницы в однородном и неоднородном смачивании.

Ситуация, аналогичная описанной выше, имеет место не только для поведения контактных линий для капель, но и для пузырей на поверхности, как представлено на рис. 6.10.

Рис. 6.10. Общая картина поведения пузырьков/капель при смачивании гладких и структурированных поверхностей:
статический пузырек (*а*, *б*, *д*, *е*) и статическая капля (*в*, *г*, *ж*, *з*) на ровных и структурированных поверхностях с видимым углом контакта θ; динамический пузырек (*к*, *л*, о, *п*) и динамическая капля (*м*, *н*, *р*, *с*, *т*), движущиеся по ровным структурированным поверхностям слева направо с гистерезисом угла контакта $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

а) вопрос о полном проникании жидкости внутрь шероховатой структуры (гомогенный режим смачивания) конкурирует с неполным смачиванием за счет существования паровых пузырей под жидкостью (неоднородный или гетерогенный режим смачивания); этот аспект – основной для понимания проблем смачивания на гидрофобных шероховатых поверхностях;

б) проведенный анализ устанавливает связь между режимами Венцеля и Касси – Бакстера, а также определяет границы переходов между режимами;

в) необходимо определять локальные минимумы энергии Гиббса с дополнительными условиями; в частности, даже при выполнении уравнения Касси – Бакстера может не быть локального минимума;

г) возможен гетерогенный режим смачивания как граничный минимум энергии Гиббса – он выражается уравнением Венцеля; если это уравнение не выполняется, то не существует различия между гомогенным и гетерогенным смачиванием.

6.3. Поверхности ФЭМ для интенсификации тепломассообмена

Одной из важнейших проблем современной энергетики и других приложений является создание высокоэффективных поверхностей тепломассообмена с заданными функциональными свойствами. В рамках этого направления существует множество различных методов, подходов и технологий. В настоящей главе рассматриваются только некоторые из основных, а именно:

– смачивание, контактные углы и управление последними;
– процессы испарения на функциональных поверхностях и их интенсификация;
– процессы кипения и их интенсификация;
– процессы конденсации и управление ими.

6.3.1. Модификации функциональных поверхностей энергетических материалов

Поскольку, как отмечено выше, контактные углы и смачиваемость играют важную роль в процессах тепломассообмена между различными фазами (жидкости – газ – твердое тело – трехфазная контактная линия), то к настоящему времени разработаны многочисленные методы модификации поверхностей для различных рабочих жидкостей (в основном для воды и масел) с целью управления смачиваемостью и контактными углами. В частности, имеются методы как для получения супергидрофильных поверхностей, так и супергидрофобных. Ниже будет рассмотрен случай модификации поверхности для получения супергидрофобной поверхности с различной шероховатостью для манипулирования адгезионным поведением жидкости и процессами при испарении, кипении и конденсации.

Наиболее распространенной стратегией модификации является изменение шероховатости поверхности различными методами: самосборка, техника коллоидного шаблона, электро-формование, полимерный импринтинг, лазерное модифицирование (нано- и фемтосекундные лазерные импульсы). Сегодня разработаны как регулярные (например, периодические) микроструктуры с различной топографией на подложках, так и хаотические. Настраиваемая морфология поверхности – надежный способ управления смачиваемостью. Например, это метод на основе полимеров с эффектом памяти формы (ППФ, *англ.* shape memory polymers, SMP) для создания «умных» клейких поверхностей, устройства переключения цвета и оптические устройства и т.д. Важно также создать модифицированные поверхности с переключением различных режимов смачивания, которые могут трансформироваться между изотропным/анизотропным поведением суперсмачивания или между супергидрофобными и гидрофобными свойствами. В этом отношении имеет смысл разработать поверхность, которая может обеспечить переключаемый переход между супергидрофобностью, подобной листу лотоса (высокий контактный угол, низкая адгезия к воде), и супергидрофобностью, подобной лепестку розы (высокий контактный угол, высокий гистерезис контактного угла), реализуя тонкие изменения адгезии воды, чтобы управлять поведением захвата–высвобождения капель воды. Как пример модификации поверхности приведем использование ППФ для создания морфологии рельефа (рис. 6.11). Перестраиваемая супергидрофобная поверхность с различной шероховатостью для управления адгезией жидкости разработана путем создания микро/наноструктурированных столбиков на основе ППФ из полиуретана методом темплата/шаблона (комбинированием реплик формования и осаждения гидрофобных частиц) [165].

Далее через прессование микро/наноструктуры до определенной степени после нагревания выше температура стеклования ППФ, получена супергидрофобная поверхность с большими контактными углами скатывания воды, которые находились в типичном состоянии пропитки Касси – Бакстера, таком как на лепестках роз. При повторном нагревании выше температуры стеклования исходные микро/наноструктуры могут восстанавливаться, демонстрируя типичное супергидрофобное состояние Касси – Бакстера с чрезвычайно низкими углами скатывания. Подробно исследован многократный переход супергидрофобной поверхности (на основе супергидрофобных массивов ППФ) между низкой и высокой адгезией капель воды и проведены испытания на удар капель воды о поверхность и возможности самоочищения такой супергидрофобной поверхности (рис. 6.12).

Важное значение имеет взаимодействие капель с поверхностью, когда смачиваемость, растекание и другие параметры могут играть решающую роль, причем функциональные свойства поверхности могут достаточно сильно изменять характер процессов на поверхностях (как это показано на рис. 6.13,*а–г*). Более того, поскольку контактные углы и смачиваемость на сильно шероховатой или мезо-

наноструктурированной поверхности связаны еще с адгезией жидкости к твердому телу, то могут наблюдаться весьма интересные режимы поведения капель и явления гистерезиса, в экспериментах охарактеризовано наличие шести возможных режимов удара капли о сухую поверхность, включая осаждение, отступающий разрыв, отскок и разбрызгивание.

Реализация того или иного режима зависит от свойств ударяющейся капли (форма и объем, поверхностное натяжение, вязкость, скорость удара и др.) и характеристик поверхности (морфология, шероховатость, температура, смачиваемость и т.д.) (рис. 6.14).

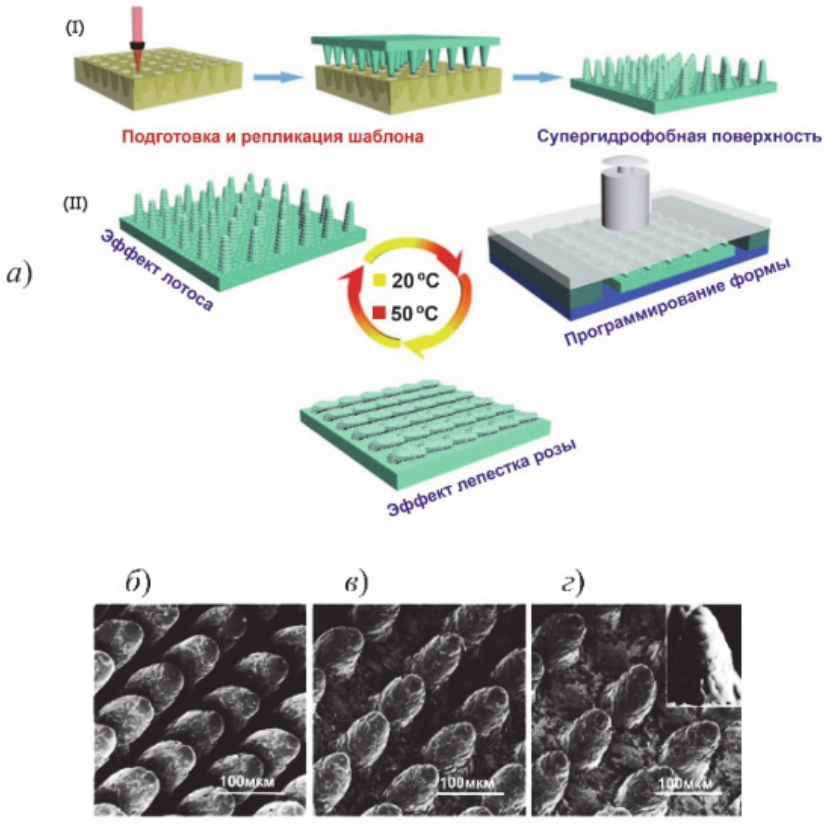


Рис. 6.11. Схемы разработки супергидрофобных массивов ППФ методом темплата (I) и (II) супергидрофобной поверхности ППФ с переключаемым переходом между «эффектом лепестка розы» и «эффектом лотоса» посредством прямой термической активации (*а*); общий вид модифицированной поверхности с различными расстояниями между столбиками: 80 мкм (*б*), 100 мкм (*в*) и 120 мкм (*г*), на вставке показано увеличенное изображение отдельного столбика с кутикулярными складками) (электронная микроскопия)

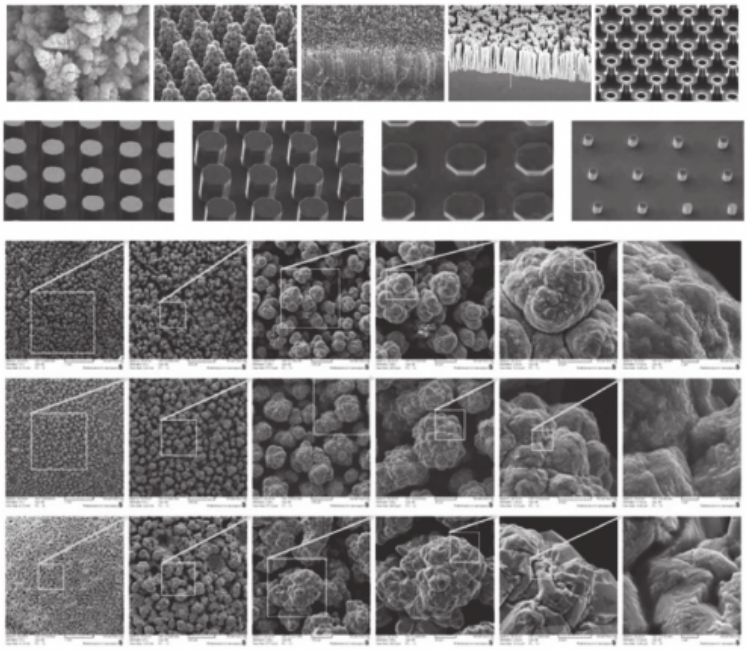


Рис. 6.12. Разнообразные варианты микро- и наномодификации поверхностей функциональных энергетических материалов

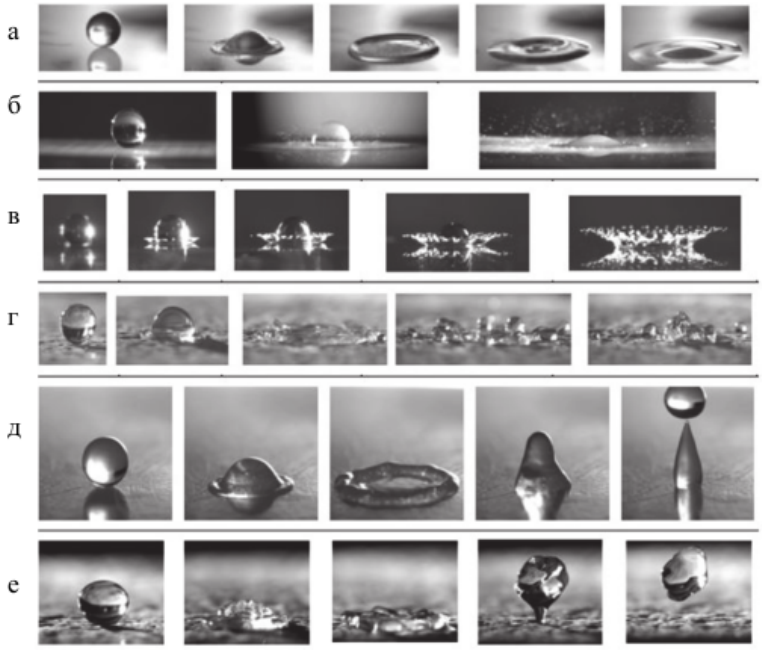


Рис. 6.13. Виды взаимодействия капель с поверхностями различной морфологии: *а*) осаждение капли; *б*) быстрый всплеск; *в*) всплеск с образованием короны; *г*) отступающий разрыв; *д*) частичный отскок; *е*) полный отскок

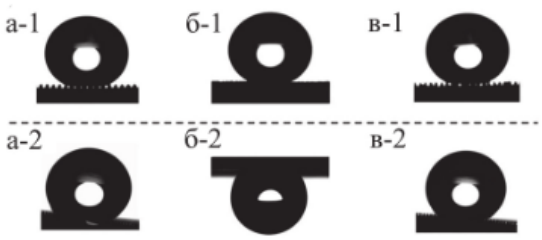


Рис. 6.14. Состояния смачиваемости на модифицированной поверхности:
статические углы (а-1, б-1, в-1) контакта с водой и углы скатывания (а-2, б-2, в-2)

Обобщая сказанное в данном разделе, можно утверждать, что большинство функциональных энергетических поверхностей могут отличаться многообразием свойств поверхности, смачиваемостью и адгезией, давая возможность инженерам проектировать сложные процессы для различных приложений.

6.4. Испарение капель на подложках

6.4.1. Режимы испарения и кипения на поверхностях функциональных материалов

Режимы испарения и кипения на поверхностях функциональных материалов сильно связаны с процессами на границе фаз, в частности с поведением контактного угла, его динамикой при растекании капель, с явлением гистерезиса контактного угла. В частности, испарение капель может происходить в различных модах (постоянство контактной линии, постоянство контактного угла или смешанное состояние). В зависимости от моды, скорость испарения, а, следовательно, скорость охлаждения поверхности могут заметно различаться.

На рисунке 6.15 показано испарение нескольких капель с течением времени; все исходные капли имеют одинаковый объем, но размещены на разных поверхностях: *а*) на супергидрофобной, *б*) гидрофобной, *в*) гидрофильной. Чем более гидрофобна поверхность, тем больше начальный угол контакта между каплей и поверхностью, и тем меньше смоченная площадь поверхности.

Тем не менее, несмотря на большую площадь поверхности, контактирующую с воздухом, капля на супергидрофобной поверхности испаряется медленнее всего.

Важно отметить, что в процессе испарения капель, режимы смачивания могут сменять друг друга, что также важно для эффективности испарения капель и скорости охлаждения поверхности, на которой она находится.

На рисунке 6.16 приведены примеры поведения капель на поверхности в режимах Касси – Бакстера и Венцеля: *а*) после осаждения капли на поверхность, *б*) после частичного испарения; *в*) метастабильное состояние в зависимости от размеров капель.

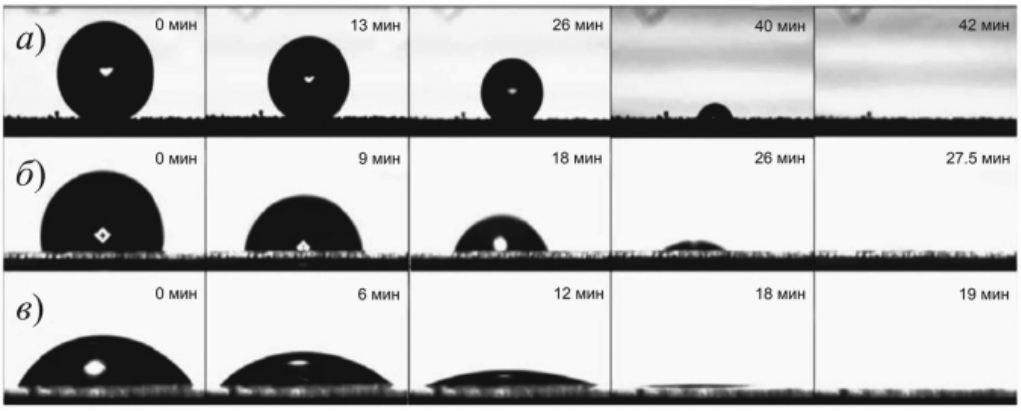
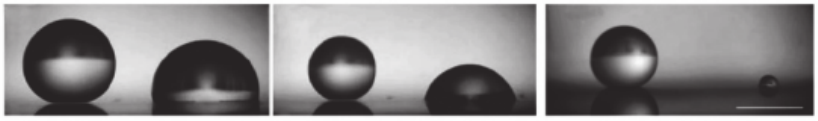


Рис. 6.15. Моды испарения в зависимости от поведения контактной линии и контактного угла:
а) режим постоянной контактной линии, *б*) режим постоянного контактного угла, *в*) смешанный режим



а) *б*) *в*)

Рис. 6.16. Примеры поведения капель на поверхности в режимах Касси – Бакстера и Венцеля:
а) после осаждения капли на поверхность, *б*) после частичного испарения; *в*) метастабильное состояние в зависимости от размеров капель

6.4.2. Моды испарения капель на подложках

Испарение капель на подложках характеризуется так называемой скоростью испарения (*англ.* evaporation rate), структурой течений пара вне капли и жидкости внутри капли, изменением контактного угла и контактной линии (контактного радиуса), характером нагрева и морфологией подложки.

Скорость испарения капель зависит от:

- смачиваемости поверхности (контактного угла);
- угла гистерезиса;
- шероховатости;
- морфологии поверхности.

В настоящее время, как говорилось выше, различают две основных моды испарения на относительно гладкой поверхности:

– режим постоянного контактного угла – ПКУ (*англ.* constant contact angle, CCA);

– режим постоянной контактной линии – ПКЛ (*англ.* constant contact line, CCL) или постоянного контактного радиуса – ПКР (*англ.* constant contact radius, CCR).

Естественно, что от режима смачивания зависит и скорость испарения (рис. 6.17).

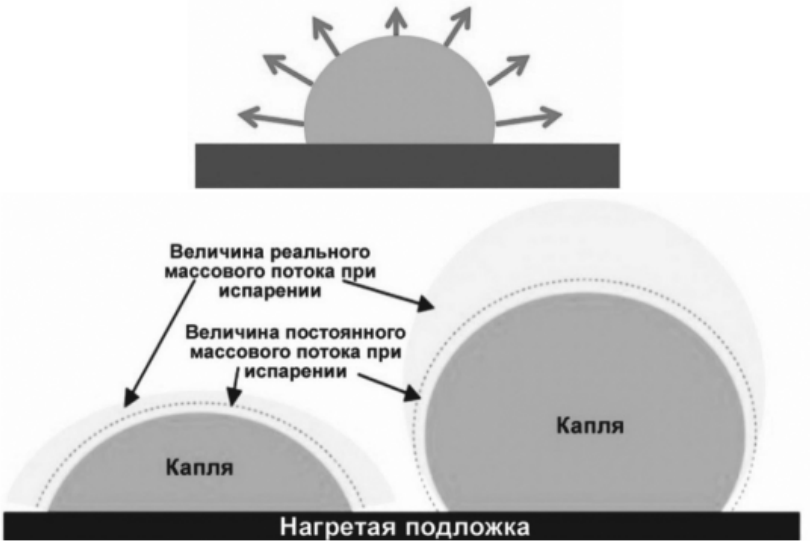


Рис. 6.17. Схема испарения капель на подложках

Скорость испарения капель на подложке, согласно диффузионной модели отвода пара от интерфейса, можно записать в виде:

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -\frac{D}{\rho}\int_S \nabla c \mathrm{d}\vec{S}, \tag{6.24}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -\tilde{D}h = -\pi\tilde{D}r\frac{1-\cos\theta}{\sin\theta} = \begin{cases} -\pi\tilde{D}r_0\left(1-\cos\theta\right)/\sin\theta - \text{режим ПКЛ}, \\ -\pi\tilde{D}r\left(1-\cos\theta_0\right)/\sin\theta_0 - \text{режим ПКУ}, \end{cases}$$

Модель испарения капель на основе только диффузии пара приводит к неоднородной концентрации пара около капли. Массовый поток пара описывается следующим выражением:

$$j_m(\vec{r}) = \frac{D\left\{c_s(T_s) - Hc_s(T_\infty)\right\}}{R_c} f(\theta),$$

$$f(\theta) = \left[\frac{1}{2}\sin\theta + \sqrt{2}(ch\alpha + \cos\theta)^{3/2}\int_0^\infty \frac{ch(\theta\tau)}{ch(\pi\tau)} tg\left[(\pi-\theta)\tau\right]\right]\times \tag{6.25}$$

$$\times P_{-(1/2)+i\tau}(ch\alpha)\tau d\tau.$$

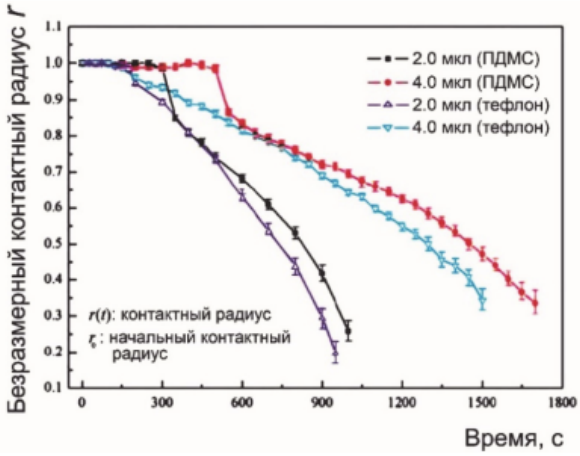
Тогда для скорости испарения получаем:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = \rho_l\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -\pi R_c D j_m(\vec{r}) = D\left\{c_s(T_s) - Hc_s(T_\infty)\right\} f(\theta). \tag{6.26}$$

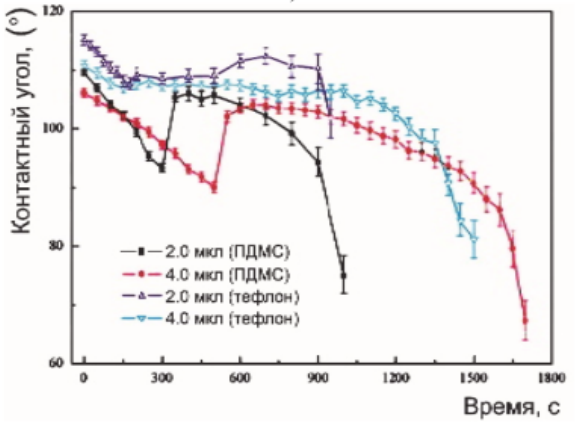
На рисунке 6.18. приведен пример динамики контактного радиуса капли и контактного угла на гидрофобных поверхностях: полидиметилсилоксан (ПДМС) и тефлон. Хорошо наблюдается смена режимов постоянного контактного угла и контактного радиуса. Во многих приложениях необходимо знать, как влияет морфология и масштабность поверхности на характер процессов испарения.

В качестве демонстрации на рис. 6.19 приведены данные по испарению капель на поверхности из микростолбиков кремния: мезоскопическая морфология поверхности при смачивании (*а*) и характер перестройки углов смачивания при переходе от режима Касси – Бакстера к режиму Венцеля (*б*) при уменьшении размеров капель в результате испарения.

Схемы режимов испарения и кипения капель на нагретых подложках представлены на рис. 6.20. Важно отметить, что практически все указанные режимы имеют место при струйно-капельном охлаждении горячих поверхностей в электронике и энергетике.

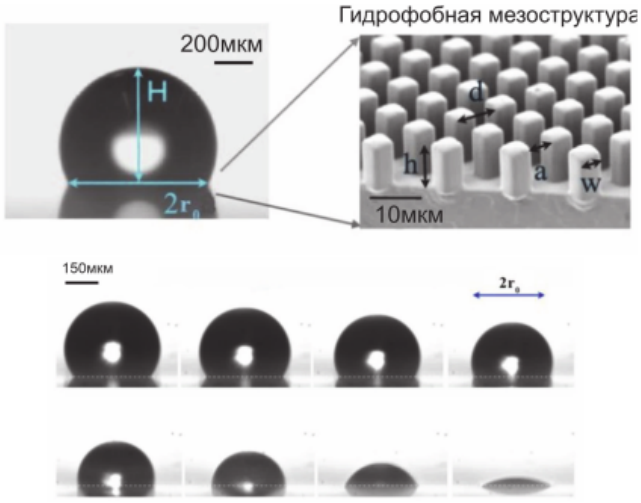


а)

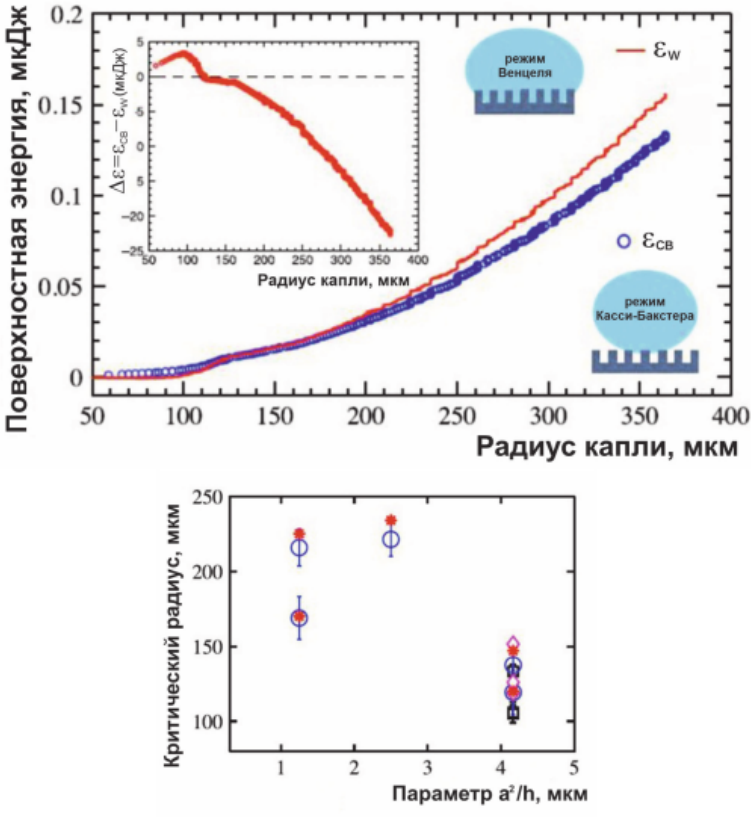


б)

Рис. 6.18. Безразмерный контактный радиус (*а*) и контактный угол (*б*) как функции времени при испарении на гидрофобной поверхности



а)



б)

Рис. 6.19. Мезоскопическая морфология поверхности при смачивании (*а*) и характер перестройки углов смачивания при переходе от режима Касси – Бакстера к режиму Венцеля при уменьшении размеров капель (*б*)

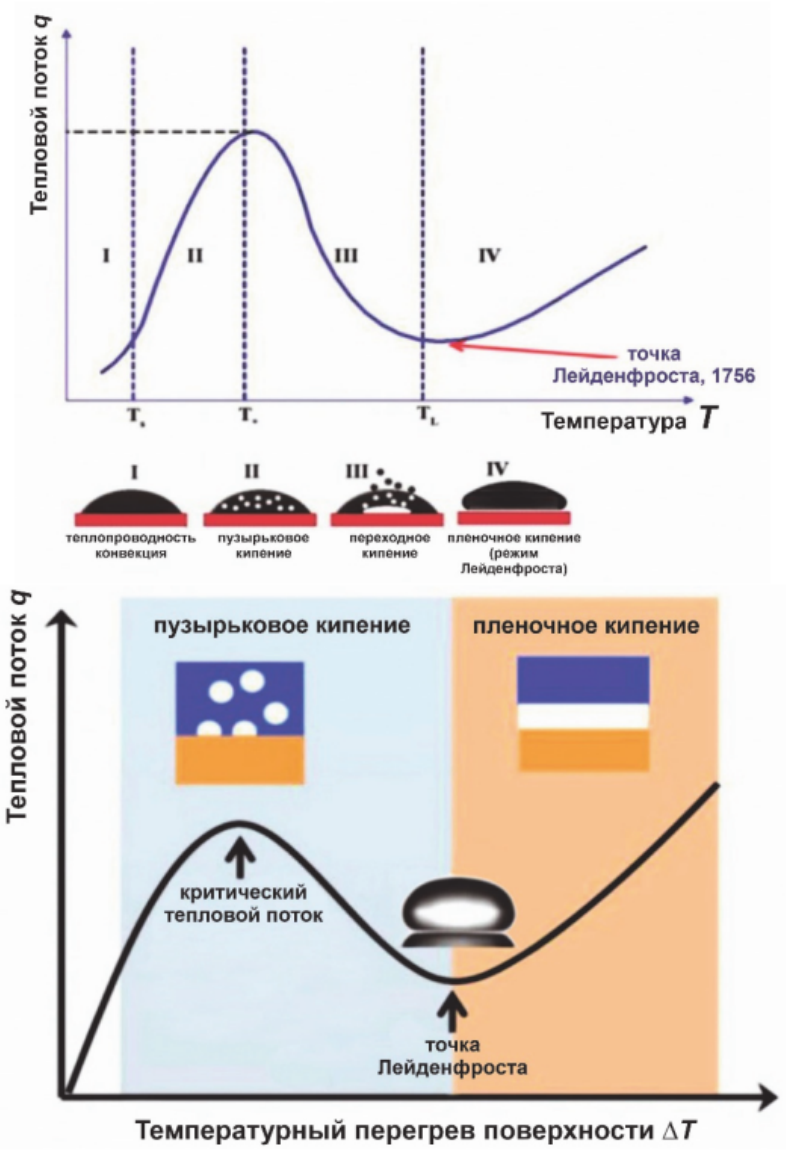


Рис. 6.20. Схема режимов испарения и кипения капель на нагретых подложках

Помимо взаимодействия капель с нагретой поверхностью в квазистационарном режиме (медленное опускание капли на поверхность), большой научный и практический интерес представляет динамическое взаимодействие капель с поверхностью (такие режимы обычно наступают при скоростях, больших 1–5 см/с). Режимы динамического взаимодействия капель с поверхностью (рис. 6.21) весьма разнообразны и существенно отличаются поведением капель после взаимодействия.

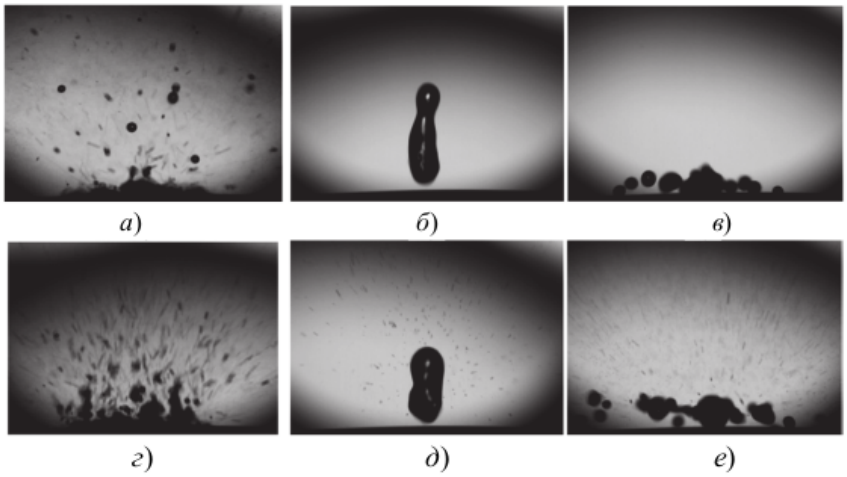


Рис. 6.21. Режимы динамического взаимодействия капель с поверхностью:
(*а*, *г*) вторичная атомизация, (*б*) отскок капель, (*в*) распад капель, (*д*) отскок с вторичной атомизацией, (*е*) распад капель с вторичной атомизацией

Особый интерес представляют режимы взаимодействия капель с сильно перегретой поверхностью, температура которой выше так называемой температуры Лейденфроста. На рисунке 6.22 показана серия изображений капель воды, ударяющихся о толстую кремниевую пластину (*а*) и тонкую кремниевую пластину (*б*), изначально при $T = 365$ °C и 1 м/с. Ярким отличием является выброс капельной струи на тонкой пластине, что указывает на повышение динамической температуры Лейденфроста (до 410°C) для этой системы. Для тонкой пластины тепло может поступать только с периферии области удара, в то время как толстое окно способно также подводить тепло снизу (*в*,*г*). Небольшие деформации формы между каплями являются результатом капиллярных волн, возникающих в процессе отщепления при образовании капли.

В настоящее время основным узким местом промышленных технологий (при отводе тепла от устройств мощной электроники, в ядерной энергетике, в химических процессах и др.) является охлаждение устройств со сверхвысоким тепловым потоком. Поскольку применение кипения представляет собой эффективное решение этой проблемы из-за большого скрытого тепла, связанного с фазовым переходом жидкость–пар, охлаждение распылением широко используется в ситуациях, связанных необходимостью быстрого охлаждения перегретых компонентов. Когда капля ударяется о нагретую поверхность, охлаждение эффективно до тех пор, пока есть контакт жидкости с твердой поверхностью. В зависимости от параметров распыления и свойств поверхности охладитель образует связную или разорванную тонкую жидкую пленку, которая испаряется на горячей поверхности. С уменьшением толщины пленки передаваемый тепловой поток при данной температуре поверхности увеличивается.

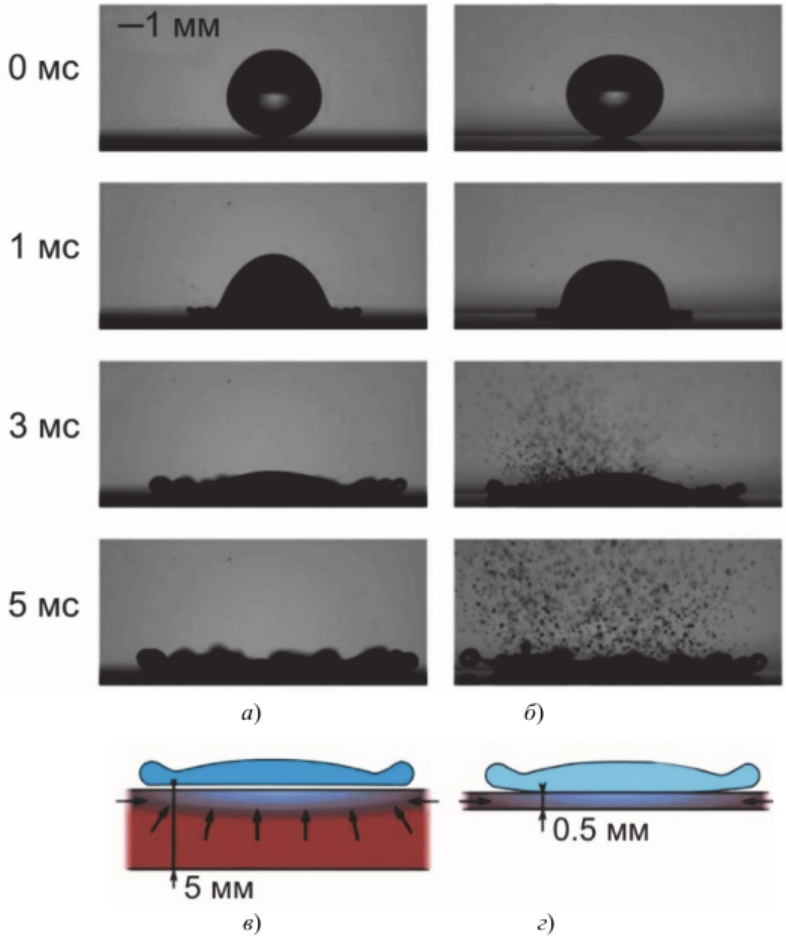


Рис. 6.22. Взаимодействие капель воды с перегретыми подложками при температуре 365 °С (серии снимков):

а) толстая кремниевая подложка; *б*) тонкая кремниевая подложка; *в*) и *г*) развитие теплового пограничного слоя (синий цвет), стрелками показаны доминирующие тепловые потоки

Микро- и наноструктурированные поверхности могут существенно улучшить способность к теплопередаче и сместить температуру Лейденфроста падающих капель. На рисунке 6.23 показаны результаты исследования по влиянию перегретых кремниевых нанопроволок на падающие капли воды. Эффективность охлаждения оценивалась по времени испарения капель и температуры поверхности, динамика кипения наблюдалась с помощью высокоскоростной визуализации. При температуре Лейденфроста и выше сплошной слой пара препятствует контакту капли с твердой поверхностью, рассеивание тепла ухудшается из-за низкой теплопроводности паровой фазы, что приводит к потенциальному выгоранию нагретой поверхности. Si-нанопроволоки могут почти вдвое увеличить температуру Лейденфроста по сравнению с

аналогичным случаем гладкой поверхности Si, при этом теплопередача улучшается за счет расширения области кипения перехода примерно на 150 °С. Повышение точки Лейденфроста и смещение кривой испарения в сторону более коротких времен испарения сделают проектирование приложений терморегулирования более безопасным и эффективным соответственно.

Характерное время жизни капель на поверхности выше температуры Лейденфроста и иллюстрация капли, левитирующей на слое пара, показаны на рис. 6.24.

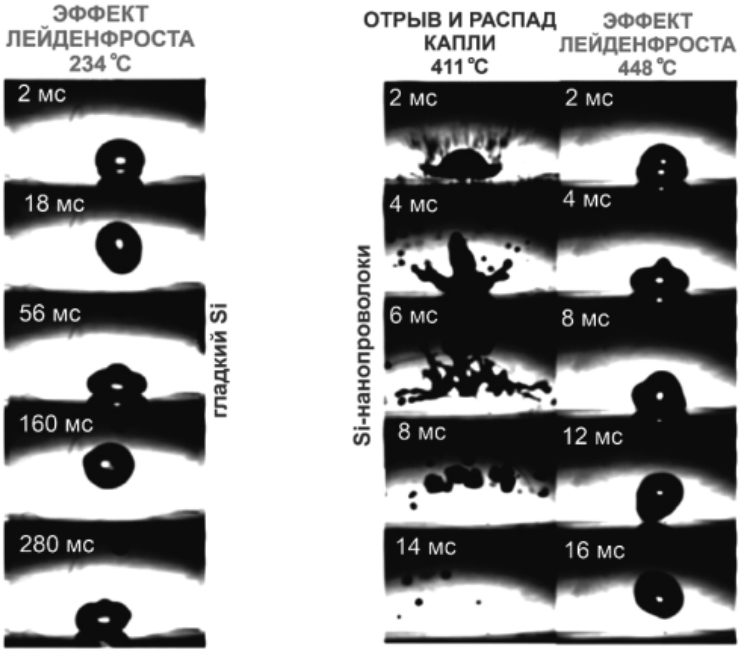


Рис. 6.23. Картина эффекта Лейденфроста на наноструктурированных поверхностях

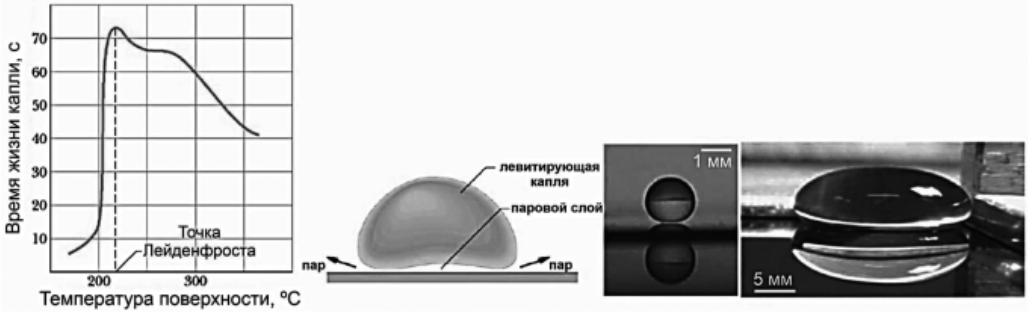


Рис. 6.24. Характерное время жизни капель на поверхности выше температуры Лейденфроста и левитирующие капли на слое пара

Например, в технологиях прямого охлаждения электронных компонентов (рис. 6.25) жидкий хладагент напрямую поступает в охлаждающую пластину, установленную поверх чипов материнской платы. Отводимое тепло затем направляется в контур холодной воды для транспортировки обратно в холодильную установку объекта и выбрасывается в атмосферу. Технологии капельно-струйного охлаждения обеспечивают эффективные решения по охлаждению для энергоемких центров обработки данных.

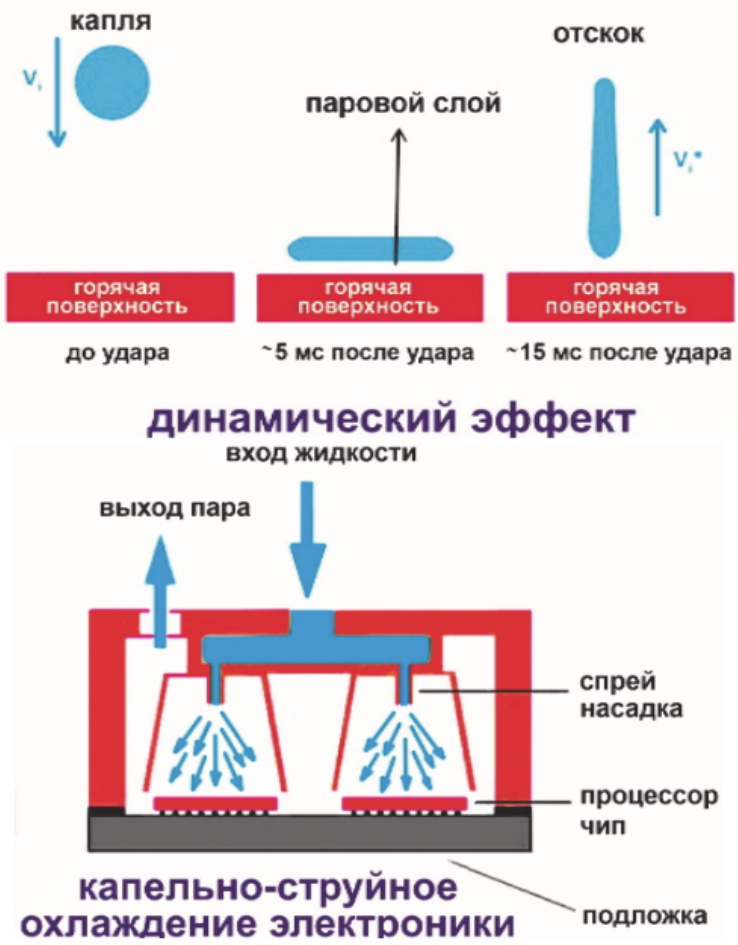


Рис. 6.25. Динамический эффект Лейденфроста и капельно-струйное охлаждение электроники

Отметим также, что морфология и наноразмерные эффекты на некоторых материалах способны вызывать подавление эффекта Лейденфроста, в частности, на наноструктурной графеновой поверхности, как показано на рис. 6.26 [148, 151].

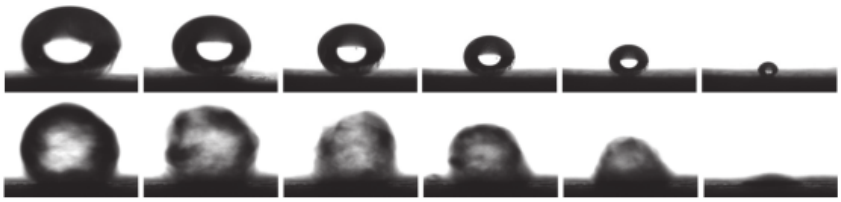


Рис. 6.26. Подавление эффекта Лейденфроста на графеновой поверхности: сверху капля (диаметр 4 мм) на поверхности алюминия с температурой 190°C , внизу – капля такого же размера на графеновой подложке с температурой 220°C

Таким образом, реализация капельно-струйного взаимодействия с модифицированными поверхностями важна для большинства современных систем эффективного охлаждения энерегетических и электронных устройств.

6.5. Кипение на функциональных поверхностях материалов

Кипение представляет один из важнейших процессов тепломассообмена в энергетических установках и электронных системах охлаждения. Подробно с проблемами кипения можно ознакомиться в литературе [140–144, 153, 166, 168]. Здесь будут описаны только явления, связанные с влиянием поверхности материалов на процессы кипения.

На рисунке 6.27 представлены характерные качественные кривые кипения (кривая Нукиямы) и конденсации, которые описывают интегральное поведение зависимости теплового потока q от перепада температуры ΔT на поверхности нагрева (в случае кипения) или охлажденной поверхности (в случае конденсации).

Кривая кипения показывает несколько важных параметров при кипении: наклоны кривой в области пузырькового и пленочного кипения, критический тепловой поток (КТП, *англ.* critical heat flux, CHF) и точку Лейденфроста (температура Лейденфроста) – минимум на кривой кипения.

Эти параметры чрезвычайно важны при анализе эффективности теплоотдачи при кипении. Фактически, они определяют необходимость модификации поверхности для увеличения коэффициента теплоотдачи (КТО, *англ.* heat transfer coefficient, HTC) – наклона кривой в областях пузырькового и пленочного кипения (чем выше наклон, тем эффективнее осуществляется тепломассообмен), а также максимальное значение теплового потока (КТП).

Среди методов модификации поверхности следует отметить: создание морфологии поверхности на различных масштабах – макро-, микро-, мезо- и наномасштабы поверхности, а также методы мультимасштабного и гибридного смачивания.

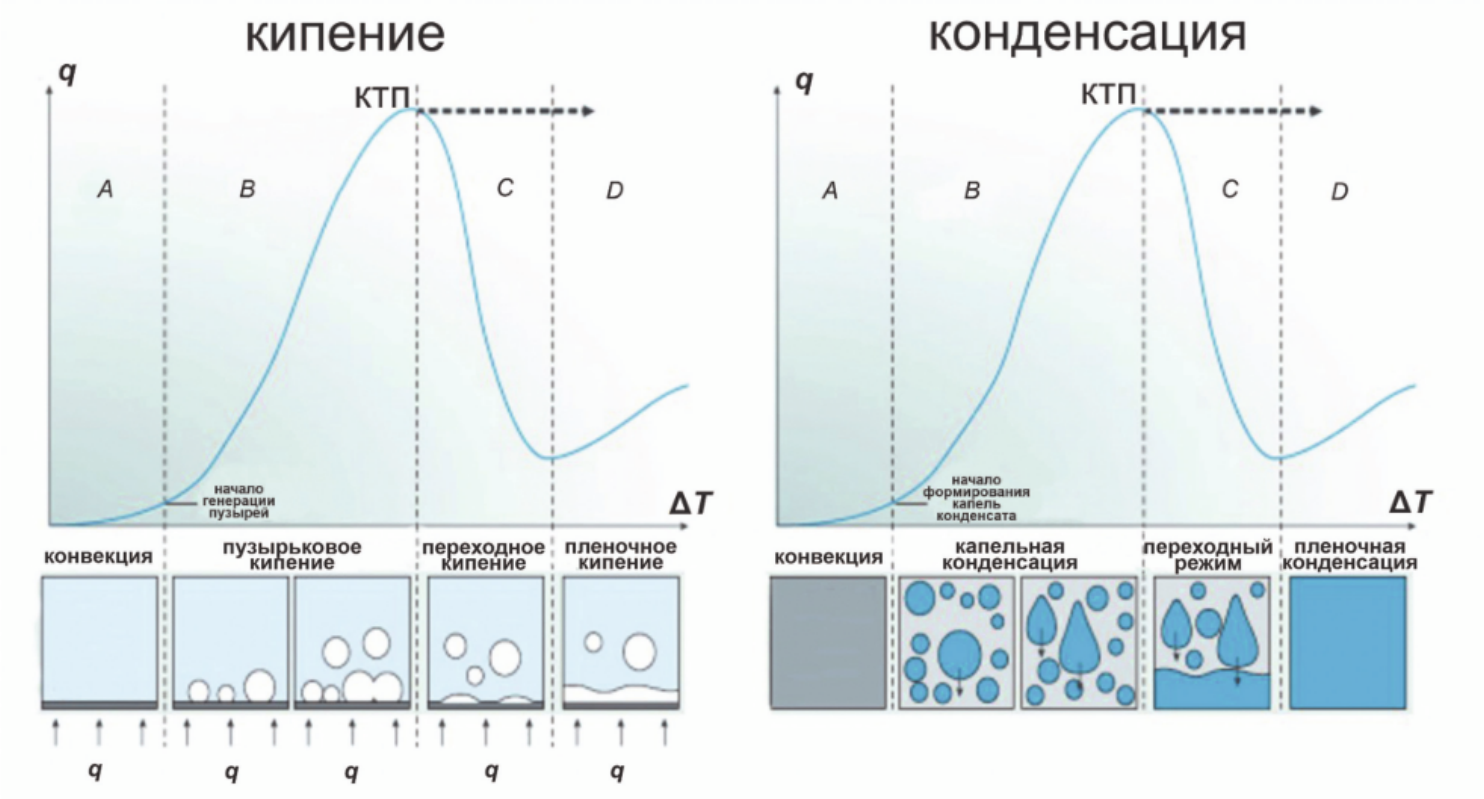


Рис. 6.27. Кривые кипения и конденсации на поверхностях энергетических материалов

Разнообразные методы структурирования/модификации поверхности оцениваются с точки зрения основных механизмов маршрутизации жидкости и способности достигать трех различных целей теплопередачи: устранение зарождающегося гистерезиса кипения, увеличение коэффициента теплопередачи при пузырьковом кипении и управление критическим тепловым потоком, особенно для инертных диэлектрических хладагентов, которые сильно смачивают и обладают относительно плохими теплофизическими свойствами. Хотя различные улучшения показали, что масштабные шкалы обеспечивают высокую степень успеха в достижении трех целей, как микро-, так и наноразмерные элементы поверхности подвержены «закупорке», что приводит к ухудшению свойств первоначально модифицированной поверхности с течением времени.

6.5.1. Основные методы улучшения кипения

Методы, разрабатываемые для улучшения пузырькового кипения, можно разделить на два основных типа: активный и пассивный. Активные методы требуют внешнего воздействия и включают механическое перемешивание, вращение поверхности и/или жидкости, вибрацию, удары, всасывание или инжекцию, а также добавление внешнего электростатического или магнитного поля; такие способы доказали свою эффективность в усилении теплопередачи. При этом методы активного улучшения являются дорогостоящими и сложными для реализации в компактных охлаждающих устройствах, например, в электронике. Пассивные методы, наоборот, не требуют прямого применения внешней энергии и включают изменение свойств охлаждающей жидкости и/или теплообменной поверхности (шероховатость, структуры/формы для увеличения плотности центров парообразования: оребрение, канавки, лунки, пористые покрытия, структуры типа фитилей, нанесение покрытий из несмачиваемых материалов и т.д.).

По сравнению с кипением в потоке, кипение в большом неподвижном объеме обеспечивает меньшую теплопередачу и имеет меньшие возможности для ее улучшения. Увеличение скорости потока при кипении потока улучшает как однофазную, так и двухфазную теплопередачу и увеличивает КТП, «сметая» пузырьки с поверхности до того, как они сливаются в изолирующую паровую оболочку. Однако при кипячении в большом неподвижном объеме относительно слабое движение жидкости вызывает естественную конвекцию до начала кипения, а затем за счет плавучести и всплытия пузырьков. Поэтому попытки улучшить эффективность кипения в большом неподвижном объеме ограничиваются в основном двумя основными методологиями: а) изменением самой жидкости и/или условий эксплуатации (например, давление насыщения и переохлаждение); б) модификацией поверхности нагрева, при этом поверхностная модификация может быть достигнута в макро-, микро- и наномасштабе. Все указанные модификации поверхности направлены на увеличение: тепловой области переноса, плотности мест зародышеобразования пузырьков и эффекта капиллярного впитывания, соответственно.

На рисунках 6.28 и 6.29 представлены модификации поверхностей энергетических материалов на различных масштабах, выполненные по различным технологиям.

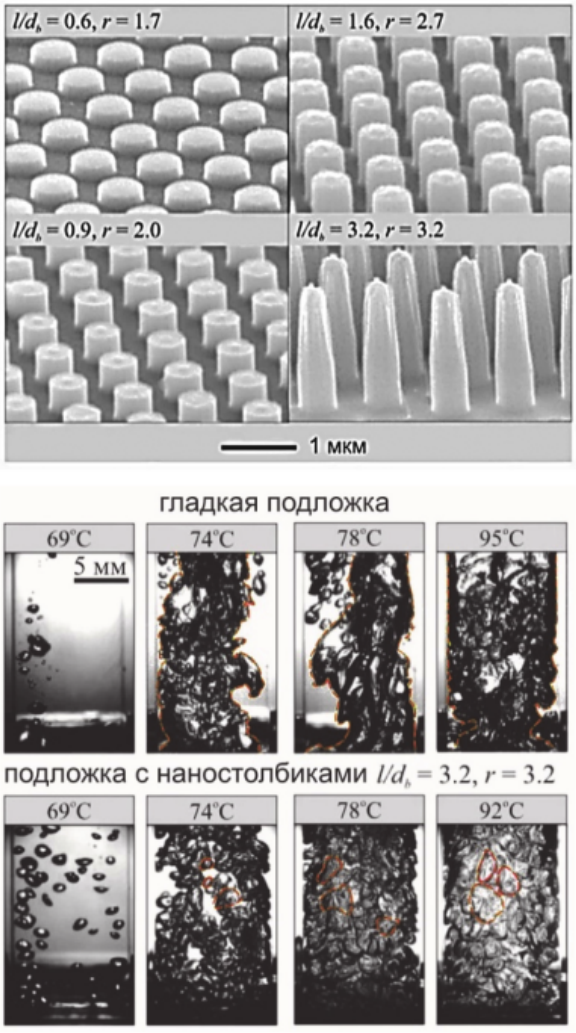


Рис. 6.28. Изменение характера кипения на модифицированных поверхностях (вариации масштабов регулярного рельефа микростолбиков):

а) подложки с наностолбиками с различными размерами (отношение высоты к диаметру основания столбика l/d_b и соответствующая шероховатость поверхности r); *б*) снимки, показывающие явление кипения на гладкой подложке (верхняя панель) и подложке с наностолбиками с r = 3,2 (нижняя панель) при нескольких температурах поверхности Т. В то время как на гладкой поверхности образуются пузырьки пара, имеющие тенденцию к слиянию (например, при T = 74°C) и образованию паровых столбов (например, при T = 78°C), на подложке с наностолбиками образуются пузырьки, имеющие узкое распределение по размерам, и, как правило, развиваются отдельно, не сливаясь. Паровой столб и пузырьки выделены красными пунктирными линиями

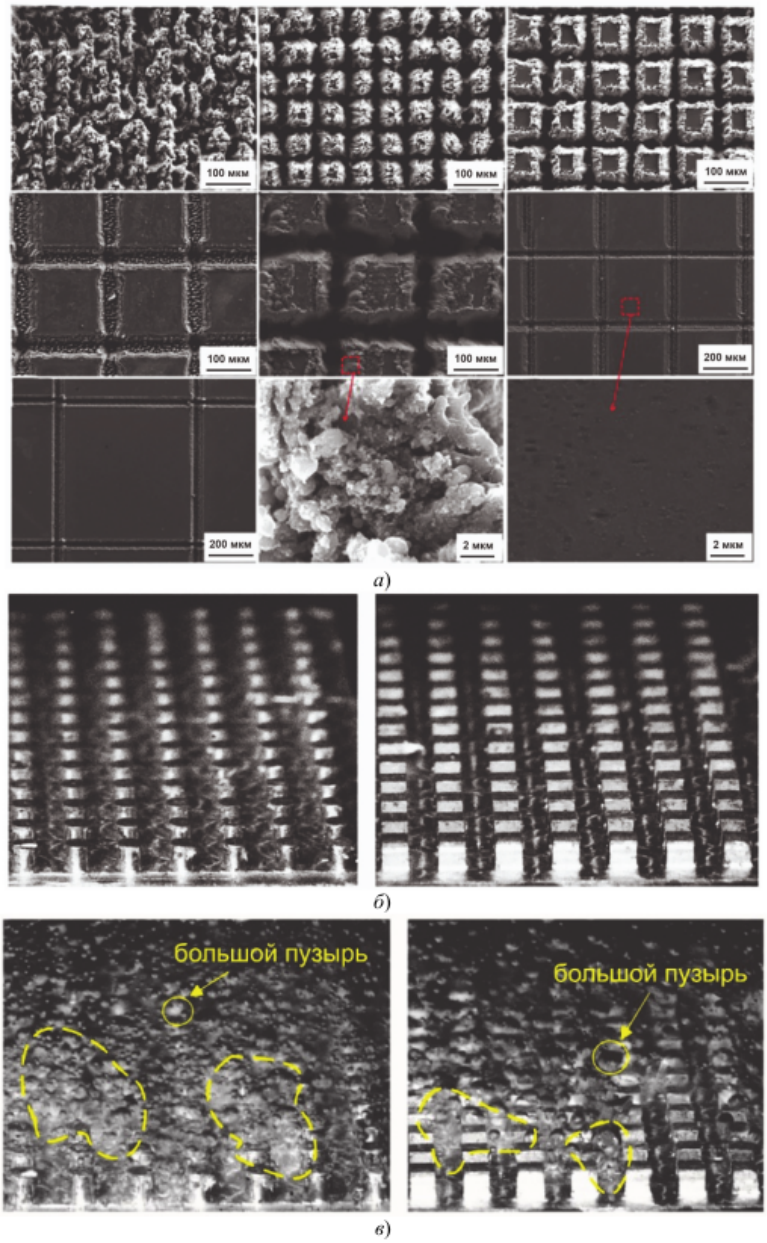


Рис. 6.29. Изменение характера кипения на модифицированных поверхностях кремния (закрытые и открытые лабиринты для генерации и выхода пузырей):

а) СЭМ-изображения поверхностей образцов, модифицированных лазером; б) изолированный пузырьковый режим кипения, наблюдаемый на решетках цилиндрических штыревых ребер с зазором 1мм при q = 5,8 Вт/см^2 и прямоугольных штыревых ребер с зазором 1 мм при q = 5,1 Вт/см^2; в) режим слияния пузырьков, наблюдаемый на решетках цилиндрических и прямоугольных штыревых ребер с зазором 1 мм при и прямоугольных штыревых ребер с зазором 1 мм при q = 23,0 Вт/см^2 и q=23,6 Вт/см^2, соответственно

Изображения режимов кипения на четырех разных поверхностях, на которые нанесено покрытие с разным средним размером частиц материала покрытия показаны на рис. 6.30.

Многие описанные явления качественно может пояснить рис. 6.31, на котором показана важнейшая роль межфазной контактной линии в процессе зарождения, роста и отрыва пузырей от перегретой поверхности. Именно вблизи этой контактной линии происходят основные физические процессы, определяющие увеличение коэффициента теплоотдачи и КТП при пузырьковом кипении.

Кипение диэлектрических жидкостей на структурированных поверхностях является перспективным вариантом для теплового управления электронными устройствами, охлаждающая способность которых сильно зависит от подачи жидкости и отвода пара. На рисунке 6.32 показано кипение охлаждающей жидкости на модифицированной поверхности пенообразной меди (пористостью 30 пор на дюйм) при вынужденном течении теплоносителя. Уменьшение характерных масштабов пенной структуры (изучаемые размеры пор уменьшаются от 50 до 5 мкм, I–III) ведет к росту теплового потока на кривой кипения и уменьшению размеров микропузырьков. Поверхности металлических пен обеспечивают более высокий коэффициент теплопередачи по сравнению со сплошными поверхностями и предотвращают тепловой выброс при начале пузырькового кипения.

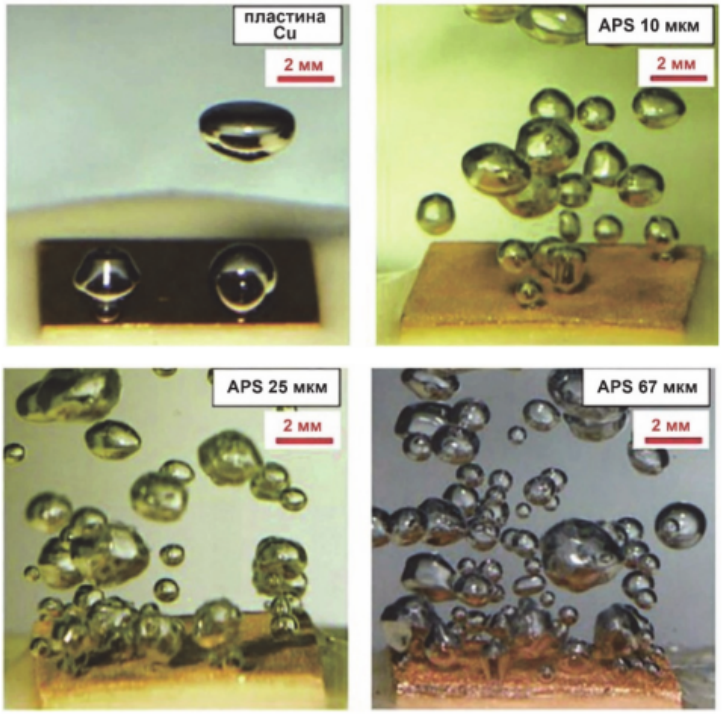


Рис. 6.30. Изображения кипения на четырех разных поверхностях, на которые нанесено покрытие с указанным средним размером частиц материала покрытия

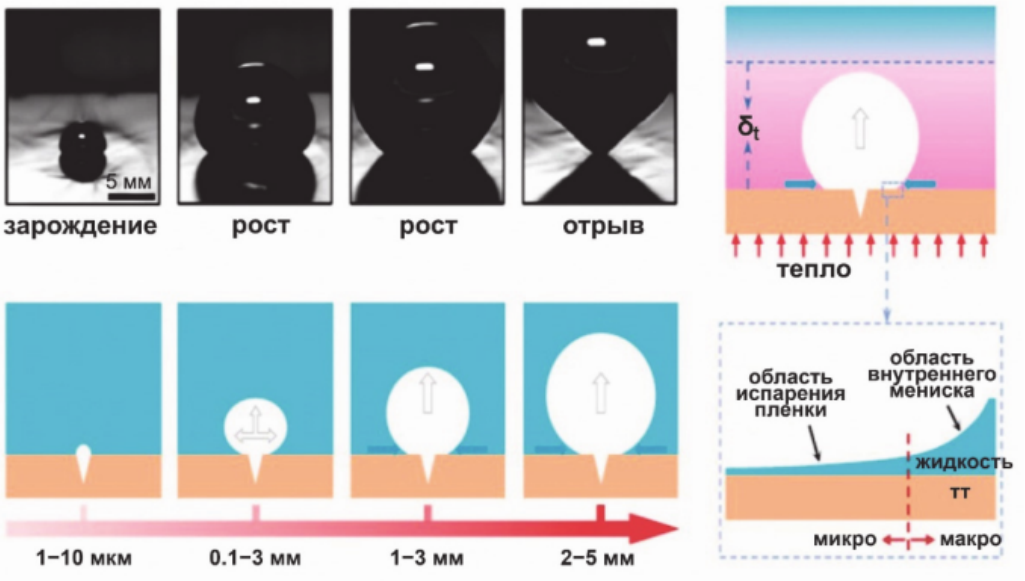


Рис. 6.31. Роль межфазной контактной линии в процессе зарождения, роста и отрыва пузырей от перегретой поверхности

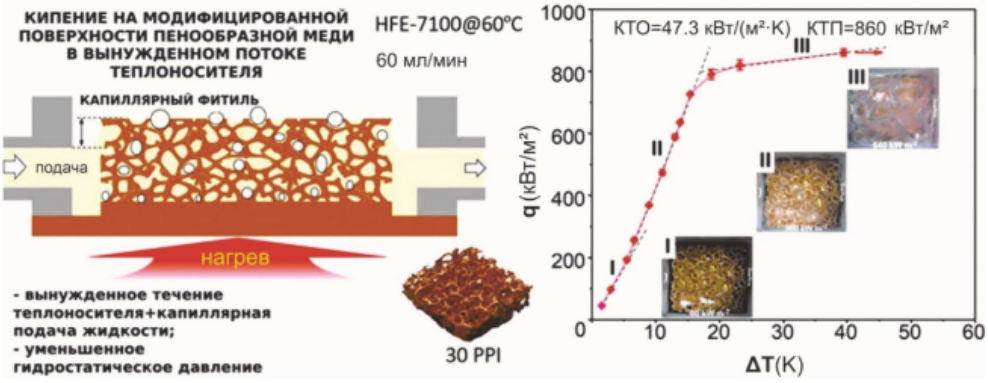


Рис. 6.32. Кипение на модифицированной поверхности пенообразной меди в вынужденном потоке теплоносителя

Чувствительные к температуре электронные и силовые устройства накладывают строгие эксплуатационные ограничения на реализацию системы терморегулирования при использовании пузырькового кипения. Самое важное среди этих ограничений:

1) максимальная рабочая температура (например, 125°C для современных высокопроизводительных электронных и силовых устройств, обусловленная как материалами, так и соображениями надежности;

2) критический тепловой поток (КТП). Для достижения желаемой эффективности охлаждения необходимо уменьшить перегрев стенок и увеличить КТП одновременно.

Микромасштабная модификация поверхности – самая распространенная технология для интенсификации тепломассообмена. Придание шероховатости поверхности может оказывать существенное влияние на теплообмен при кипении. Увеличение шероховатости поверхности при помощи пескоструйной обработки, химического травления, механической черновой обработки или формирования многочисленных мелких искусственных полостей, является популярным средством улучшения пузырькового кипения. Основной причиной такого улучшения является рост количества активных центров зародышеобразования на поверхности.

Создание микроструктур имеет ряд положительных качеств, главное из которых состоит в возможности их длительной эксплуатации. Например, селективное лазерное плавление для создания на поверхности микроканавок и микрополостей демонстрирует эффективность этого метода для увеличения как коэффициент передачи при пузырьковом кипении, так и КТП [156, 163].

Наномасштабное улучшение при модификации поверхности – это использование таких нанообъектов, как нанотрубки, нанопроволоки и нановолокна, а также двумерных материалов, таких как графен, гексагональный нитрид бора и т.п.

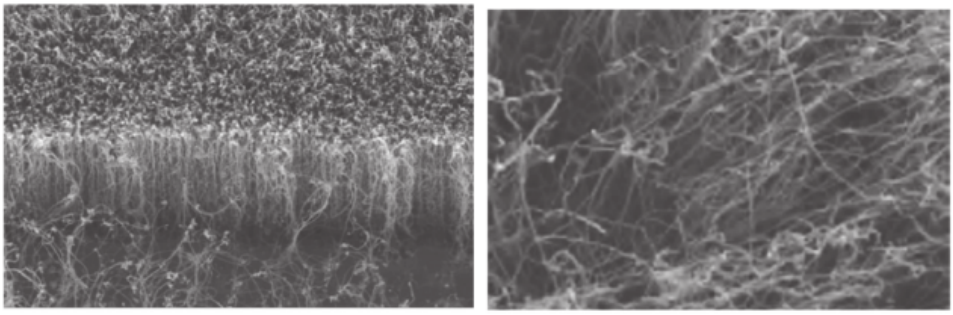
Углеродные нанотрубки (УНТ), определяемые как тонкие трубки из углерода с внешним диаметром от 1 до 100 нм и длиной от 1 до 50 мкм, применяются в последнее десятилетие в качестве материала покрытия для улучшения кипения, используя преимущества их чрезвычайно высокой теплопроводности и механических характеристик.

Помимо УНТ, были также попытки создать нанотрубки TiO_2 на подложке для улучшения характеристик кипения. Эффективность пузырькового кипения для нагрева поверхностей с покрытием УНТ (рис. 6.33) оказалась высокой с точки зрения снижения начального перегрева и увеличения как коэффициента теплопередачи при кипении, так и величины КТП, не только для воды, но также и для охлаждающей жидкости FC-72 (Fluorinert Electronic Liquid). Кроме того, большее улучшение было достигнуто с использованием УНТ на кремниевой подложке, чем на медной, потому что непокрытая медная поверхность была более шероховатой, чем поверхность кремния без покрытия и, следовательно, обеспечивала обилие активных центров зародышеобразования перед нанесением покрытия.

Важно отметить, что почти вертикальный наклон кривой кипения для поверхности, покрытой УНТ, весьма желателен в электронных устройствах, поскольку он позволяет чипу поддерживать достаточно постоянную температуру в ответ на относительно большие колебания тепловыделения во время операций.

Были протестированы также медные поверхности, покрытые УНТ, но включающие промежуточный алмазный слой между УНТ и медной поверхностью для

улучшения адгезии. На таких модифицированных поверхностях тоже достигнуто более раннее начало кипения по сравнению с чистой медной поверхностью, что, по-видимому, объясняется высокой гидрофобностью и повышенной шероховатостью.



а) *б*)

Рис. 6.33. Плотный рельеф регулярных углеродных нанотрубок (*а*) и «легкий» рельеф хаотических углеродных нанотрубок на кремниевых подлоках (*б*)

В последнее время для модификации поверхностей кипения активно используются двумерные материалы, например, графен или гексагональный нитрид бора, а также гибридные материалы (графен+нитрид бора, графен+нитрид алюминия и т.п.). На рисунке 6.34 представлены снимки электронной микроскопии поверхностей с композитным покрытием графен-медь для концентраций графена (а) 10%, (б) 20% и (в) 30% по объему.

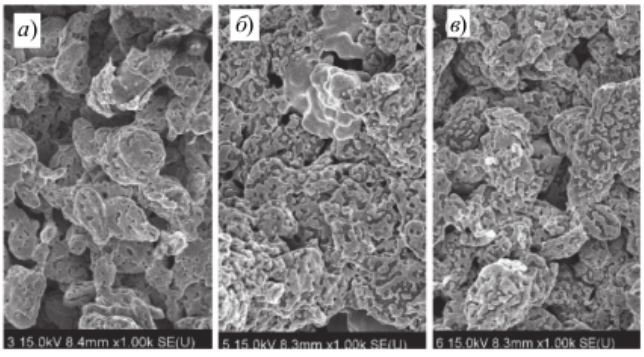


Рис. 6.34. СЭМ-изображения поверхностей с композитным покрытием графен-медь для концентраций графена (*а*) 10%, (*б*) 20% и (*в*) 30% по объему

Для подобных поверхностей получены обнадеживающие результаты по коэффициентам теплоотдачи при пузырьковом кипении в объеме и при вынужденном движении, а также высокие критические тепловые потоки.

Как отмечалось ранее, важное значение для величин коэффициента теплоотдачи и КТП имеет смачиваемость и контактные углы на поверхности вблизи

контактной линии раздела фаз. Это демонстрирует схема рис. 6.35, где видно, что рельеф поверхности управляет многими факторами динамики пузырей, осуществляя контроль как генерации пузырей, так и их перемещения.

Например, гидрофильные центры зародышеобразования, включенные в гидрофобные/супергидрофобные поверхности, могут вызывать селективное зародышеобразование (в частности, для содействия взвешенным и частично смачивающим капелькам); смешанная гидрофильно-супергидрофобная поверхность может использоваться для контроля зародышеобразования и задержки затопления во время конденсации прыгающих капель; впитывающая подложка с гидрофобным верхним слоем может использоваться для содействия образованию дискретных капель, которые сливаются капиллярным потоком на поверхности; скользкая пропитанная жидкостью пористая поверхность (*англ.* slippery liquid-infused porous surface, SLIPS) способствует подвижности капель меньших размеров, при этом смазочная жидкость не смешивается с конденсирующейся жидкостью, которая образует дискретные капли на поверхности смазочной жидкости из-за баланса поверхностных энергий.

Поверхности с градиентом смачиваемости, инициирующие движение капель из-за разности контактных углов смачивания, или с геометрическим градиентом поверхностной энергии могут вызывать движение капель даже при отсутствии других сил, таких как сила тяжести или движение пара.

Геометрия поверхности определяет градиенты энергии, минимизация энергии вызывает движение капли, например капли на выпуклой поверхности движутся к более плоской области (удаляются от вершины конуса), чтобы минимизировать соответствующую поверхностную энергию.

Зависимость динамики генерации пузырей и их рост и отрыв, в зависимости от режима смачивания (мода Венцеля или мода Касси – Бакстера), показан на рис. 6.36, где наблюдается движение контактной линии от зарождения до отрыва пузыря. Здесь видно, что сама динамика еще зависит от наличия эффекта пиннинга контактной линии – способности поверхности останавливать движение контактной линии, а затем за счет тепловых флуктуации снова ее сдвигать. Отметим, что этот эффект еще недостаточно изучен, особенно для мезо- и наномасштабов, и требует отдельных исследований.

Качественно влияние микро- и наноструктурированной модификации поверхности материалов на кривые кипения и конденсации показано на рис. 6.37: по сравнению с гладкими (немодифицированными) поверхностями, практически всегда наблюдается улучшение как коэффициента теплоотдачи при кипении, так и увеличение критического теплового потока.

На рисунках 6.38 и 6.39 представлены суммарные результаты для зависимостей тепловых потоков от перегрева стенки при кипении на различных модифицированных поверхностях материалов, дающие представления о широких возможностях управления процессами тепломассообмена при использовании функциональных энергетических поверхностей.

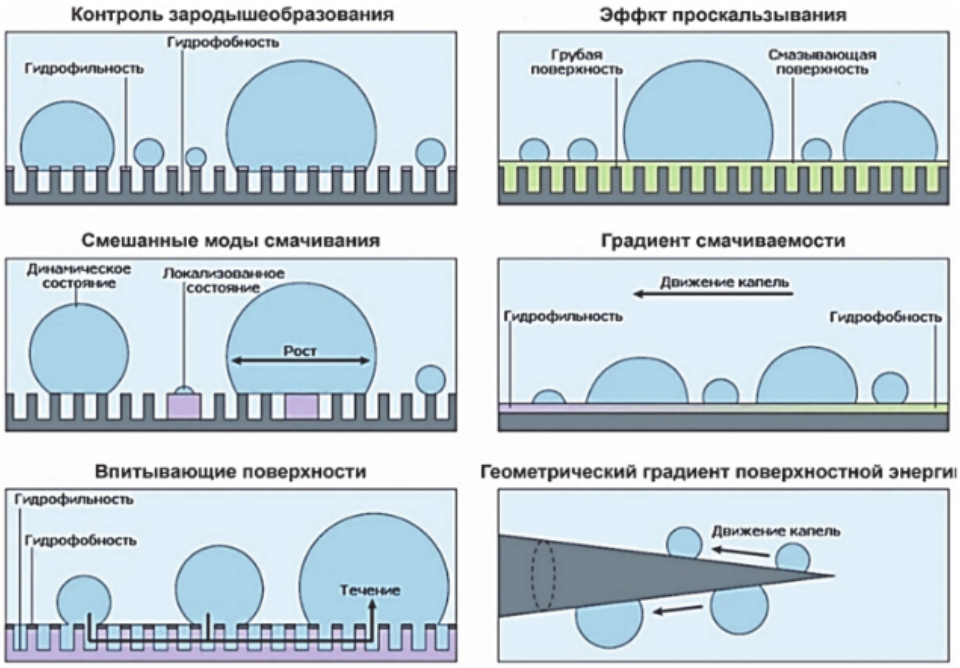


Рис. 6.35. Поверхности со смешанной смачиваемостью и другие методы улучшения теплопередачи при конденсации

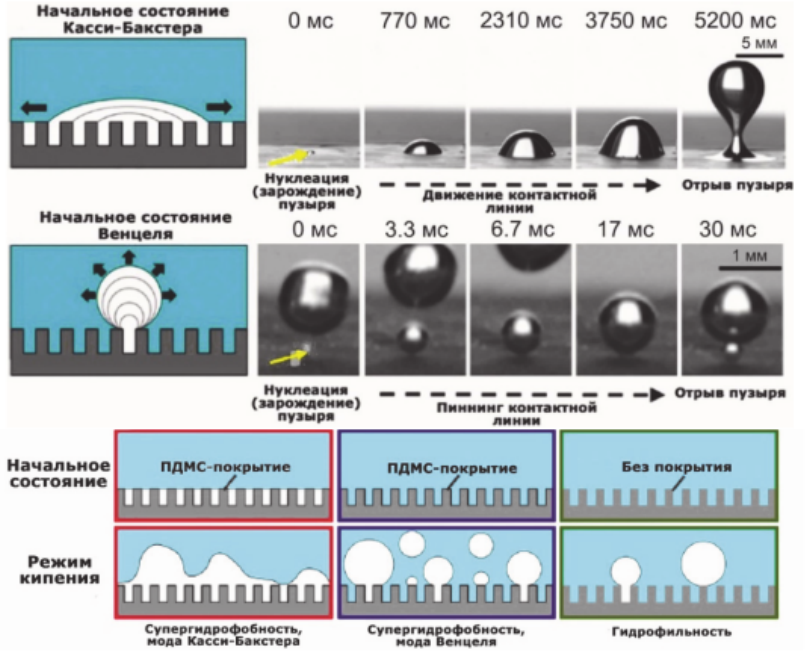


Рис. 6.36. Зависимость динамики генерации, роста и отрыва пузырей от режима смачивания на наноструктурированной супергидрофобной поверхности; связь между начальным состоянием смачивания и поведением кипения

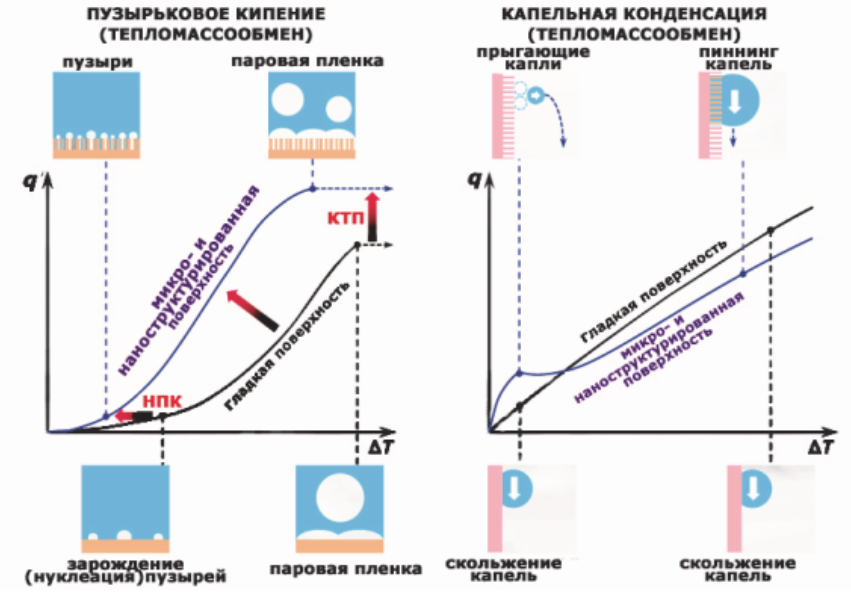


Рис. 6.37. Качественная картина влияния микро- и наноструктурной модификации поверхности материалов на вид кривых кипения и конденсации

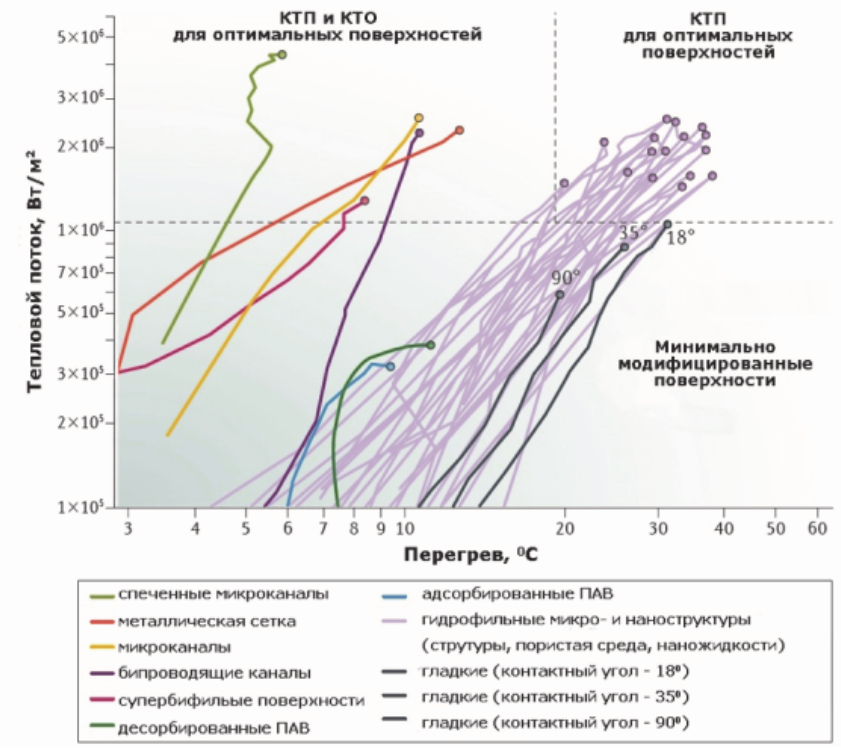


Рис. 6.38. Влияние модификации поверхностей энергетических материалов на процессы тепломассообмена при кипении

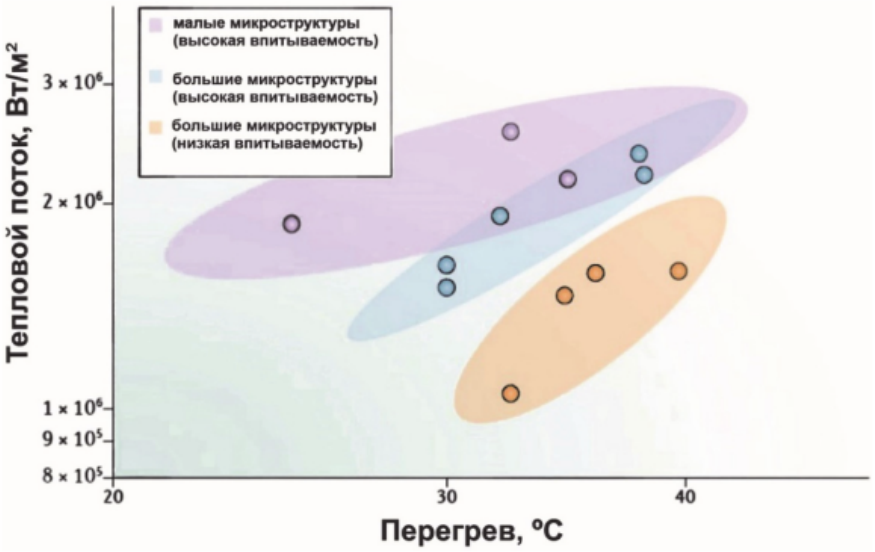


Рис. 6.39. Роль проницаемости различных микро- и наноструктурированных поверхностей энергетических материалов в процессах тепломассообмена при кипении

При кипении воды в большом объеме изменение краевого угла смачивания гладких поверхностей влияет на КТП и КТО. В зависимости от угла смачивания КТП для гладких поверхностей составляют примерно 0,6–1 МВт/м^2 при перегревах ~ 20–30°C и при атмосферном давлении. При уменьшении угла контакта для хорошо смачиваемых водой поверхностей энергетического оборудования увеличивается КТП, но снижается плотность зародышеобразования из-за увеличения энергии активации для фазового перехода. Увеличивая зародышеобразование и способствуя конвективному переносу тепла вокруг пузырьков, КТО улучшается (кривая кипения при более высоких плотностях зародышеобразования смещается влево, где тепловой поток выше для данного перегрева, как показано различие кривых кипения для углов контакта 18° и 90° на рис. 6.38. И, наоборот, КТП уменьшается с увеличением угла смачивания и плотности зародышеобразования. При сближении зародышеобразующих пузырьков вероятность коалесценции пузырьков и образования паровой пленки выше. Кроме того, продвигающаяся трехфазная контактная линия замедляется при более высоких контактных углах, предотвращая повторное смачивание паровой области под пузырьком, что может способствовать образованию паровой пленки. Поэтому для приложений с высоким КТП, использующих гладкие поверхности, желателен меньший угол контакта, характерный для металлических и окисленных поверхностей. Однако для приложений с низким тепловым потоком нужны гидрофобные поверхности для высокой плотности зародышеобразования, что достигается применением покрытий с низкой поверхностной энергией (таких как полимеры).

6.6. Конденсация на функциональных поверхностях энергетических материалов

6.6.1. Процессы конденсации и роль поверхности

Конденсация – это фазовый переход пара в конденсированное состояние, чаще – в состояние жидкости. Обычно различают объемную и поверхностную конденсацию, здесь речь пойдет только о последнем типе явления (конденсация на поверхности материалов). Конденсация пара – повсеместное явление, происходящее в природе и различных промышленных технологиях. Этот процесс наблюдается в повседневной жизни, например, в жаркий летний день, когда на холодном контейнере напитка скапливается вода, или во влажный день, когда образуется туман.

В промышленности конденсация пара является важным процессом в производстве электроэнергии, терморегулировании, опреснении воды и экологическом контроле. Например, тепловой КПД парового цикла, отвечающий за основную часть производства электроэнергии напрямую связан с конденсацией и величиной коэффициента теплопередачи. При этом при отоплении в системах вентиляции и кондиционирования воздуха (*англ.* heating, ventilation, and air conditioning, HVAC), на которые приходится ~ 20% от общего энергопотребления в развитых странах, накопление конденсата на тепловых компонентах может привести к снижению производительности и увеличению затрат. Кроме того, конденсат на стекле сильно влияет на пропускание света в теплицы, в результате чего потенциально снижается поступление солнечной энергии до 40%, особенно в зимнее время. Во всех этих промышленных системах пар конденсируется на поверхности, а не непосредственно в паровой фазе из-за снижения энергетического барьера для зарождения капель. При этом пар обычно образует тонкую жидкую пленку из-за высокой поверхностной энергии промышленных компонентов и материалов (т.е. чистых металлов и сплавов, например медь, алюминий, нержавеющая сталь и т.д.). Этот режим известен как пленочная конденсация (рис. 6.40), встречается довольно часто, но образование жидкой пленки нежелательно из-за большого сопротивления теплопередаче.

Между тем, если поверхность покрыта низкоэнергетическим несмачивающим «промоторным» материалом (т.е. длинными цепочечными жирными кислотами, воском, полимерным покрытием, самоорганизующимся монослоем), или если естественным образом адсорбирует углеводороды и примеси из окружающей среды (как в случае с золотом, серебром и хромом), пар образует дискретные жидкие капли (конденсат) размером от микрона до миллиметра. Этот процесс известен как капельная конденсация (рис. 6.41). Постепенное удаление этих конденсирующихся капель под действием силы тяжести на длине, масштаб которой сравним с капиллярной длиной (≈ 2,7 мм для воды), помогает освежить поверхность для повторного зарождения конденсата и позволяет в 5–7 раз повысить эффективность теплопередачи по сравнению с пленочной конденсацией.

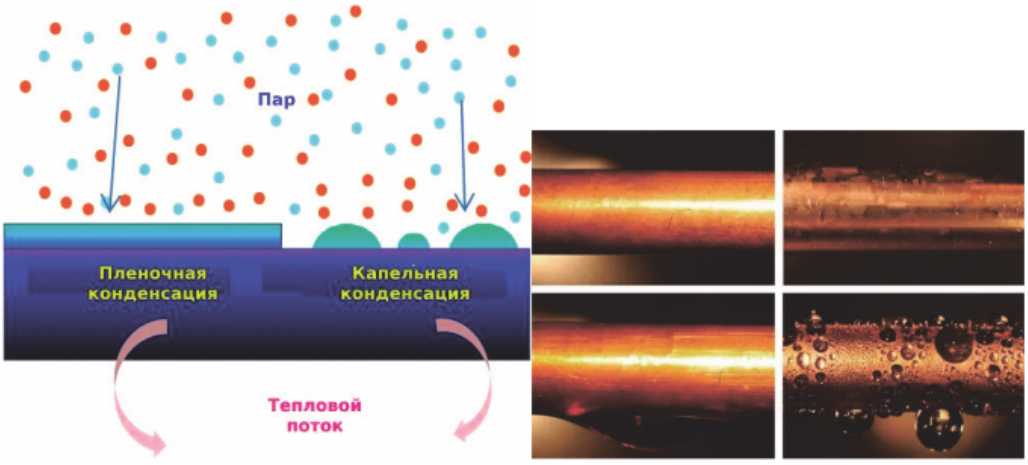


Рис. 6.40. Схема пленочной и капельной конденсации и фотографии процесса

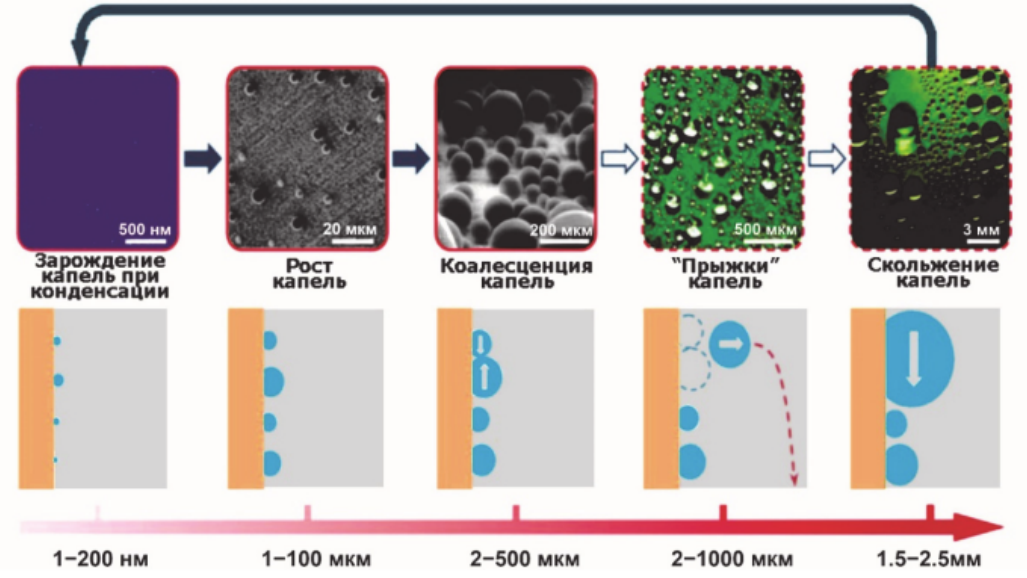


Рис. 6.41. Режимы конденсации на функциональных поверхностях материалов

С момента открытия восемь десятилетий назад капельная конденсация на обычных теплопередающих материалах стала темой, вызывающей значительный интерес, с акцентом на создание несмачивающих поверхностей материалов посредством промоторных покрытий для легкого удаления капель. Несмотря на то, что создание прочных покрытий остается сложной задачей, последние достижения в области наноматериалов и нанотехнологий позволили применить супергидрофобные поверхности, на которых образуются почти сферические капли воды с высокой подвижностью и минимальным прилипанием капель. Было доказано влияние структурирования поверхности на характеристики смачивания для улучшения

конденсации за счет уменьшения размеров капель ниже капиллярных размеров (≤ 3 мм для воды), что позволяет быстрее очищать поверхность для повторного зарождения.

Однако, когда мелкие капли воды (~10–100 мкм) сливаются на специально разработанных супергидрофобных поверхностях, может происходить выброс капель, вызванный коалесценцией, или их «прыжки» из-за высвобождения избыточной поверхностной энергии (рис. 6.42).

6.6.2. Конденсация на супергидрофобных мезо- и наноструктурированных поверхностях

Прыжки капельной конденсации открыли новые возможности для дальнейшего улучшения теплообмена за счет увеличения усредненной по времени плотности маленьких капель. При этом если плотность зародышеобразования слишком высока и расстояние между каплями уменьшается, отскока капель не происходит. В таких условиях образуются дискретные непрыгающие капли, которые прочно прилипают к поверхности и могут иметь худшие характеристики, чем капельная конденсация, что приводит к режиму затопления конденсатом. Разные поверхности, таким образом, конденсируют пар в различных четырех режимах: капельная конденсация, пленочная конденсация, прыжковый режим и затопление) – рис. 6.43. Естественно, в каждом из этих режимов – различная теплоотдача. Можно оценить количество скрытого тепла фазового перехода, удаляемого поверхностью при учете движущего потенциала. Этот движущий потенциал представлен либо разностью температур ΔT между паром $T_s(P_v)$ и поверхностью конденсации (T_w), $\Delta T=T_s(P_v)–T_w$, либо пересыщением S – отношением давления пара (P_v) к давлению насыщения P_s при температуре поверхности T_w, $S = P_v / P_s\ (T_w)$.

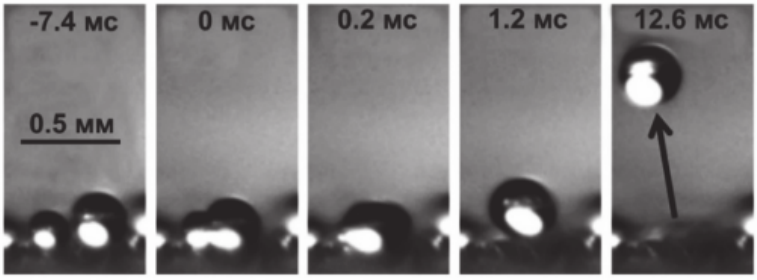


Рис. 6.42. Режим отскока капель при конденсации на структурированной поверхности конденсации

Чтобы охарактеризовать эффективность конденсации, можно построить зависимость перепада температур на стенке с конденсатом от теплового потока q;

на рис. 6.43 суммированы различные режимы (пленочная конденсация, капельная конденсация, прыжки и затопление), показывающие зависимость $q(\Delta T)$ для пара при атмосферном давлении.

Если конденсация пара смешивается с неконденсируемыми газами (НКГ), не претерпевающими фазового перехода во время процесса конденсации (например воздухом), НКГ может накапливаться вблизи поверхности, создавая дополнительное диффузионное сопротивление для молекул пара.

Высокая чувствительность передачи тепла конденсацией в небольших количествах (<10 ppm) воздуха в паре объясняет широкий диапазон возможностей для случая капельной конденсации с НКГ.

С развитием технологий супергидрофобных материалов, теплопередача при конденсации на их поверхности показала превышение самых высоких значений, ранее достигнутых на обычных поверхностях при капельной конденсации. Однако из-за сложных взаимодействий жидкость – поверхность роль конструкций для усиленной конденсации на супергидрофобных поверхностях оставалась непонятной до недавнего времени, когда удалось охарактеризовать процессы на поверхности жидкости при фазовом переходе.

Как уже отмечалось, капельная конденсация возникает на намачиваемой поверхности и обычно бывает в 10 раз эффективнее по сравнению с пленочной. Чтобы добиться эффективной капельной конденсации, конденсат необходимо быстро удалять с поверхности, так как он накапливается; в противном случае крупные капли будут препятствовать теплопередаче из-за плохой теплопроводности жидкого конденсата.

Гравитационное удаление является наиболее распространенным механизмом, но этот подход зависит от ориентации и воздействует только на капли диаметром, сравнимым с капиллярной длиной. Однако, как обнаружено для некоторых функциональных энергетических поверхностей, конденсат может автономно удаляться с супергидрофобных поверхностей без каких-либо внешних сил; при этом средний радиус капель при установившемся процессе конденсации составляет менее капиллярной длины. Спонтанное движение происходит за счет поверхностной энергии, выделяющейся при слиянии капель, и уникально тем, что капли «отпрыгивают» от поверхности.

По-видимому, подобные прыжковые движения лежат в основе многих явлений при движении капель на синтетических и природных супергидрофобных поверхностях. В частности, обнаружено, что супергидрофобная поверхность, состоящая из двухъярусной шероховатости с углеродными нанотрубками, нанесенными на кремний, и изготовленные на их основе микрокапиллярные структуры, покрытые гексадекантиолом ($CH_3(CH_2)_{15}SH$), показывают подобный эффект [145, 146, 150].

В качестве основы использовалась гладкая кремниевая подложка с нанесенным на поверхность гексадекантиолом. Для исследования эффектов конденсации такие горизонтально ориентированные, гидрофобные и супергидрофобные подложки

были охлаждены (рис. 6.44). На рис. 6.44,*а* представлена обычная капельная конденсация на гладкой гидрофобной поверхности, а на рис. 6.44,*б* – конденсация на супергидрофобной поверхности.

В отсутствие внешнего механизма удаления капель, последние продолжали расти на гидрофобной поверхности. Напротив, конденсат на супергидрофобной поверхности автономно удаляется за счет отскока капель, как показано на рис. 6.45, и видно по большой «сухой» области на 20-й минуте (рис. 6.44, *б*).

Здесь визуализация бокового обзора динамики капель конденсата показывает, что сначала идет динамическое объединение капель (процесс коалесценции); после этого капля диаметром ~ 270 мкм, перемещаясь, объединяется с другой каплей, после чего происходит отскок капли от поверхности.

Несмотря на медленный процесс коалесценции в момент $t = 0$, слившаяся капля отскакивает вверх в воздух с вертикальной скоростью 0,14 м/с. Такой механизм является новым и обеспечивает эффективный теплообмен при конденсации, поскольку не увеличивает тепловое сопротивление конденсации за счет низкой теплопроводности конденсированной фазы.

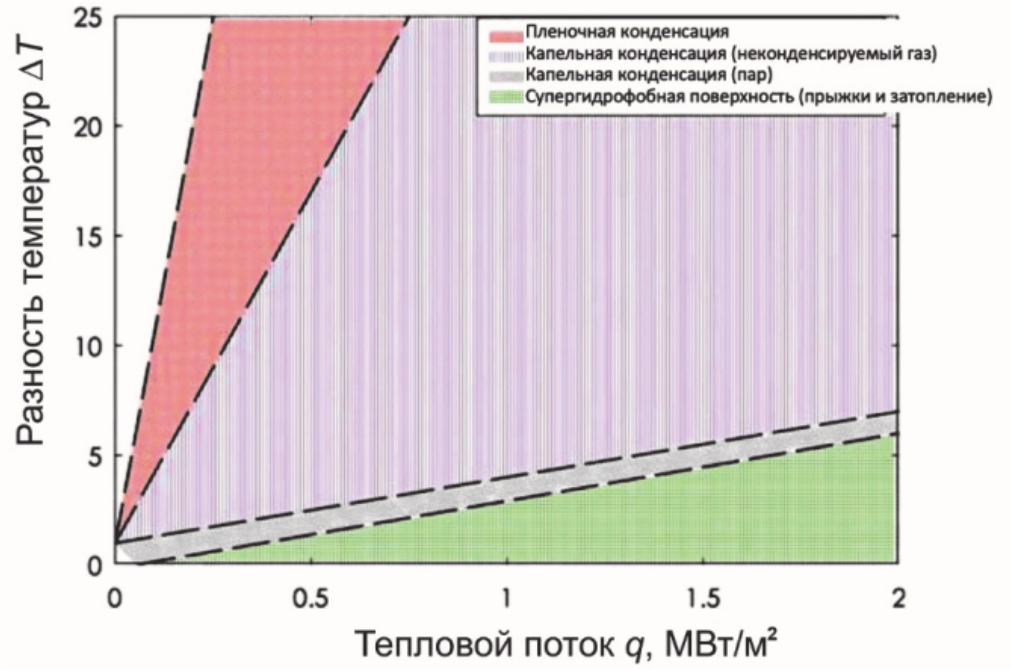


Рис. 6.43. Диаграмма режимов конденсации на различных поверхностях

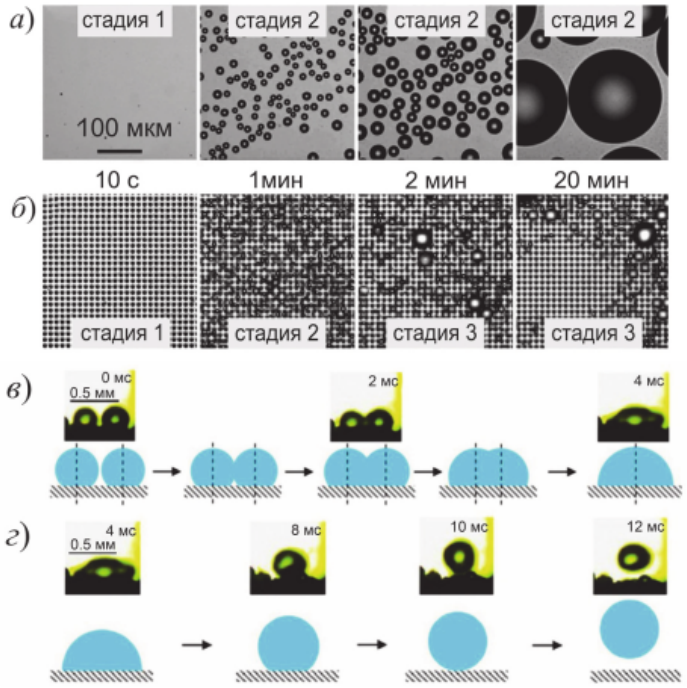


Рис. 6.44. Капельная конденсация на горизонтально ориентированной (*а*) гладкой гидрофобной поверхности и (*б*) на структурированной супергидрофобной поверхности (с видимыми микростолбиками).

Стадии 1–3 процесса конденсации характеризуют начальное зародышеобразование, неподвижную коалесценцию и подвижную коалесценцию (прыгающие капли), соответственно. (*в*) Процесс коалесценции двух капель: верхние фотографии – боковые изображения двух конденсированных капель диаметром 302 и 252 мкм во время слияния; нижние – схема процесса коалесценции. (*г*) Трансформация, вызванная коалесценцией, и прыжки слившихся капель: верхние фотографии – боковые изображения прыжков капель, вызванных коалесценцией; нижние – схемы прыжов капель, вызванных коалесценцией

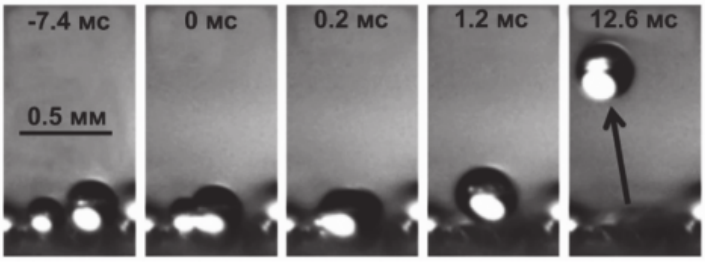


Рис. 6.45. Визуализация бокового обзора автономного удаления капель с помощью динамического объединения *(а)–(д)*;

капля справа диаметром ~270 мкм, мобильно перемещаясь, объединяется с другой каплей, после чего происходит отскок капли от поверхности. Несмотря на медленный процесс коалесценции в момент t=0, слившаяся капля отскакивает вверх в воздух с вертикальной скоростью 0,14 м/с. Горизонтальный импульс сохранялся

6.6.3. Физика конденсации на супергидрофобных поверхностях

6.6.3.1. Влияние контактных углов и смачивания

Явления смачивания играют базовую роль на всех этапах процесса конденсации на супергидрофобных и других мультмасштабных поверхностях материалов. Когда капля попадает на гладкую поверхность, она может либо смачивать поверхность, либо образовывать дискретные капли, в зависимости от поверхностной энергии. Согласно Юнгу (см.п. 6.2.1.1), равновесный контактный угол θ для капли диктуется балансом сил на линии трехфазного контакта: $\cos\theta = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl})/\sigma_{lv}$. В режимах Венцеля и Касси – Бакстера для смачивания на шероховатых и пористых поверхностях учитывается фактор шероховатости r. В моде Венцеля имеет место режим, когда жидкость смачивает всю шероховатую поверхность с контактным углом θ_w, который определяется по соотношению $\cos\theta_w = r\cos\theta$.

В моде Касси – Бакстера рассматривается случай, когда капля опирается в кончики шероховатостей и в этом случае контактный угол θ_c определяется из соотношения $\cos\theta_c = \varphi(\cos\theta + 1) - 1$, где φ – отношение площади твердого тела, контактирующего с каплей, к общей проектируемой площади. Соответственно, в случае гидрофобных поверхностей ($\theta > 90°$) шероховатость усиливает характеристики смачивания, так что поверхность становится супергидрофобной, где углы смачивания превышают 150°. Хотя капли Венцеля и Касси – Бакстера могут существовать на шероховатых поверхностях, мода Венцеля менее желательна из-за более высокой адгезии к поверхности по сравнению с низкой адгезией для моды Касси – Бакстера. По этой причине так важны супергидрофобные поверхности для ограничения прилипания капель и повышения водоотталкивающих свойств поверхности материала. Однако при конденсации зарождающиеся капли, проходя через паровую фазу, могут образовываться внутри шероховатостей, так что приведенные соотношения для контактных углов могут оказаться неподходящими. В этом случае на структурированных супергидрофобных поверхностях с хорошо контролируемой геометрией при конденсации пара образуются прилипшие капли Венцеля, которые отличаются от высокоподвижных капель Касси – Бакстера [157, 164].

Во время конденсации существуют три различные морфологии капель (рис. 6.46): *а*) и *г*) мода Венцеля (по фамилии Роберта Н. Венцеля – *W* от *англ.* Wenzel), где жидкость заполняет структуры под каплей; *б*) и *д*) частичное смачивание (*англ.* partially wetting, *PW*), где жидкость частично заполняет структуру под каплей, *в*) и *е*) взвешенные (от *англ.* suspended, *S*) капли – в моде Касси – Бастера, где структуру под каплей заполняет воздушный слой; при этом капли в режимах *S* и *PW* более подвижны по сравнению с каплями *W*. В связи с важностью минимизации прилипания капель морфологию возникающих капель необходимо правильно охарактеризовать и адаптировать микро-/наноструктурированные

поверхности с контролируемой шероховатостью (т.е. поверхностное структурирование для усиления теплоотдачи). Геометрия структуры и плотность зародышеобразования играют особую роль в морфологии образующихся капель (*W*, *PW* или *S*).

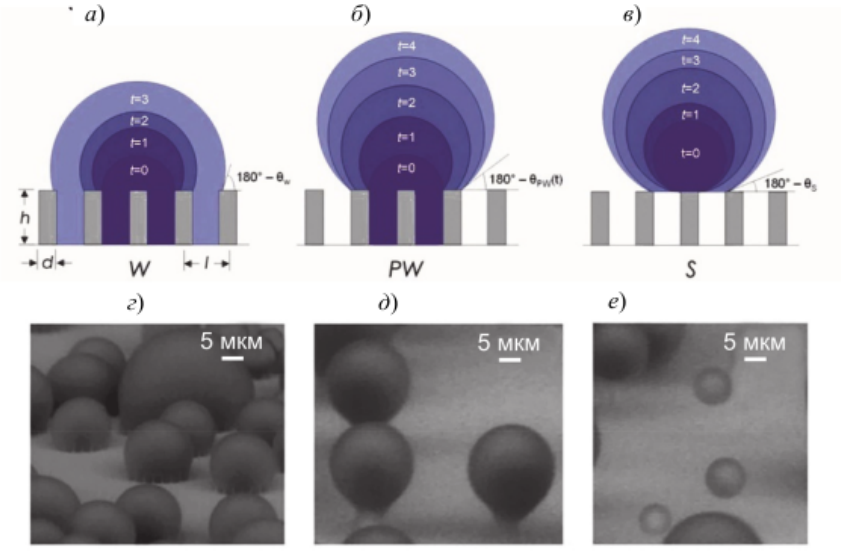


Рис. 6.46. Различные режимы смачивания при капельной конденсации на наноструктурированной поверхности

Существует зависимость от масштаба/длины структурирования поверхности (т.е. от микроструктуры или наноструктуры) и термодинамический анализ проводится для определения состояния с более низкой равновесной энергией (т.е. моды Касси – Бакстера против моды Венцеля) и для объяснения наблюдаемого поведения капель при конденсации.

Морфология изолированных капель, взаимодействующих с поверхностными структурами во время роста внутри элементарной ячейки шероховатости (в объеме между структурами), обусловлена прежде всего энергетическими барьерами, с которыми сталкивается капля, растущая внутри структурированной поверхности, и взаимодействием между каплями, определяемым плотностью зародышеобразования (т.е. средним расстоянием между центрами зародышеобразования $\langle L \rangle$ относительно масштаба структуры размером l. Вместе с тем капли *S* зарождающиеся на кончиках поверхностных структур, безусловно устойчивы, если предположить отсутствие капель-капельного взаимодействия и внешних сил, таких, например, как гравитация. Капли могут либо расти над структурой, образуя каплю *PW*, похожую на «воздушный шар» или двигаться вдоль поверхности по сторонам, в структуру, образующую сильно прилипшую каплю *W*. Хотя морфология капель определяется сложной динамикой взаимодействия жидкости со структурой поверхности, можно приблизительно предсказать состояние капли на такой

поверхности, сравнивая энергии неравновесных состояний Касси – Бакстера и Венцеля с безразмерным соотношением энергий:

$$E_* = \cos\theta_{a,C}/\cos\theta_{a,W} = -1/r\cos\theta_a, \qquad (6.27)$$

где $r = 1 + \pi dh/l^2$ – шероховатость поверхности, d – ширина/толщина структурной шероховатости, h – высота структуры, l – межцентровое расстояние между соседними структурами, θ_a – опережающий угол контакта на плоской поверхности. Из уравнения (6.27) следует что, когда $E_*>1$, преобладает морфология капель W, в то время как при $E_*< 1$, должны появляться капли *PW*. Помимо энергетического критерия, ядра капель должны быть в 2–5 раз больше расстояния между структурами, т.е. $\langle L\rangle/l > 2-5$. Если капли растут и подходят слишком близко друг к другу, например, когда $\langle L\rangle/l < 2-5$, слияния обходят энергетический барьер, связанный с ростом отдельных капель (уравнение 6.27), и затопляют поверхность, образуя нежелательные сильно прилипшие капли *W*. Соответственно, карта режимов смачивания, определяющая параметрическое пространство с экспериментально измеренными соотношениями $\langle L\rangle/l$ и рассчитанной E_*, характеризуют морфологию возникающих капель в широком спектре масштабов длины структур, геометрии и плотности центров зародышеобразования. Результаты показывают, что важным аспектом является определение местоположения и расстояния между центрами зародышеобразования для возможности формирования главным образом высокоподвижных капель *PW*.

6.6.3.2. Физико-химия поверхности для зарождения

Важно управлять нуклеацией, в первую очередь понимать влияние физико-химических свойств и неоднородности поверхности (гибридные гидрофобные/гидрофильные поверхности и т.п.), т.е. соотношение масштабов структур, чтобы одновременно увеличить скорость нуклеации (гидрофильные пятна) и добиться высокой подвижности капель (гидрофобные пятна). Помимо пространственного контроля зародышеобразования на супергидрофобных поверхностях, важна высокая адгезия капель.

Гидрофильные пятна на поверхности закрепляют каплю, что ведет к более медленному ее удалению с поверхности (рис. 6.35). Однако капли *S* с низкой адгезией получаются с использованием гибридных поверхностей, гарантируя, что соотношение высоты и толщины неоднородностей (т.е. со столбиками, имеющими гидрофильные вершины и гидрофобные долины) относительно велико (>2). Поэтому при правильном проектировании гибридные поверхности имеют потенциал для улучшения выделения капель для повышения конденсации при одновременном контроле плотности нуклеации. Создать расположение центров зародышеобразования в масштабах длин меньших структуры (<10 нм), чтобы задержать образование конденсата, можно на дефектах (т.е. пятнах неполного покрытия); существуют гидрофобные покрытия, которые имеют правильную геометрию и могут быть

использованы для определения образования высокомобильных капель *PW* и *S* типов. Гидрофобные покрытия с индивидуальными дефектами дают возможность контролировать морфологию капель при дальнейшем улучшении теплопередачи

6.6.3.3. Влияние морфологии капель на динамику роста капель

Хотя капли *PW* и *S* демонстрируют преимущества с точки зрения легкого удаления капель, в отличие от капель *W*, необходимо учитывать рост капли перед вылетом, чтобы определить желаемую морфологию для улучшения теплопередачи. В этом случае важен учет морфологии капель в зависимости от скорости роста, при этом в некоторых случаях структурирование поверхности может ухудшать теплопередачу. Установлено, что при использовании определенной геометрии поверхности можно получить темпы роста и индивидуальную теплоотдачу капель *PW* выше в 4–6 раз, чем у капель *S*. Эта разница происходит из-за того, что капли *S* подвешены выше композитного интерфейса воздух – твердое тело, где воздух существенно увеличивает термическое сопротивление росту капель. Соответственно, термическое сопротивление может уменьшиться при уменьшении высоты структуры за счет наномасштабов шероховатости.

6.6.3.4. Эффективность теплопередачи при конденсации на супергидрофобных поверхностях

Моделирование усиленных супергидрофобных поверхностей показало, что конденсационный теплообмен на супергидрофобных поверхностях эффективен и зависит от многих факторов, включая морфологию капель, геометрию структуры и динамику вылета. Чтобы получить рекомендации по проектированию улучшенной теплопередачи конденсации благодаря супергидрофобному структурированию поверхности, предложена общая методология расчета теплообмена между отдельными каплями, размером капель и их распределение, а также морфологии смачивания каплями поверхности. Возникающая морфология смачивания структур, прыжки *PW* и *S*, также режимы *PW* и *S* без прыжков или *W*, определяется путем связывания геометрии структуры с плотностью зародышеобразования и с локальными энергетическими барьерами для смачивания. Результаты модели показывают, что определенный диапазон геометрий (0,5–2 мкм) и плотности зародышеобразования позволяют образовывать индуцированные коалесценцией капель *PW*, которые прыгают, увеличивая общий поверхностный тепловой поток до 190% по сравнению с обычной плоской системой с капельной конденсацией гладкой поверхности.

Недавно предложены некоторые оксиды металлов для изготовления более масштабируемых супергидрофобных наноструктурированных поверхностей. Наноразмерный оксид может: 1) лучше удовлетворить требованиям большей шероховатости структуры поверхности, и этим повысить плотность зародышеобразования во избежание затопления, а также 2) уменьшить масштаб конструкции под каплей для минимизации ее термического сопротивления [157].

Например, разработаны масштабируемые функциональные структуры оксида меди (CuO) с наноструктурированной поверхностью. Медь – это типичный материал теплообменников, в котором используется химическое окисление и наноструктурирование на основе CuO обеспечивает самоограничивающийся рост морфологии шероховатости поверхности, приводящее к низкоразмерной эффективной оксидной структуре высотой $h \approx 1$ мкм и низким паразитным термосопротивлением. С промышленной точки зрения производство CuO-наноструктур несложно и применимо к произвольному формованию поверхностей, на которых наноструктуры образуются при низких температурах и не требуют высокотемпературного отжига или процессов сушки. На рисунке 6.47 представлены характеристики наноструктур CuO – изображения сканирующей электронной микроскопии полевой эмиссии (FESEM) 5-минутной поверхности CuO: (*а*) вид сверху, без силана, (*б*) вид сбоку, без силана (гидрофобизирующего агента), (*в*) большое увеличение наноструктуры CuO в форме лезвия ножа, без силана и (*г*) большое увеличение после осаждения силана. Из-за несовершенного формирования монослоя осаждение силана приводит к утолщению оксидных пластинок, но сохраняет общую морфологию наноструктуры. Острые ножевидные структуры CuO имеют характерную высоту $h \approx 1$ мкм, долю твердого вещества $\varphi \approx 0{,}023$ и коэффициент шероховатости $r \approx 10$.

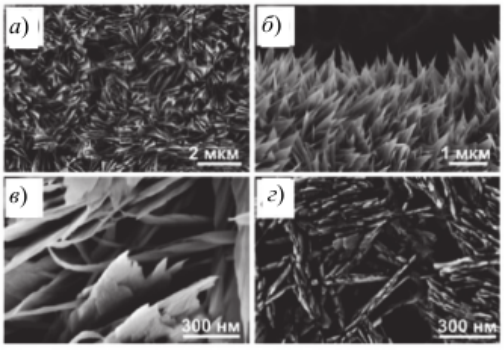


Рис. 6.47. Снимки СЭМ, характеризующие наноструктуры CuO

При попытке использовать оксид цинка (наноструктуры ZnO тоже имеют благоприятную морфологию) не удалось добиться прыжков капель из-за неполного покрытия гидрофобным материалом относительно крупных твердых фракций

$\varphi \approx 0{,}11$, что привело к увеличению прилипания капель к поверхности. В исследованиях, кроме наноструктур оксидов меди и цинка, для масштабируемых наноструктурированных супергидрофобных поверхностей используют алюминий и нержавеющую сталь, которые применяются как промышленные материалы теплообменников.

Динамика роста капель на наноструктурах CuO показана на рис. 6.48. Покадровые изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии исследования окружающей среды (ESEM), стационарной конденсации воды на поверхности CuO в течение 10 мин. Большая площадь обзора использовалась во избежание эффектов нагрева электронным лучом. Конденсирующиеся капли подверглись самопроизвольному перескоку с последующим обновлением поверхности. Светло-голубыми пунктирными линиями выделены участки поверхности с каплями непосредственно перед слиянием и последующим прыжком, а красными пунктирными линиями отмечены участки поверхности сразу после прыжка капли.

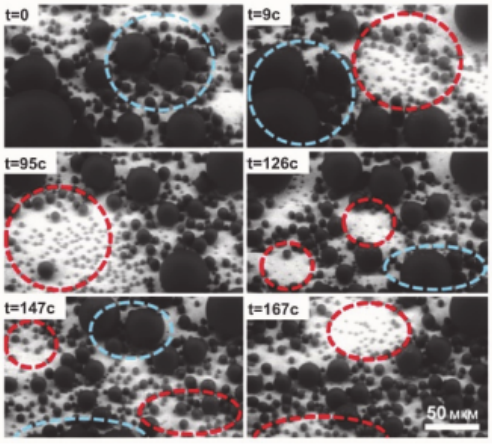


Рис. 6.48. Динамика роста капель при конденсации на наноструктурах CuO

Стандартные металлические поверхности страдают от ограниченной теплопередачи из-за накопления конденсата при пленочной конденсации. Для изменения процесса конденсации нужно предотвращать образование пленки конденсата и уменьшать размеры отрывающихся капель конденсата. Плотность и скорость зародышеобразования капель конденсата зависят от собственной смачиваемости поверхности: плотность зародышеобразования выше на гидрофильной поверхности по сравнению с гидрофобной поверхностью с более низкой поверхностной энергией. Радиус зародышеобразования капель конденсата находится в нанометровом масштабе и поэтому не зависит от структурирования поверхности. В ряде разработок по улучшению конденсации создаются покрытия–промоторы с низкой поверхностной энергией, чтобы обеспечить капельную конденсацию вместо пленочной конденсации. Покрытия с низкой поверхностной энергией обеспечивают

капельную конденсацию, предотвращая образование пленки конденсата из-за сниженной плотности зародышеобразования в сочетании с эффективным непрерывным сбросом капель. В результате капельная конденсация может обеспечить увеличение теплопередачи конденсации на порядок.

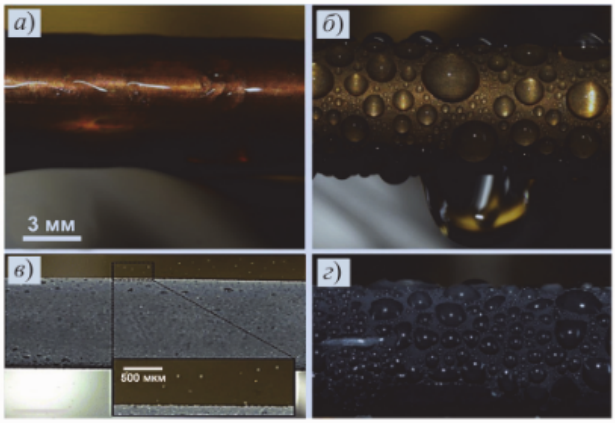


Рис. 6.49. Режимы и характеристики теплопередачи при конденсации

Для демонстрации уникальных режимов конденсации с использованием супергидрофобных поверхностей на основе наноструктур на рис. 6.49 представлены изображения (*а*) пленочной конденсации на гладкой гидрофильной медной трубке, (*б*) капельной конденсации на гладкой медной трубке с силановым покрытием и (*в*) супергидрофобной конденсации с прыгающими каплями на наноструктурной трубке CuO (на вставке – увеличенное изображение явления прыжков микрокапель, масштабная линейка – 500 мкм) и (*г*) конденсации на наноструктурированной трубке CuO. Теплопередача измерялась при капельной конденсации пара при давлении, близком к атмосферному ($\Delta T=T_s(P_v)-T_w$). Супергидрофобная область показывает ожидаемое улучшение теплопередачи за счет для увеличения подвижности капель; T_s – температура насыщения, P_v – давление пара, T_w – температура стенки (температура поверхности конденсации).

Также представляют интерес результаты по конденсации воды на поверхности, покрытой графеновыми нанокомпонентами [151, 159]. На рисунке 6.50 представлены фотографии чистой медной конденсаторной трубки (*а*) в вакууме и (*б*) в процессе пленочной конденсации деионизированного и дегазированного водяного пара в экспериментальной вакуумной камере. Фотографии конденсаторных медных трубок с графеновыми покрытиями также показаны в вакууме и в процессе капельной конденсации воды: (*в*, *г*) с графеновым покрытием LPCVD (low pressure CVD); (*д*, *е*) с графеновым покрытием APCVD (atmospheric pressure CVD).

Коэффициент теплопередачи конденсации для медных трубок с графеновым покрытием (~60 Вт/м^{2}К) оказался в 4 раза больше, чем измеренный для пленочной

конденсации на чистой меди (~15 Вт/м^{2}К), при этом КТО капельной конденсации уменьшается при низком переохлаждении. В дополнение к улучшенной теплопередаче конденсации за счет стимулирования капельной конденсации, графеновые покрытия также демонстрируют инертное химическое поведение и высокую механическую прочность, что приведет к повышению устойчивости к обычному износу во время конденсации и обеспечит надежную альтернативу современным покрытиям с капельной функционализацией. Для сравнения монослойное покрытие трихлорперфтороктил-силана (TFTS) CVD-методом было нанесено на чистый медный образец и вместе с образцами, покрытыми графеном, прошло испытание на стойкость.

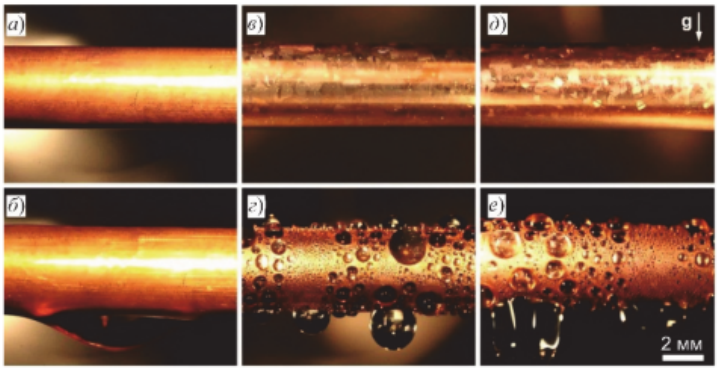


Рис. 6.50. Изображения режимов конденсации на поверхности медных и медь+графен поверхностях

Покадровые изображения непрерывной конденсации пара при температуре 100 °С на покрытиях LPCVD (*а*), APCVD (*б*) и TFTS (*в*) на поверхностях образцов меди высокой чистоты представлены на рис. 6.51. Образцы охлаждались до температуры поверхности 95±1°С и подвергались непрерывной подаче пара температурой 100°С. Первоначально капельная конденсация наблюдалась как на образцах с графеновым покрытием LPCVD и APCVD, так и на образце с покрытием TFTS (первый столбец рис. 6.51). Однако покрытие TFTS заметно деградировало в течение первых 30 минут тестирования, при этом наблюдалось уменьшение наступающих и отступающих контактных углов, и полностью перешло к пленочной конденсации в течение 12 часов (рис. 6.50,*в*), вероятно, из-за удаления окисляющегося покрытия. А все образцы с покрытием графена (LPCVD и APCVD) поддерживали капельную конденсацию в течение более 2 недель без признаков деградации, вплоть до прекращения экспериментов (рис. 6.51 *а, б*).

Кроме того, такие графеновые покрытия могут быть заменены на многослойный графен или слоистые графеновые композиты без радикального влияния на теплопередачу (поскольку добавленное тепловое сопротивление незначительно) и, таким образом, потенциально могут быть адаптированы для предотвращения окисления поверхности.

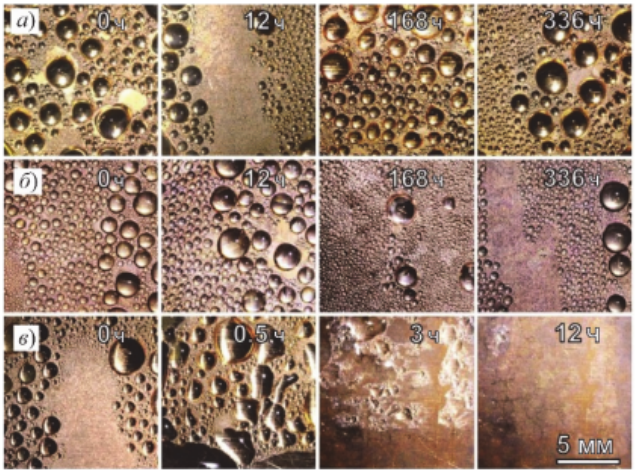


Рис. 6.51. Покадровые изображения непрерывной конденсации пара при температуре 100°С на покрытиях LPCVD (*а*), APCVD (*б*) и TFTS (*в*) на образцах меди высокой чистоты

Результаты, полученные на медь-графеновых поверхностях (рис. 6.52) доказали устойчивость процессов капельной конденсации и ее эффективность на наноструктурированных поверхностях в течение продолжительного времени эксплуатации, что означает принципиальную возможность использования двумерных материалов, таких как графен, для целей создания новых перспективных поверхностей конденсации. Дополнительно требуются серьезные исследования для создания инженерных поверхностей супергидрофобных наноструктурированных материалов с целью повышения теплопередачи, снижения термического сопротивления и обеспечения длительных ресурсов эксплуатации.

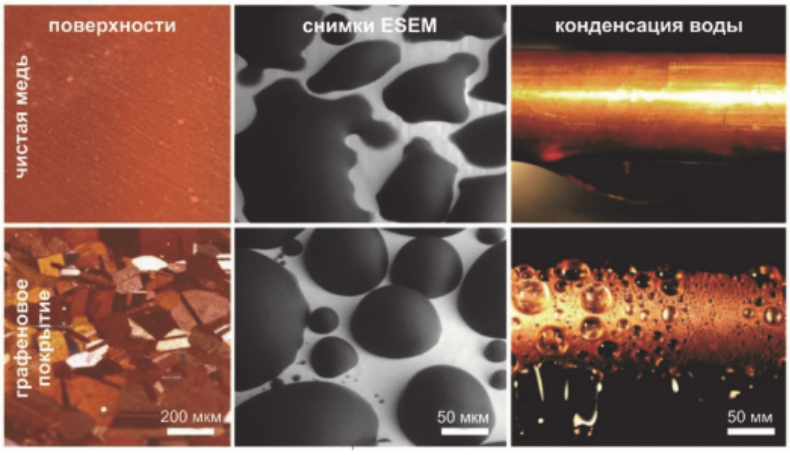


Рис. 6.52. Характерная картина капельной конденсации на медь-графеновых поверхностях

Выводы

На основании проведенного в настоящем разделе анализа можно сделать следующие важные выводы:

– использование перспективных функциональных энергетических поверхностей для целей управления и контроля смачиванием, испарением, кипением и конденсацией является новым направлением современной науки в области материаловедения и теплофизики;

– выбор материалов для эффективного испарения в широком диапазоне температур (от комнатных до температуры Лейденфроста и выше), включая функциональные поверхности с мультимасштабной геометрией и морфологией (от нано- до мезо-, микро- и макромасштабов) представляет собой важную научную и инженерную задачу;

– функциональные энергетические поверхности новых материалов являются важными инженерными решениями для серьезного улучшения процессов тепломассообмена, включая радикальное увеличение коэффициента теплоотдачи в области пузырькового кипения, значительный рост критического теплового потока (КТП) и управления параметрами в эффекте Лейденфроста при пленочном кипении и левитации капель;

– разработка и изучение новых функциональных супергидрофобных поверхностей для конденсации открывает широкие возможности контроля и управления за подобными процессами в области фазовых переходов, динамики контактных линий и межфазного теплообмена, позволяет значительно снизить термическое сопротивление для процесса конденсации.

ГЛАВА 7. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАКОПЛЕНИЯ ТЕПЛОВОЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Настоящая глава посвящена вопросам накопления тепловой и электрической энергии. Основное внимание уделено не технологиям накопления, а функциональным материалам, которые необходимо использовать для целей хранения.

7.1. ФЭМ для накопления электрической энергии (батареи, конденсаторы, суперконденсаторы)

В последние годы литий-ионные аккумуляторы привлекают все больше внимания как высоко востребованные электрохимические накопители энергии и постоянно совершенствуются для будущих электромобилей. Материалы литий-ионного аккумулятора (ЛИА, *англ.* Li-ion batteries, LIBs) в сочетании с углеродными электродами на основе конденсатора образуют новое гибридное устройство, называемое литий-ионным конденсатором (ЛИК, *англ.* Li-ion capacitor, LIC). Он включает в себя анодную литированную ступень с вставкой ионов лития (Li^+), проявляющую поведение батареи (фарадеевские реакции), и материал на основе углерода, проявляющий поведение электрического двухслойного конденсатора (*англ.* electric double layer capacitor, EDLC, или нефарадеевские реакции) [171, 173].

Преимуществами аккумуляторного поведения в гибридных суперконденсаторах хранения энергии являются высокая удельная весовая емкость, низкий саморазряд и стабильные зарядно-разрядные электрохимические свойства с широким диапазоном рабочих потенциалов (1,5–4,2 В). Два типа конфигураций в системе хранения энергии обеспечивают высокую плотность энергии за счет электрода аккумуляторного типа и высокую плотность мощности за счет механизмов адсорбции/десорбции суперконденсаторного типа, возникающих на границе раздела электрод/электролит. В симметричных устройствах на основе углерода для электрохимических литий-ионных конденсаторов предварительно литированный твердый углеродный материал (графит, неграфитирующийся углерод (hard carbon), слабоупорядоченный (аморфный) неграфитизированный углерод (soft carbon)) имеет потенциал, близкий к потенциалу лития и действует как отрицательный электрод (анод), а коммерческий графит – как положительный электрод (катод). Обычно композиты сплавов, содержащие кремний (Si), олово (Sn) и сурьму (Sb), используемые в качестве литированных отрицательных электродов, демонстрируют повышенную удельную емкость по сравнению с нелитированными чистыми электродами. В ЛИА в качестве активного материала анода используется графит, который имеет превосходные скоростные характеристики (благодаря малому внутреннему сопротивлению, быстрой кинетике электронов и транспорта ионов лития), но обеспечивает невысокую теоретическую емкость

372 мА·ч/г. Графитовый отрицательный электрод облегчает введение/извлечение ионов лития (Li^+) при обратимом снижении емкости и образовании границ раздела твердых электролитов (*англ.* solid electrolyte interfaces, SEIs).

Важнейшая задача состоит в поиске активных материалов для ЛИА, которые могут обеспечить высокую емкость и долгосрочную стабильность разрабатываемых устройств хранения электрической энергии для возможного применения в следующих поколениях гибридных электромобилей и других системах, где необходимо запасать электрическую энергию. Большое внимание сосредоточено на материалах, особенно высоко ёмких, обеспечивающих аноды на основе переходных металлов в качестве альтернативы графитовым анодам для батарей и гибридных конденсаторов аккумуляторного типа. Недавно сообщалось, что наиболее многообещающие анодные материалы, такие как Sb для стадии введения ионов лития (Li^+), обеспечивают теоретическую емкость 660 мА·ч/г (фаза сплава – Li_3Sb), а кремний (Si) – обеспечивают высокую теоретическую весовую емкость 4200 (мА·ч)/г (фаза сплава $Li_{4.4}Si$) [199].

Одной из ключевых трудностей или внутренних проблем, связанных с материалами на основе Si и Sb, являются огромные объемные изменения (200–400%) во время процессов зарядки/разрядки, что может способствовать измельчению активных материалов, разрушению твердоэлектролитной фазы, быстрому снижению емкости. Углеродные материалы считаются эффективной стратегией для преодоления вышеупомянутых недостатков, поскольку углерод выравнивает изменение объема, предотвращает воздействие электролита на активное вещество и повышает электропроводность всего электрода. За последние несколько лет исследователи продемонстрировали восстановление после огромных объемных изменений и структурных нарушений в создаваемых композитах с углеродными слоями с использованием графена, активированного угля (АУ), и УНТ. Композиции, изготовленные с анодами легирующего типа из чистого Sb, известны как литий-ионные электрохимические накопители энергии на основе сплавов. Когда больше ионов Li^+ вводится в «Sb» и «Si», восстановленный графен, присутствующий в композитной структуре, контролирует объемное расширение во время длительной циклической работы LIB и LIC. Кроме того, ионы лития заполняют пустоты между полыми микрочастицами оболочки Sb@C, обеспечивая высокую удельную емкость (634 мА·ч/г). Низкое объемное расширение благодаря наличию углеродного слоя позволяет предотвратить изменение структурного объема при внедрении литий-иона. Сообщается, что анод из бинарных композитов окси-карбида кремния-сурьмы (SiOC/Sb) в ЛИА обеспечивает высокую емкость в диапазоне 703–549 (мА·ч)/г при плотности тока 74,4–2232 мА/г. Кроме того, анодные материалы на основе литиевого сплава (Li_xM_x, где M_x – SiO_2 и Sb_2O_3) в сочетании с коммерческим графитом в композитной структуре представляют большой интерес при разработке гибрида суперконденсатора и литий-ионного аккумулятора – литий-ионного суперконденсатора

(ЛИСК, *англ.* Li-ion supercapacitor, LISC) для обеспечения высокой мощности и энергоемкости источника питания. LISC характеризуются быстрым окислительно-восстановительным поведением (псевдоемкостным), демонстрирующим природу EDLC. Гибридная система хранения энергии демонстрирует как аккумуляторное, так и конденсаторное поведение. Имеются сообщения об анодных материалах на основе Sb и Si в композитных структурах с коммерческими углеродными материалами, например, нанокомпозиты SnO_2@графит, нанокристаллы Nb_2O_5@углерод со структурой ядро-оболочка, предварительно литированные «μ-Si» и аналогичные углеродные нановолокна (*англ.* carbon nanofibers, CNF), армированные кремнеземом, инкапсулировали наночастицы Sb (SiO_2/Sb@CNFs) и т.д. С другой стороны, в гибридных суперконденсаторах аккумуляторного типа в качестве катодов используется коммерческий микро/мезопористый активированный уголь (АУ), обладающий высокой удельной поверхностью. LIC состоят из предварительно литированных сплавов/конверсионных анодов и катодов суперконденсаторов без предварительного литирования. Кроме того, гибридные суперконденсаторы LIC рассматривают металлические композиты с углеродными материалами в качестве анодов.

Как сказано выше, по различным механизмам накопления энергии суперконденсаторы можно разделить на псевдо-суперконденсаторы и электрические двухслойные суперконденсаторы (EDLC). Емкость псевдо-суперконденсаторов возникает в результате быстрых и обратимых интеркаляционных или окислительно-восстановительных реакций электроактивных веществ, таких как проводящие полимеры или оксиды/гидроксиды переходных металлов на поверхности электрода. Во многих превосходных обзорах кратко излагаются механизмы и материалы псевдо-суперконденсаторов. Накопление энергии в EDLC происходит за счет накопления зарядов на границе раздела электрод-электролит в результате электростатического взаимодействия, следовательно, емкость EDLC в основном зависит от доступной площади поверхности материала электрода. Поскольку в процессе заряда-разряда не участвует никакая химическая реакция, EDLC имеют более высокую плотность мощности и лучшую циклическую стабильность, но меньшую емкость, чем псевдо-суперконденсаторы.

Ниже будут обсуждаться самые перспективные – углеродные материалы нового поколения для использования в системах накопления и хранения электрической энергии. Однако сначала дадим краткий обзор, определения и основные характеристики систем накопления электрической энергии.

В настоящее время среди систем хранения энергии в виде электростатического заряда можно выделить:

– *физические* (электростатические) – обычные конденсаторы, представляющие собой два электрода, разделенных диэлектриком;

– *электрохимические* (электрохимические аккумуляторы энергии или батареи, связанные с электрохимическими реакциями окисления и восстановления электродов в присутствии электролита);

– *суперконденсаторы* (ультраконденсаторы или электрохимические конденсаторы с двойным электрическим слоем с идеально поляризуемыми электродами; гибридные конденсаторы асимметричного типа, сочетающие поляризуемый углеродный электрод и неполяризуемый/слабополяризуемый катод или анод; псевдоконденсаторы, на поверхности электродов которых при зарядке и разрядке протекают обратимые электрохимические процессы).

7.1.1. Обычные и электролитические конденсаторы

Электростатические конденсаторы являются простейшими системами хранения энергии на основе запаса энергии электрического заряда (рис. 7.1). В электростатических конденсаторах энергия хранится в форме разделенного электрического заряда – чем больше область для хранения заряда, чем ближе разделенные заряды, тем больше емкость: $c = \varepsilon_0 \varepsilon A/d$, где $\varepsilon_0, \varepsilon$ –диэлектрические проницаемости вакуума и зазора, разделяющего заряды, A – площадь поверхности накопления заряда, d – расстояние между электродами. При этом запасаемая энергия имеет вид $E = cV^2/2$ (где V – напряжение/разность потенциалов на обкладках электродов). Максимальная мощность, запасаемая конденсатором есть $P_{max} = V^2/R_i$ (здесь R_i – внутреннее сопротивление конденсатора). Обычно в традиционных электростатических конденсаторах электроды выполнены из металла с высокой электропроводностью. Для достижения наивысшей емкости поверхность электродов делают максимально большой, например за счет ее текстурирования. Электроды с зарядами разделены диэлектриком, обычно пластиком, бумагой или керамикой. При этом эти диэлектрические прокладки должны быть как можно более тонкими.

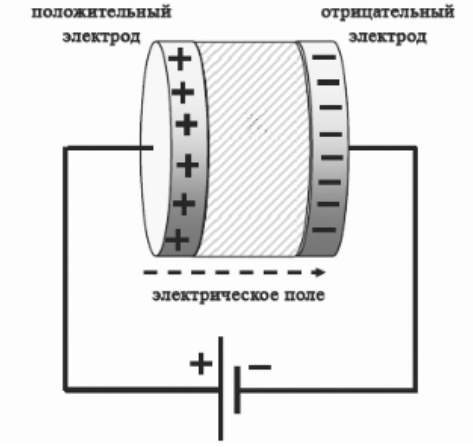


Рис. 7.1. Схема электростатического конденсатора

В обычном конденсаторе заряд концентрируется на поверхностях обкладок, а энергия электрического поля – в объеме межэлектродного диэлектрика.

7.1.2. Электрохимические суперконденсаторы

Электрохимические конденсаторы (ЭХК) или электрохимические ячейки (ЭХЯ) иногда в литературе называют суперконденсаторами или ультраконденсаторами (или конденсаторами с двойным электрическим слоем), представляют собой устройства для накопления энергии в виде хранения электрического заряда в двойном электрическом слое (ДЭС) на интерфейсе между углеродным электродом и электролитом (рис. 7.2). Поскольку нанопористый углеродный электрод имеет высокоразвитую внутреннюю поверхность и наномасштабную толщину двойного слоя, рассматриваемые конденсаторы имеют высокие удельные и объемные емкости, на несколько порядков превосходящие величины электролитических и электростатических конденсаторов. Вместе с тем такие конденсаторы имеют при высокой плотности мощности низкую плотность энергии по сравнению с батареями.

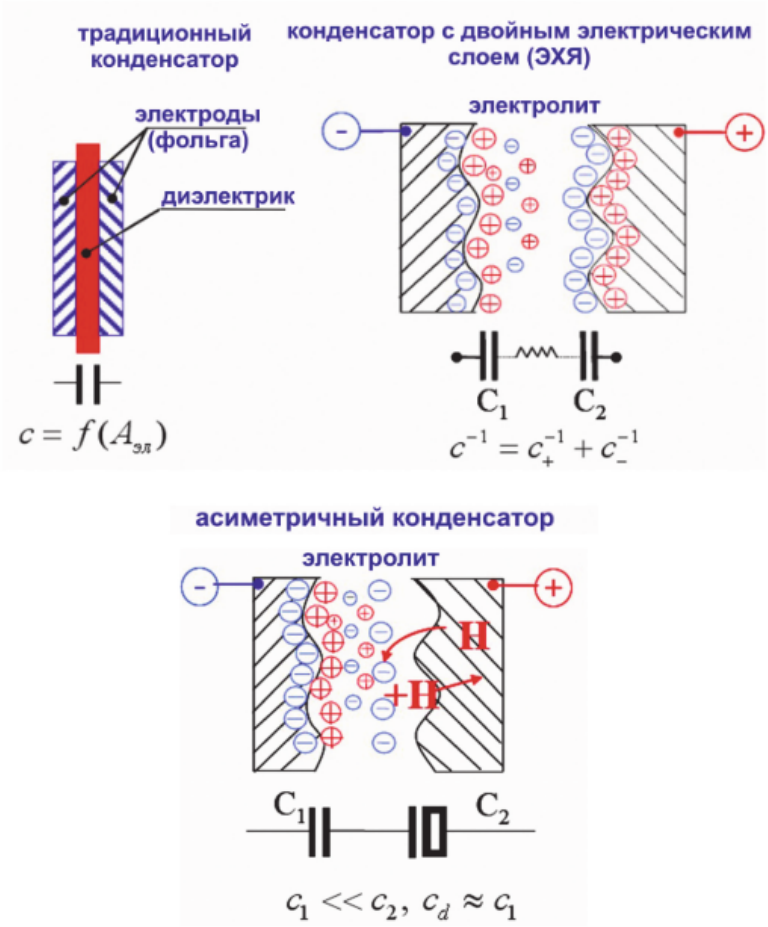


Рис. 7.2. Виды конденсаторов в состоянии зарядки

А. Основные принципы работы

Конденсаторы с общей физической точки зрения как представители систем хранения энергии – это устройства, в которых отрицательный и положительный заряды хранятся на противоположных сторонах изоляционного материала. Если две эти стороны соединить проводником, то по нему потечет ток. Конденсатор возвращается к своему заряженному состоянию при приложении на электроды разности потенциалов. Поскольку в таких конденсаторах нет ни химических реакций, ни фазовых превращений, наблюдается практически неограниченная цикличность процессов зарядки-разрядки. Суммарную емкость ЭХЯ можно записать в виде $c^{-1} = c_+^{-1} + c_-^{-1}$, где c_i – емкости в каждой из половинок ЭХЯ. При этом емкость двойного слоя каждого электрода можно представить соотношением $c_d = \varepsilon\varepsilon_0 A/\delta$, где ε – диэлектрическая постоянная электрического слоя, $\varepsilon_0 = 8{,}9\cdot10^{-12}$ Ф/м – постоянная, δ, A – толщина двойного слоя и площадь поверхности электрода, соответственно. Запасаемая энергия (E) и максимальная пиковая мощность ЭХЯ (P) даются соотношениями вида $E=cV^2/2$, $P= V^2/4R$, где V – номинальное напряжение, В, R – эквивалентное сопротивление, Ом.

В суперконденсаторах (СК) в качестве электрода используют высокопористый, например углеродный, материал для достижения удельной площади поверхности до 2000 м^2/г. Это существенно выше, чем можно достичь на плоских или текстурированных электродах. При этом расстояние разделения заряда определяется размером ионов в электролите и составляет менее 1 нм, что намного меньше, чем в обычных диэлектрических материалах. Таким образом, комбинация высокой удельной поверхности и чрезвычайно малого расстояния разделения зарядов определяет огромную емкость суперконденсаторов по сравнению с традиционными.

В ЭХК реализована давняя идея Г. Гельмгольца (1879 г.) – формирование с двух сторон границы раздела металл/жидкий электролит при подаче напряжения слоев с избыточными носителями различной полярности. Образование двух разнополярных слоев обусловлено тем, что перенос зарядов через межфазную границу раздела в интервале потенциалов электродов с точки зрения термодинамики невозможен или кинетически затруднен. Таким образом, заряженные слои образуют «обкладки» конденсатора, а граница раздела металл/электролит толщиной в несколько нанометров или даже долей нанометра служит его диэлектриком. Отсюда и название двухслойного конденсатора (*англ.* electrochemical double-layer capacitor, EDLC).

При построении двухслойного СК в водный или органический электролит с высокой концентрацией подвижных ионов между электродами помещают проницаемый ионами сепаратор (разделитель). При подаче постоянного напряжения на

электроды такой структуры на границах раздела электролит/электрод формируются заряженные области различной полярности, разделенные границей раздела, т.е. двойной электрический слой (ДЭС).

На одном электроде этот слой формируется его отрицательно заряженной поверхностью и притянутыми к ней катионами электролита, на другом – положительно заряженной поверхностью и притянутыми к ней анионами. Оба ДЭС соединены последовательно через разделитель и электролит и концентрируют заряд, напряжение и энергию (рис. 7.2). Высокое значение емкости СК, которое на два-три порядка превосходит значение емкости традиционных электролитических конденсаторов, достигнуто за счет применения одного (или обоих) электрода из высокопористого материала и благодаря малой толщине диэлектрика (граница раздела двойного слоя).

Электролиты

Используемые в СК электролиты должны иметь высокую концентрацию подвижных ионов, низкое сопротивление, низкую концентрацию электрически активных примесей, быть химически стабильными. По структуре представляют собой сложные системы, состоящие из ионов, окруженных молекулами растворителя, недиссоциированных молекул растворенного вещества, ионных пар и более крупных агрегатов. Ионы в электролитах являются отдельными кинетическими единицами, участвующими в химических реакциях и электрохимических процессах в растворе.

Свойства электролитов определяются характером ион-ионных и ион-молекулярных взаимодействий, изменением свойств и структуры растворителя под влиянием растворенных частиц электролитов. Благодаря интенсивному взаимодействию ионов с молекулами растворителя в полярных растворителях образуются сольватные структуры.

При этом роль сольватации возрастает с увеличением валентности ионов и уменьшением их кристаллографических размеров. Основные требования, которым должны удовлетворять электролиты для СК с большой удельной мощностью и запасаемой энергией – это высокое значение напряжения разложения (широкое окно рабочего напряжения), высокая электрохимическая стабильность в области температур от −25 до +70°С, высокая концентрация ионов и небольшой радиус сольватированных ионов, низкое удельное сопротивление (высокая проводимость), низкая вязкость и токсичность, невысокая стоимость, а также стойкость к локальным перегревам при разрядке большими токами.

Они могут быть жидкостными, на основе водных (например, 30%-ный водный раствор КОН или 38%-ный водный раствор H_2SO_4) и органических растворителей (ацетонитрил, пропиленкарбонат). Но рабочее напряжение СК с такими

электролитами невелико, поскольку с ростом напряжения разложение воды активизируется, значит накапливаемая конденсатором энергия уменьшается. Значительно лучшие результаты получают при использовании безводных электролитов, так называемых суперионных проводников (например, $RbAg_4I_5$) с рекордно высоким уровнем ион-транспортных характеристик, полимерных твердых электролитов (например, получаемых смешением оксида полиэтилена с такими солями, как $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$) или электролитов на основе биологических веществ. Применение твёрдых электролитов обеспечивает ряд преимуществ, таких как широкий диапазон рабочих температур до 400°C, высокая электрохимическая стабильность до напряжения 3,5 В и низкая токсичность благодаря нелетучим материалам и неорганическим компонентам, дает возможность создания тонкоплёночных СК с использованием микроэлектронных технологий.

Электроды

Электроды СК выполняются из пористых материалов, внутренняя удельная площадь поверхности которых достигает 1000–3000 $м^2/г$. Важен размер пор материала электродов: при больших размерах уменьшается площадь активной поверхности, при малых – в поры не попадают относительно большие носители заряда (ионы электролита), которые к тому же часто окружены молекулами растворителя. В качестве материала электродов СК пока наиболее распространен дешевый и широкодоступный активированный древесный уголь (*англ.* activated charcoal) – порошок, состоящий из чрезвычайно малых и «неровных» частиц. Однако сейчас активно изучается возможность применения новых пористых материалов для электродов.

К ним относятся графен, проводящие полимеры, такие как полипиррол $(C_4H_5N)_n$, углеродный аэрогель (*англ.* carbon aerogel), карбидный углерод, углеродные нанотрубки или даже импрегнированная нанотрубками бумага. Электрохимическая производительность СК может быть достигнута путем введения псевдоемкостных эффектов в гибридные композиционные электродные системы, сочетающие в себе наноструктурные формы углерода с псевдоемкостными материалами, такими как, оксиды переходных металлов и проводящие полимеры. Формирование гибридных структур с высокой проводимостью является широко используемым методом улучшения производительности устройства оксидно-металлических электродов с плохой проводимостью, ограничивающей емкость, количество циклов заряда и производительность СК.

Для практического применения и оценки эффективности СК и их потенциала основными параметрами являются: плотность энергии (Вт·ч/кг или Вт·ч/л), энергия, запасенная на единицу веса/объема (Вт·ч/кг или Вт·ч/л), плотность мощности (Вт/кг или Вт/л), номинальная емкость (Ф), номинальное напряжение (В), эквивалентное последовательное сопротивление (Ом), жизненный цикл, а также стоимость и экологическая безопасность.

Б. Типы суперконденсаторов

Суперконденсаторы, несмотря на их большое разнообразие, можно разделить на два основных типа (рис. 7.2):

• СК с поляризуемыми электродами (симметричные СК); в них оба электрода (положительный и отрицательный) сделаны из одного и того же материала (Au, C, Pt). Электролитом служит 30%-ный водный раствор KOH или 38%-ный водный раствор H_2SO_4. Возможно применение органического электролита. В рабочем интервале напряжений электрохимические реакции на электродах конденсатора не протекают, поэтому по значениям энергии, мощности, температурному диапазону и числу циклов заряд/разряд они ближе всего к оксидно-электролитическим конденсаторам;

• СК с поляризуемым электродом и неполяризуемым/слабо-поляризуемым вторым электродом (асимметричные СК). Один электрод СК, выполняемый, как правило, из металлокерамики, поддерживает высокую скорость заряда/разряда, второй – из углеродного материала с высокой удельной площадью поверхности – обеспечивает высокую емкость. Емкость асимметричных СК в два раза больше, чем у симметричных. Электрохимические реакции накладывают диффузионные и кинетические ограничения на скорость зарядки/разрядки и по характеристикам асимметричные СК ближе к аккумуляторам, чем к симметричным СК. В гибридном СК электрод, на котором протекает фарадеевский процесс, обеспечивает высокую плотность энергии, а электрод с ДЭС обеспечивает высокую допустимую мощность в системе. Гибридные СК имеют высокую емкость и большую плотность энергии по сравнению с другими типами СК, но их существенным недостатком является ограниченное количество циклов заряда/разряда из-за фарадеевских электродов (с учетом сбалансированного потенциала положительного и отрицательного электродов).

На рисунке 7.3 представлена диаграмма зависимости удельной мощности конденсаторов от запасенной удельной энергии для различных современных конденсаторов и топливных ячеек. Топливные элементы и батареи часто относятся к высокоэнергетическим системам, в то время как СК и обычные алюминиевые электролитические конденсаторы считаются системами высокой мощности. В сравнении с традиционными конденсаторами, СК имеют емкость выше на несколько порядков, а также превосходят большинство типов батарей по удельной мощности, но уступают им по величине удельной запасаемой энергии.

Широкие возможности выбора электролита и материала электродов позволяют разрабатывать СК, в которых возможно уникальное сочетание высоких удельных значений энергии и мощности.

Основные сравнительные характеристики конденсаторов, СК и батарей представлены в табл. 7.1.

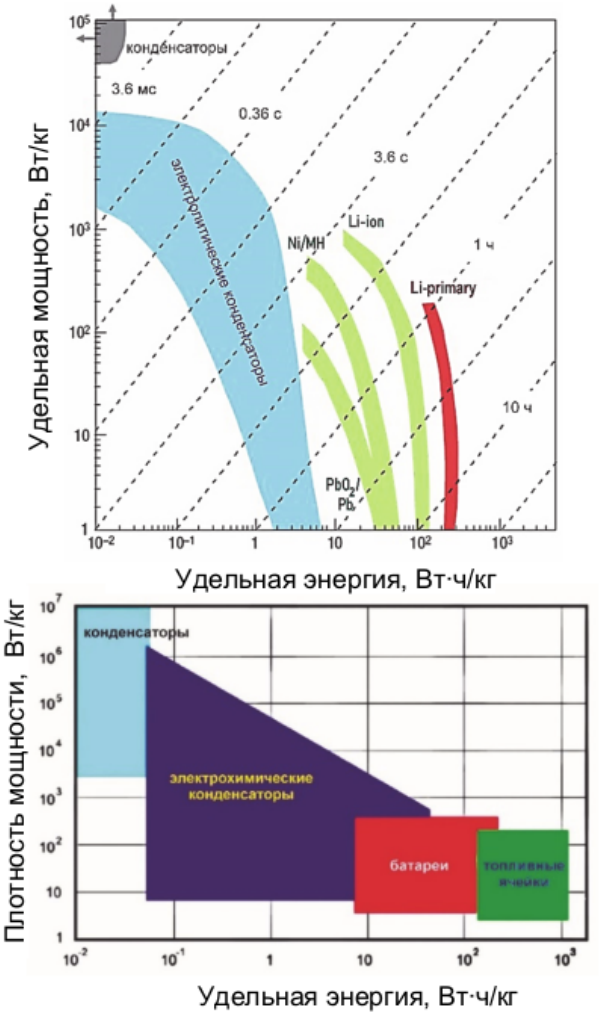


Рис. 7.3. Зависимость удельной мощности конденсаторов и плотности мощности конденсаторов, СК, батарей и топливных элементов от запасенной удельной энергии

Таблица 7.1

Сравнение параметров традиционных конденсаторов, суперконденсаторов и батарей

Параметры	Традиционные конденсаторы	Суперконденсаторы	Батареи
Время разряда	10^{-3}–10^{-6} с	0,3–30 с	0,3–3 ч
Время заряда	10^{-3}–10^{-6} с	0,3–30 с	1–5 ч
Плотность энергии, Вт/кг	<0.1	1–10	10–100
Удельная мощность, Вт/кг	>10000	≈ 1000	50–200
Эффективность заряда/разряда	≈ 1	0,85–0,98	0,7–0,85
Количество циклов заряда	>500000	>1000000	до 2000

Г. Достоинства и недостатки суперконденсаторов

Отметим следующие *достоинства* суперконденсаторов:

- зависимость напряжения элемента от области применения, а не от его химического состава;
- высокая накапливаемая мощность;
- высокая плотность мощности;
- простой метод заряда, не требующий применения специальных схем регистрации процесса зарядки и напряжения;
- быстрый заряд/разряд без опасности перезарядки и способность выдержать более 500 тыс. циклов заряда/разряда при 100%-й глубине разряда;
- малое полное сопротивление;
- отсутствие каких-либо химических реакций, т.е. экологическая безопасность;
- срок службы 10–12 лет.

Основные *недостатки* СК:

- невозможно использовать полную энергию СК из-за линейности напряжения разряда;
- примерно в 5–10 раз меньшая плотность энергии, чем плотность энергии электрохимических аккумуляторов;
- обратная зависимость емкости СК от напряжения, в результате чего для получения высокого напряжения при заданном значении емкости необходимо последовательно включать несколько конденсаторов;
- чрезвычайно высокая скорость разряда;
- необходимость применения сложных электронных схем управления и переключения СК.

Большой интерес к суперконденсаторам обусловлен возможностью создания на их основе гибких источников питания большой мощности и замены ими батарей. Но при этом нельзя упускать из рассмотрения следующие важные различия между этими двумя устройствами:

- батареи накапливают энергию, измеряемую в киловатт-часах, тогда как конденсаторы концентрируют мощность, измеряемую в ваттах;
- работа батареи зависит от относительно длительно протекающих химических реакций; батареи заряжаются достаточно долго, и время их заряда зависит от тока; скорость зарядки СК в основном зависит от внешнего включенного последовательно с ним сопротивления;
- батареи обеспечивают подачу постоянного напряжения в течение довольно продолжительного времени, тогда как конденсаторы разряжаются очень быстро, и их напряжение резко уменьшается;
- число циклов заряда/разряда батарей невелико (200–1000) и зависит от глубины разряда; СК допускают до сотен тысяч циклов заряда/разряда;
- размеры и масса батарей, особенно большой мощности, велики, тогда как габариты и масса СК аналогичной мощности заметно меньше.

7.1.3. Электрохимические конденсаторы на основе нанотехнологий

Развитие ЭХК на базе наноматериалов и нанотехнологий связано с размерными и другими эффектами при их использовании. В частности, применение в составе электродов нанотрубок, нановолокон или нанопроволок может обеспечить значительное улучшение основных параметров конденсаторов. Возможности получения огромной площади поверхности, высокой электропроводности, регулярности внутренней структуры и структурной прочности позволяют увеличить плотности энергии и мощности в таких системах хранения, улучшить перенос энергии через устройства (кинетика зарядки-разрядки и т.п.). С другой стороны, возможность существенно изменить размерные параметры конденсатора приведет к использованию этих систем в более широком диапазоне приложений.

Батареи на основе ЭХК обычно состоят из отрицательного электрода (анода) и положительного электрода (катода), разделенных электролитом (рис. 7.4). При этом электрохимические реакции переноса заряда происходят на интерфейсе между электродом и электролитом, где идет преобразование химической энергии в электрическую. Поскольку этот процесс обратимый, батарея может быть перезаряжена за счет электрической энергии внешнего источника.

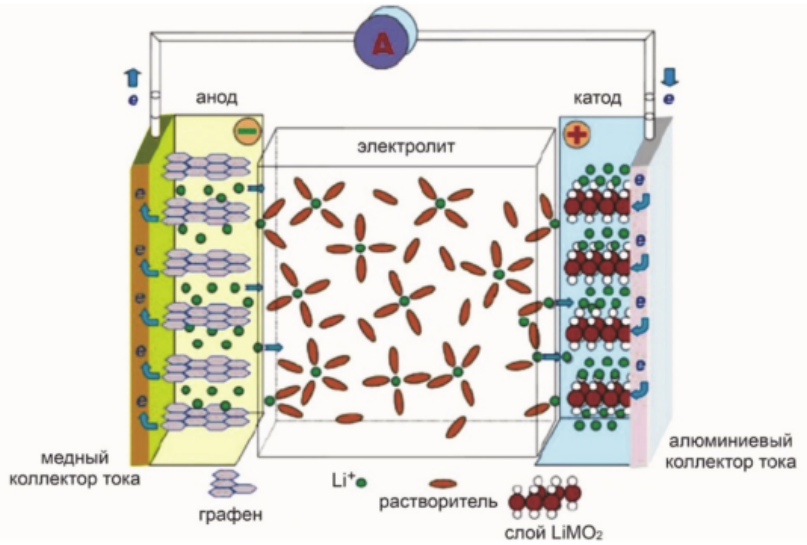
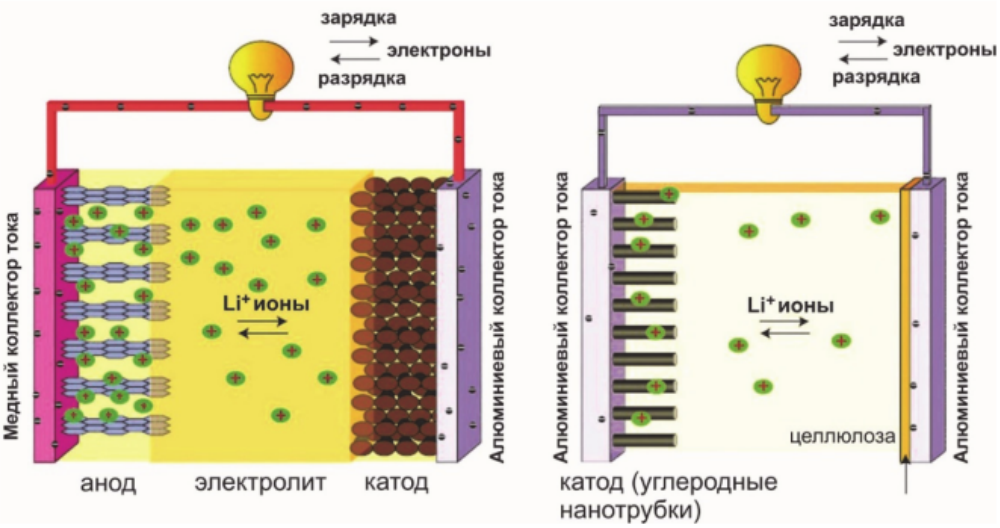


Рис. 7.4. Схема электрохимического конденсатора с двойным электрическим слоем и графеновым анодом. Процесс разряда

Одна из самых успешных на сегодня конструкций – литий-ионные батареи (их производится ~ 9,5 млрд штук в год). Успех таких устройств связан с продолжительностью циклов зарядки–разрядки, а также высокой плотностью запасаемой энергии. Вместе с тем у подобных батарей имеются и недостатки: высокая цена, сравнительно низкая выводимая мощность, а также склонность к возгоранию при определенных условиях.

Продвижение нанотехнологий в области систем хранения электрической энергии связано с необходимостью использовать совершенно новые физико-химические свойства применяемых материалов, имеющих, как правило, заметные особенности на наномасштабах. Ниже приведены примеры вариантов решений с использованием нанокомпонентов, наноматериалов и нанотехнологий. К сожалению, сегодня рано давать классификацию подобным подходам, но определенная закономерность в применении нанотехнологий прослеживается. Как отмечено выше, важнейшими параметрами ЭХК являются плотность энергии и плотность мощности, оптимизация которых достигается использованием нанокомпонентов в электродах. Электроды – важнейший элемент ЭХК. Попытки использовать наноматериалы для электродов вполне ясны и будут обоснованы в приведенных далее примерах. На рисунке 7.5 приведены схемы конструкций ЭХК с наноструктурными электродами; их подробное описание будет дано ниже.

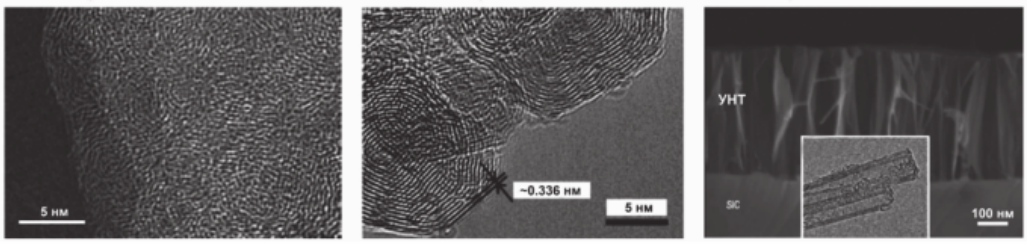


а) *б*)

Рис. 7.5. Схемы различных конструкций батарей:
а) традиционная литий-ионная батарея с графитовым или графеновым анодом (шестиугольники), литиевым катодом (например $LiCoO_2$) и литиевым электролитом, содержащим ионы лития в волоконном сепараторе; *б*) литий-ионная батарея из нанокомпозитной бумаги (много компактней и легче обычной)

На рисунке 7.6 представлены снимки просвечивающей электронной микроскопии углеродных структур, используемых как активные материалы для ЭХК [214]. На рисунке 7.7 показан общий вид типичного электрохимического конденсатора с двойным электрическим слоем. Бумага изготовлена из фильтрующей целлюлозы в углеродных нанотрубках, выращенных на кремневой подложке, и смочена электролитом. Эта конфигурация объединяет катод (нанотрубки) и сепаратор

(целлюлоза) в единую ячейку. При осаждении тонкого слоя лития на одну из сторон бумаги и добавлении алюминиевого коллектора тока собирается полная конструкция электрохимического элемента. Электрический ток генерируется, когда литий окисляется и формирует литиевые ионы Li^+, которые перемещаются в катоде из нанотрубок. Движение ионов лития в катод (оксид лития-кобальта (III) – $LiCoO_2$) сопровождается окислением кобальта на катоде, а перенос ионов лития в графитовый анод приводит к зарядке конденсатора. Электрический ток появляется, когда ионы перемещаются в противоположном направлении и кобальт восстанавливается.



а) *б*) *в*)

Рис. 7.6. Углеродные структуры, используемые как активные материалы для ЭХК:
а) неупорядоченный микропористый углерод, ТЕМ; *б*) углерод типа «луковицы»;
в) лес углеродных нанотрубок на подложке SiC

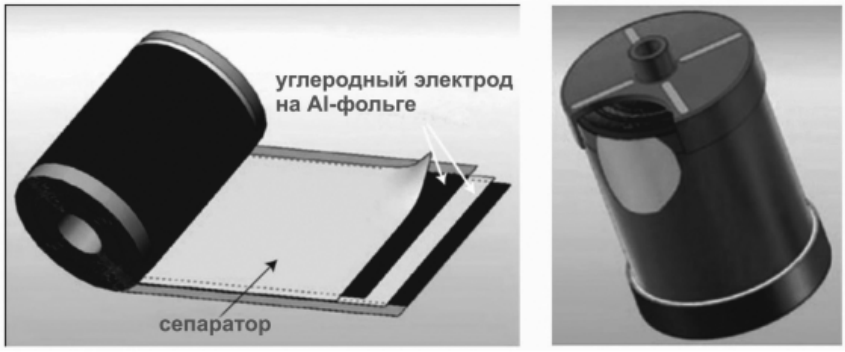


Рис. 7.7. Электрохимический конденсатор с двойным электрическим слоем (общий вид)

Процесс изготовления суперконденсаторов состоит из нескольких технологических операций, таких как изготовление корпуса и крышки (преимущественно из алюминия), формирование электродов (СК содержит по меньшей мере пару электродов из электронных проводников, характеризующихся высоким отношением истинной поверхности к геометрическому объёму, разделённых пористым инертным сепаратором, пропитанным электролитом), приварку электродов к кор-

пусу и крышке, сборка и наполнение рабочего пространства электролитом. Традиционной технологией создания электродов для СК является планарный метод, когда к углеродному материалу добавляют пластификатор и полученную смесь наносят на алюминиевую фольгу.

7.1.4. Суперконденсаторы и нанотрубки

Среди перспективных кандидатов систем хранения и преобразования энергии – электрохимические конденсаторы и литий-ионные батареи – как наиболее подходящие по показателям плотности мощности и плотности энергии. Вместе с тем, как показали многочисленные исследования, выбор электродов в подобных системах является важнейшим для улучшения параметров таких энергосистем. Регулярный лес углеродных нанотрубок (РЛУНТ) и нанокомпозиты на его основе показывает высокую емкость, приемлемые параметры зарядки-разрядки и высокий срок службы, если их использовать в качестве электродов, поскольку такие материалы имеют высокую электропроводность, сильно развитую поверхность и активную пористую структуру. Путь использования наномасштабных компонентов в подобных технологиях показывает перспективность таких разработок.

Системы хранения и преобразования на основе нанотрубок можно разделить на несколько типов:

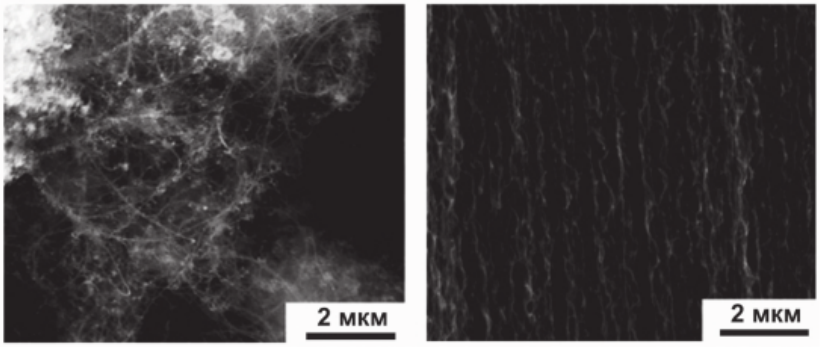
– одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ);

– двустенные углеродные нанотрубки (ДСУНТ);

– многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ);

– нанокомпозиты из нанотрубок (регулярной или нерегулярной структуры).

Кроме того, следует различать запутанные (нерегулярные, стохастические связанные) УНТ и регулярные структуры УНТ (типа «леса»). Примеры таких структур показаны на рис. 7.8. В регулярных УНТ-структурах соответственно поровое пространство также регулярно, что влияет естественным образом на процессы переноса в электродах.



а) *б*)

Рис. 7.8. Запутанные (*а*) и регулярные (*б*) структуры углеродных нанотрубок

Электрохимические конденсаторы (СК) запасают энергию, используя либо ионную адсорбцию (ЭХК с двойным электрическим слоем), либо быстрые поверхностные восстановительные реакции (псевдоконденсаторы). ЭХК может быть полностью заряжен или разряжен в течение нескольких секунд, а его плотность энергии составляет ~ 5 Вт·ч/кг, что ниже, чем в типовых батареях, но зато имеет высокую плотность мощности (до 10 кВт/кг). Помимо этого, преимущество ЭХК состоит в большом времени жизни – примерно в 10^5 больше, чем у обычной батареи. ЭХК хранят заряд электростатически за счет обратимой адсорбции ионов, они электрохимически стабильны и имеют высокую активную поверхность. Основной ключ к высокой емкости подобных устройств – управление зарядкой двойного слоя за счет высокой площади поверхности и высокой электропроводности электродов для абсорбции ионов. Таким требованиям удовлетворяет, например, нанотекстурированный углерод в форме графита с высокими электропроводностью, электрохимической стабильностью и высокой открытой пористостью.

В псевдоконденсаторах (псевдоемкости) используются обратимые активные материалы с быстрыми реакциями восстановления на поверхности – металлические оксиды (RuO_2, NiO, Fe_2O_3 и MnO_2), а также полимеры с электронной проводимостью (полианилин, политиофен, полипиррол и другие π-сопряженные проводящие полимеры). В отличие от СК на основе ДЭС, псевдоконденсаторы основаны на возникновении быстрых и обратимых реакций электронного обмена на поверхности или вблизи электрода. Учитывая характер фарадеевского процесса (окислительно-восстановительные реакции), участвующего в хранении энергии, в псевдоконденсаторах можно увеличить значения удельной емкости и плотности энергии. Однако псевдоконденсаторы имеют меньшую плотность мощности и продолжительность циклов заряда/разряда по сравнению с СК на основе ДЭС. Поскольку псевдоконденсаторы сохраняют заряд в тонком слое (несколько нм от поверхности), снижение размеров частиц ведет к возрастанию активности таких материалов.

Сегодня имеются два способа формирования УНТ-электродов с регулярной структурой: технологии переноса (рис. 7.9) и направленный рост УНТ на подложке.

По сравнению с технологией переноса направленный рост УНТ с регулярной структурой проводится непосредственно на коллекторе тока. Этот способ имеет преимущества, поскольку является одношаговой процедурой, приводит к низкому электрическому сопротивлению и прочной связи между УНТ и подложкой. Обычно УНТ выращивают с использованием тонкого каталитического слоя, предварительно осажденного на подожку через паровую фазу. Буферный слой Al_2O_3 толщиной 10–30 нм позволяет увеличить эффективность роста УНТ и избежать нежелательного химического взаимодействия между катализатором и подложкой.

Особенности переноса в различных УНТ-структурах (запутанных и регулярных) показаны на рис. 7.10. В запутанных УНТ-структурах имеют место многочисленные точечные контактные сопротивления, особенно если добавлены псевдоемкости (например полианилин – полимер, обладающий электронной проводимостью, тогда как большинство известных полимеров при нормальных условиях являются изоляторами); помимо этого, в таких структурах затруднена и ионная диффузия. В регулярных УНТ-структурах каждая нанотрубка непосредственно контактирует с коллектором тока. Помимо этого, диффузия ионов облегчается возможностью перемещения по регулярным каналам между УНТ.

Электроды на основе регулярных УНТ-структур запасают энергию за счет двойного электрического слоя, который формируется на поверхности каждой углеродной нанотрубки в их структуре. Сегодня известно, что на подложках из металлических сплавов (например сплав инконель-600) можно вырастить регулярный лес УНТ высотой до 400 мкм и емкостью структуры до 18 Ф/г.

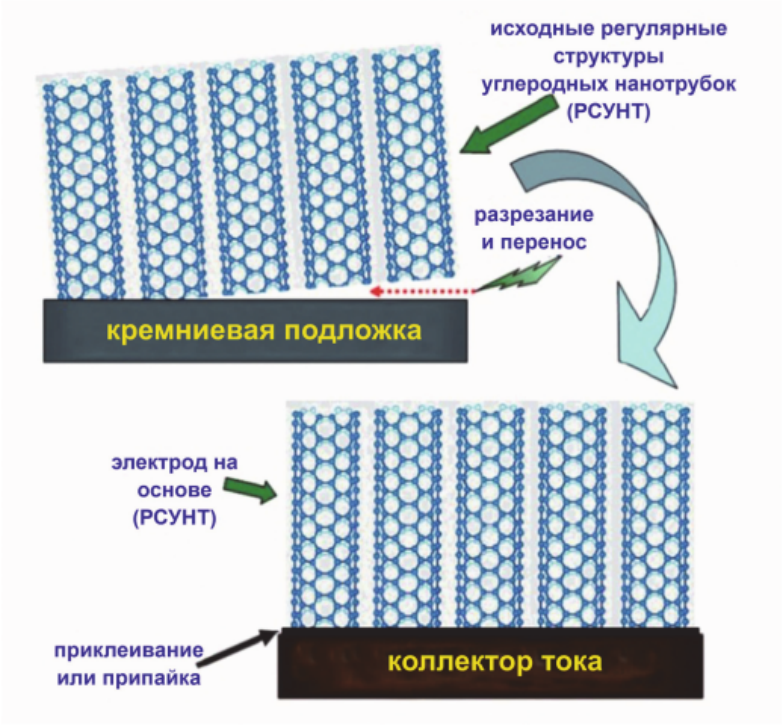


Рис. 7.9. Схема технологии переноса для формирования УНТ-электродов на базе регулярных структур

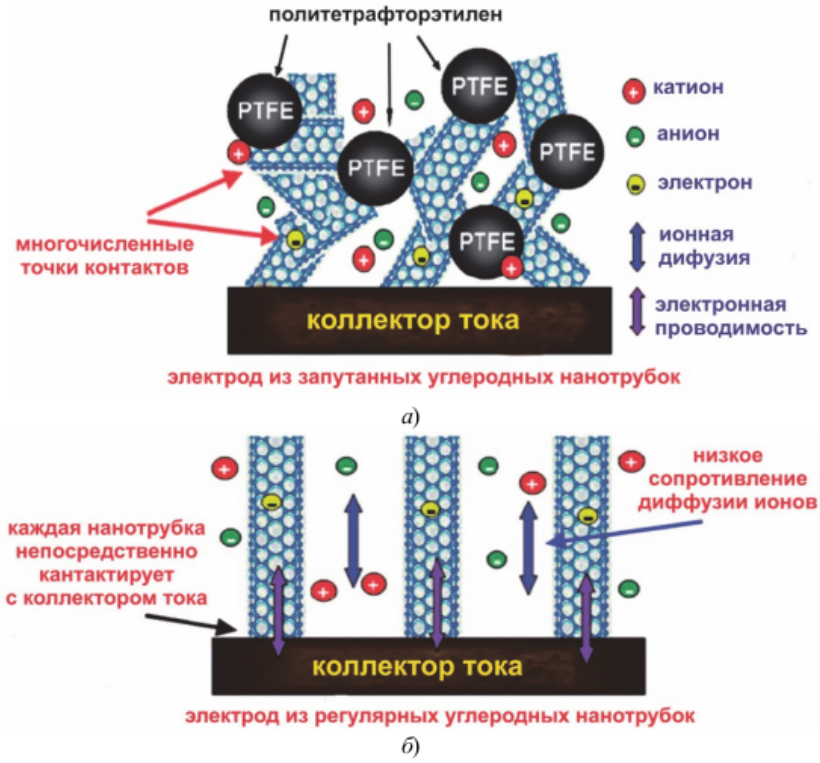


Рис. 7.10. Сравнительные механизмы переноса (диффузия ионов, электропроводность) в различных структурах:
а) запутанные (случайные) структуры; *б*) регулярные структуры

В развитие технологии были изготовлены регулярные структуры УНТ внутри целлюлозы, что дает возможность создания сверхтонких и гибких электродов, которые показали емкость до 22 Ф/г в ионной жидкости. Интересно, что при использовании биоэлектролитов, таких как кровь или имитаторы, удалось достичь емкости 80 Ф/г. В органических электролитах при использовании технологии переноса удалось получить емкость 10–15 Ф/г даже при экстремально высоких плотностях тока 200 А/г. В тех же электролитах, но при формировании УНТ-структур на проводящем Si методом роста, удалось достичь емкости 83 Ф/г. В водных электролитах найдено значение емкости в диапазоне 14–30 Ф/г, в ионных жидкостях – до 27 Ф/г. Все приведенные электроды показывают превосходные характеристики по скорости разрядки-зарядки. Сегодня можно сделать следующие выводы по подобным электродам на основе УНТ-структур:

– в органических электролитах удельная емкость всегда выше, чем в водных (заметим, что для других углеродных материалов, даже имеющих мезоскопические и наноскопические поры, это не так (< 2нм);

– обычно УНТ – это сильно гидрофобные структуры, поэтому водные электролиты не в состоянии хорошо пропитать электрод, в результате чего снижается эффективная площадь поверхности двойного слоя, что и ведет к падению удельной емкости;

– специальная обработка УНТ-структур гидрофильными веществами позволяет получить высокие удельные емкости даже в водяных электролитах (например, в эксперименте использовался полианилин, рис. 7.10);

– регулярные УНТ-структуры для электродов имеют более высокую удельную емкость, чем другие электродные материалы для ЭХК, однако все-таки небольшую, в диапазоне 10–80 Ф/г, ниже материалов на основе активированного углерода и большинства псевдоемкостных материалов;

– псевдоемкостные материалы, так же как проводящие полимеры или металлические оксиды, имеют высокое теоретическое значение емкости, но используются редко, поскольку имеют низкую площадь поверхности и большой размер частиц (обычно порядка микрометра).

В последнее время началось развитие нового направления – композиционные материалы на основе УНТ-структур. Эти новые материалы для электродов (УНТ-нанокомпозиты) подразделяют на две категории (схема их производства показана на рис. 7.11): проводящие полимеры/УНТ-регулярные структуры и металлические оксиды/УНТ-регулярные структуры.

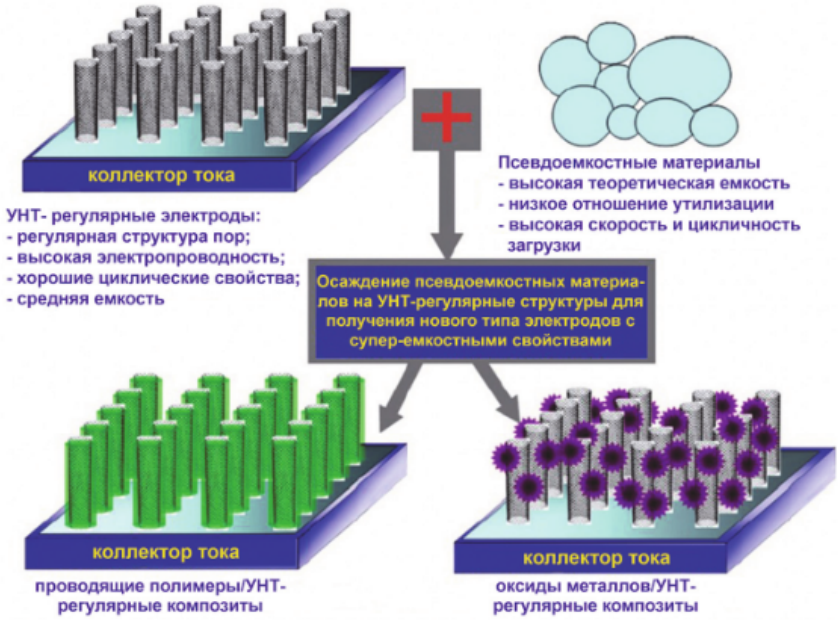


Рис. 7.11. Схема изготовления УНТ-нанокомпозитов:
проводящие полимеры/УНТ-регулярные структуры
и металлические оксиды/УНТ-регулярные структуры

Возможные стратегии для улучшения плотности мощности и плотности энергии в электрохимических конденсаторах – это декорация углеродных зерен псевдоемкостным материалом и добавление псевдоемкостных материалов в материалы с супервысокой площадью поверхности (например, регулярные структуры углеродных нанотрубок) (рис. 7.12) [214].

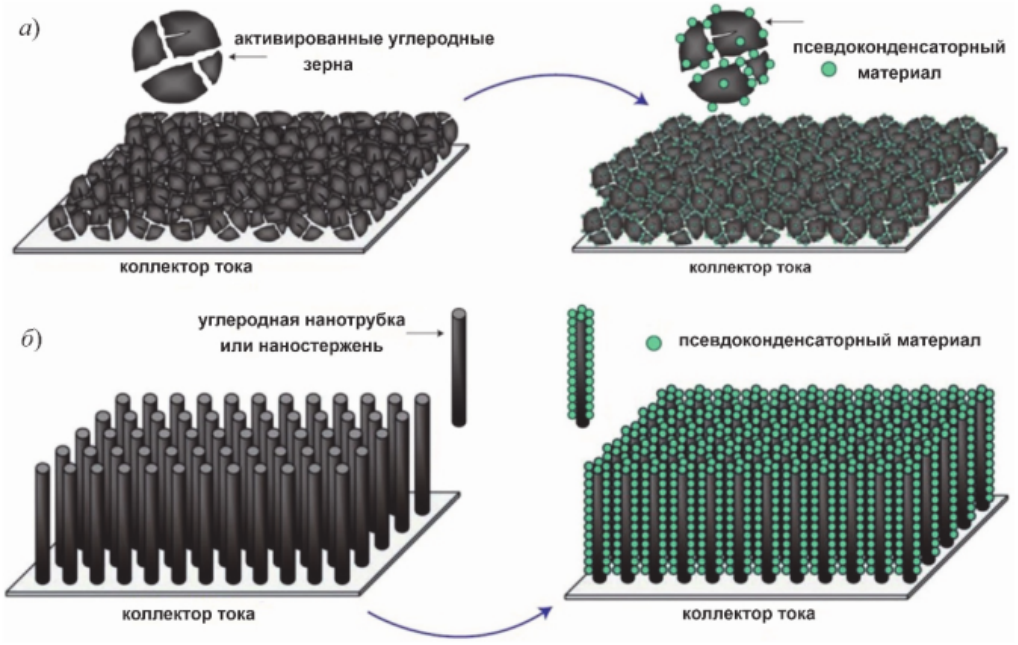
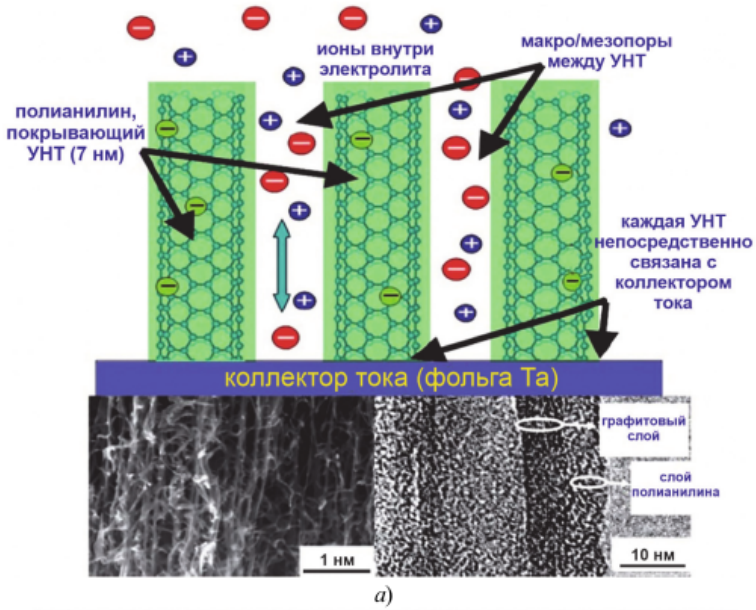


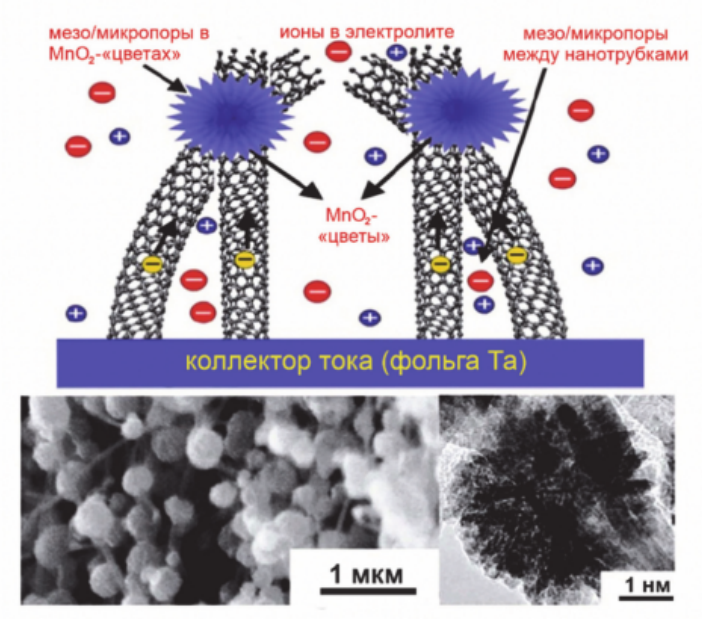
Рис. 7.12. Возможные стратегии для улучшения плотности мощности и плотности энергии в ЭХК:
декорация углеродных зерен псевдоемкостным материалом (*а*) и добавление псевдоемкостных материалов в материалы с супервысокой площадью поверхности (например, регулярные структуры вертикально ориентированных УНТ) (*б*)

Общая схема получаемых структур с использованием углеродных нанотрубок показана на рис. 7.13, *а*. Важно, что каждая УНТ непосредственно связана с коллектором тока, поэтому осуществляются минимальные резистивные потери. На рисунке 7.13, *б* показаны особенности использования псевдоемкостей, образующих мезо/микропоры как в «цветах» MnO_2, выступающих в качестве псевдоемкостей, так и между нанотрубками, создавая гигантскую площадь внутренней поверхности.

Для демонстрации развития и применения нанотехнологий для систем хранения далее представлены некоторые решения для СК на углеродных нанотрубках (УНТ). Уже отмечалось, что нанотрубки позволяют существенно улучшить характеристики СК, поскольку УНТ – наиболее перспективный материал для получения электродов большой эффективной площади.



а)



б)

Рис. 7.13. Общая схема получаемых структур с использованием нанотрубок и псевдоемкостей (*а*, на левой и правой вставках дано СЭМ-изображение композита полианилин/массив УНТ и ПЭМ-изображение УНТ, покрытой полианилином, соответственно); особенности микроструктуры псевдоемкостей, образующих мезо/микропоры, и характеристик накопления энергии композита MnO_x/УНТ (*б*, на левой и правой вставках показано СЭМ-изображение композита и ПЭМ-изображение «наноцветка» MnO_x на УНТ, соответственно)

В продолжение работ по созданию гибких и прозрачных электронных устройств на основе УНТ и металлических нанопроводов из оксида индия (In_2O_3), которые проводят ученые Инженерной школы Витерби при Университете Южной Калифорнии, созданы суперконденсаторы со значениями энергетической плотности и удельной емкости 1,29 Вт·ч/кг и 64 Ф/г, соответственно. Конденсатор состоит из четырех слоев – центрального тонкого слоя электролита, двух тонких пластин из полиэтилентерефталата (ПЭТ, *англ.* polyethylene terephthalate, PET) для гибкости и прозрачности, а также верхнего гетерогенного слоя пленки из нанопроводов оксида индия и углеродных нанотрубок.

Разработчикам удалось получить впечатляющие результаты благодаря сочетанию металлических нанопроводов из оксида индия и углеродных трубок. Выбор In_2O_3 обусловлен его широкой запрещенной зоной и малой длиной диффузионного пробега. Отметим, что пленка УНТ получена вакуумным методом фильтрации. С помощью плоского полимерного штампа пленка отделялась от фильтрационной мембраны и переносилась на PET-подложку. Нанопровода In_2O_3 диаметром ~20 нм и длиной ~5 нм формировали методом импульсного лазерного осаждения, после чего диспергировали с помощью ультразвука в растворе изопропанола и равномерно распределяли по пленке УНТ. Таким образом, формировалась гетерогенная пленка In_2O_3/УНТ.

Испытания полученных СК показали, что с увеличением содержания In_2O_3 в нанопроводах удельная емкость конденсатора возрастает. Показана высокая стабильность СК на основе гетерогенных пленок In_2O_3/УНТ и увеличенное число циклов заряд/разряд, что позволит создать конденсаторы с большим сроком службы.

Среди многих возможных применений СК на нанотрубках создатели называют встроенные батареи мобильных электронных устройств, источники питания электронной бумаги. Конденсатор может стать и элементом питания сетчаточных дисплеев, возвращающих зрение ослепшим людям.

Другие интересные результаты получены совместными усилиями ученых Университета Калифорнии в Лос-Анджелесе и Стэнфордского университета. Ими созданы СК на основе одностенных углеродных нанотрубок с использованием материалов, допускающих применение обычных методов трафаретной печати. СК изготавливался ультразвуковым суспендированием УНТ в воде и последующим напылением на PET-подложку воздушным пульверизатором, подобным распылителю струйного принтера. Вода испарялась, оставляя два УНТ-слоя толщиной 0,6 мкм. В СК использовался гелевый электролит, полученный путем смешивания порошкообразного поливинилового спирта и кислоты.

Гель не растекается, что придает СК гибкость. Значения плотности энергии и мощности созданных таким образом СК составляли 6 Вт·ч/кг и 23 кВт/кг, соответственно, сопротивление равно 40–50 Ом, оптическое пропускание ~12%.

Правда, пока емкость СК недостаточна для его применения в каких-либо устройствах. Но полученные результаты показывают возможность создания нового класса печатных, гибких и прозрачных источников тока, способных заменить в различных устройствах литиевые батареи. Сейчас усилия разработчиков направлены на повышение энергетической плотности созданных СК.

7.1.5. Электрохимические конденсаторы и литий-ионные батареи на основе нанопроволок

Многие преимущества использования нанотрубок для электродов в ЭХК и литиевых батареях относятся и к нанопроволокам – типичным представителям наномира. Процесс получения нанопроволочных электродов схематически представлен на рис. 7.14. В этом случае также можно добиться важных для ЭХК параметров, поскольку:

– значительно возрастает площадь поверхности и появляется высокая избирательность (селективность);

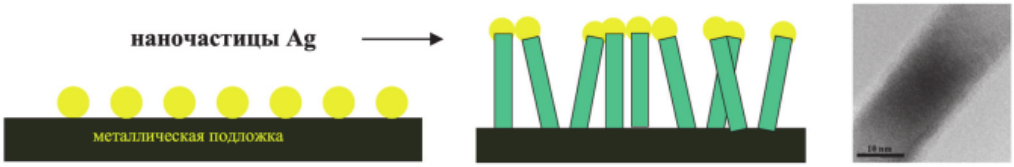
– можно создать специальную конструкцию на границе электрод-электролит;

– хорошая релаксация напряжения: новые материалы на основе нанопроволок имеют уникальные механические характеристики;

– наряду с большой площадью поверхности мало расстояние для переноса заряда;

– возможность управления интерфейсом – увеличение жизненного цикла (числа циклов заряда-разряда);

– наличие непрерывного пути переноса электронов.



а) *б*)

Рис. 7.14. Получение Si-нанопроволок методом CVD в атмосфере моносилана SiH_4 при температуре 400–500 ^{0}C (*а*); Si-монокристаллическая нанопроволока диаметром ~10 нм с аморфным слоем SiO_2 толщиной 1–3 нм (*б*)

Важно, что получение нанопроволочных электродов решает задачи, которые невозможно решить, формируя электрод пленочными методами или в форме сферических образований. На рисунке 7.15 показано, что в первых двух случаях при работе ЭХК постепенно разрушается электрод, а в случае нанопроволок они лишь при длительной работе могут несколько менять свои геометрические

размеры (например, утолщаться), но при этом электрод остается прочным и не разрушается [177].

На рисунке 7.16 показана важнейшая характеристика любого конденсатора – кривая заряд-разряд для наноматериала анода Li_xTiO_2-B-нанопроволоки.

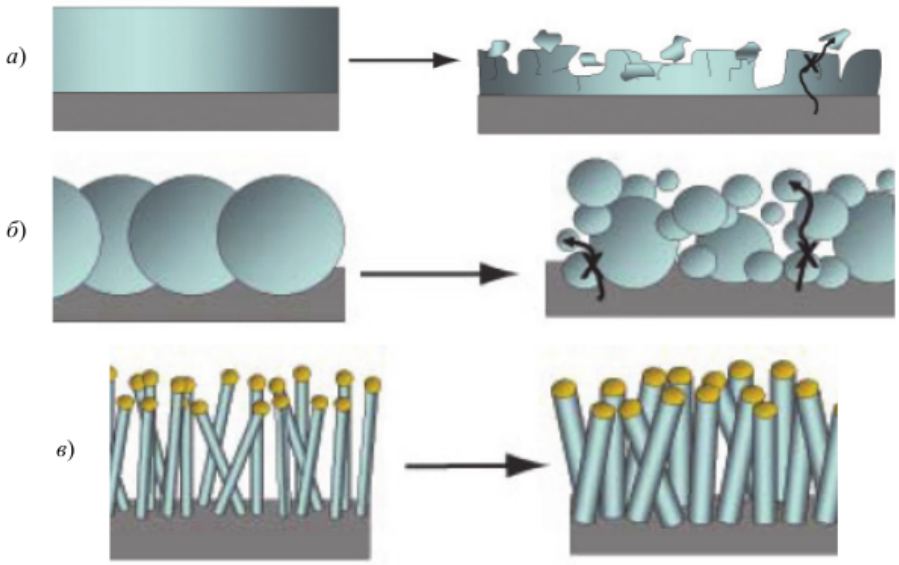


Рис. 7.15. Преимущество получения нанопроволочных электродов:
а) метод пленочного осаждения, *б*) метод формирования зародышей в форме сферических образований, *в*) формирование нанопроволок непосредственно на электродах

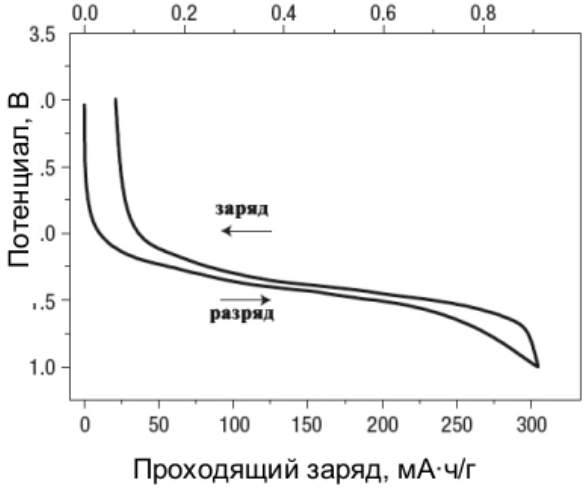


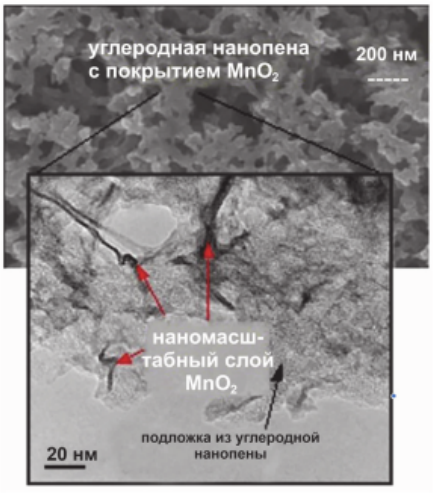
Рис. 7.16. Кривая заряд-разряд для наноструктурированного материала анода Li_xTiO_2-B-нанопроволоки, темп – 10 мА/г

7.1.6. Мультифункциональная архитектура литий-ионных батарей и конденсаторов

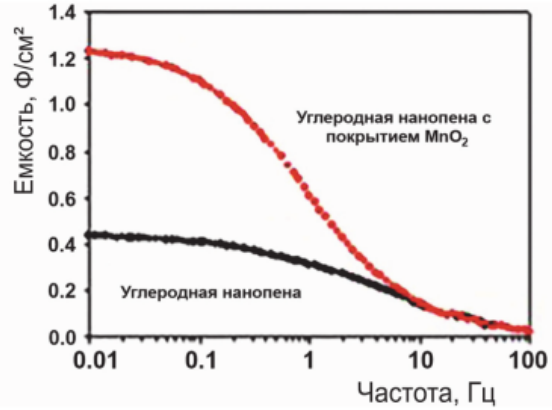
Согласно современным представлениям, электроды для ЭХК должны иметь мультифункциональную наноархитектуру, в которой пути переноса электронного и ионного зарядов сбалансированы и оптимизированы.

Ультрапористая наномасштабная архитектура может стать основой таких новых конструкций.

Пример (рис. 7.17) – архитектура углеродной нанопены, покрытая ультратонким (10–20 нм) электро-активным слоем MnO_2 и зависимость емкости такой системы от частоты.



а)



б)

Рис. 7.17. Наноархитектура ЭХК электродов (*а*) и зависимость емкости от частоты (*б*)

Видно, что при малых частотах нанопена, покрытая слоем MnO_2, имеет существенно большую емкость, что определяет особенности поведения зарядов на электродах.

Как видно на рис. 7.18, структура батарей и конденсаторов может быть устроена очень сложно на мезо- и наномасштабах. В частности, толщина слоя Гельмгольца L_H (двойной электрический слой) имеет молекулярный размер (несколько нм), а диффузионный слой, определяющий механизм подвода ионов к электроду L_D – несколько десятков или сотен нанометров.

В настоящее время еще нет полной картины для понимания влияния указанных масштабов на особенности поведения систем хранения.

Описание же процессов в трехмерных электрохимических ячейках, аналог которых показан на рис. 7.19, вообще на сегодня является чрезвычайно серьезной задачей и требует новых моделей и методов.

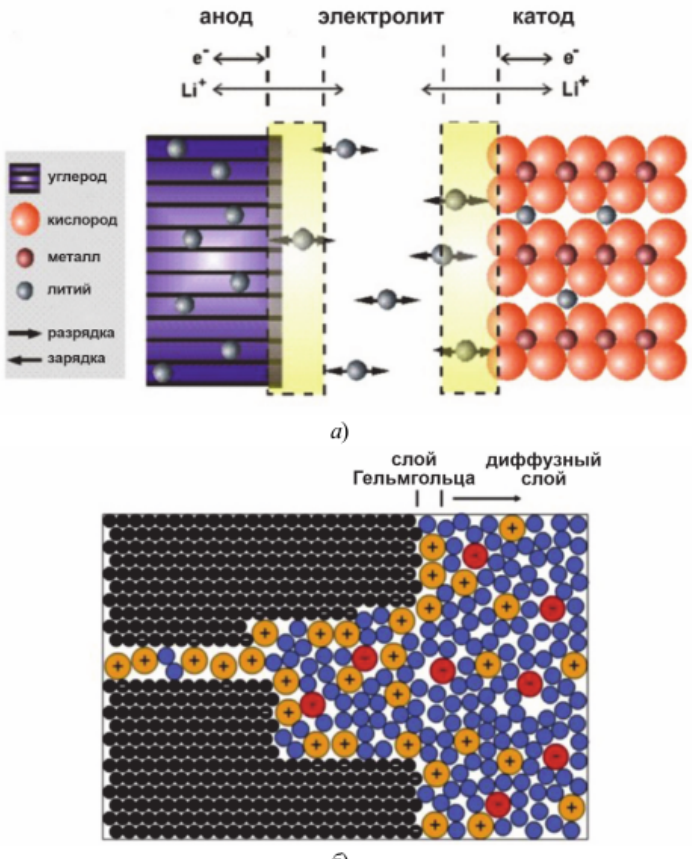


Рис. 7.18. Принцип работы литий-ионных ячеек (*а*) и мультифункциональная наноархитектура электрохимических конденсаторов (ЭХК) (*б*)

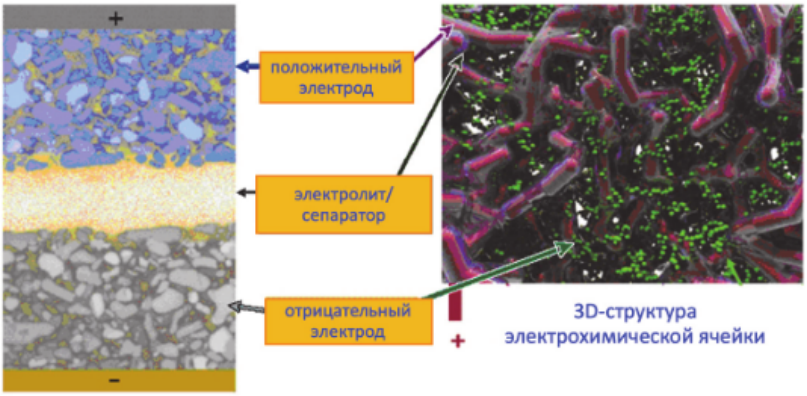


Рис. 7.19. Трехмерная структура электрохимических ячеек

Таким образом, на основе приведенного материала можно сделать выводы об активном развитии нанотехнологий и наноматериалов для батарей и конденсаторов, что позволяет надеяться на большие перспективы в улучшении их базовых параметров.

7.1.7. Мультифункциональные материалы для систем накопления электрической энергии

Перспективные функциональные материалы для накопления и хранения электрической энергии сегодня весьма разнообразны и их список стремительно расширяется. Однако ниже рассматриваются в основном углеродные материалы в силу ограниченного объема учебника.

Углеродные материалы наиболее часто используются в качестве электродных материалов для EDLC из-за уникальной комбинации химических и физических свойств: высокая электропроводность, большая площадь поверхности, хорошая коррозионная стойкость, высокая температурная стабильность, технологичность, совместимость в композиционных материалах и относительно низкая стоимость. Хотя удельная поверхность углеродных материалов тесно связана с удельной емкостью, они не полностью взаимозависимы. Размер пор, форма пор и электропроводность углеродных материалов напрямую влияют на их удельную емкость. Первоначально считалось, что микропоры слишком малы, чтобы сформировать полную структуру EDLC и, таким образом, не способствовали накоплению энергии углеродных материалов. Дальнейшие исследования показали, что, если поры углеродных материалов меньше 1нм, емкость будет аномально увеличиваться. Впоследствии появились различные новые модели для объяснения этого аномального увеличения емкости. Появление технологии молекулярно-динамического моделирования облегчает

понимание изменений ионов электролита в углеродных материалах. Моделирование показывает, что изменения размера пор, формы пор и приложенного напряжения могут привести к изменениям в сольватации ионов электролита. Технология *in situ* позволяет экспериментально проверить достоверность результатов молекулярно-динамического моделирования [172].

Применяемые в настоящее время материалы углеродных электродов включают луковичный наноуглерод, углеродные нанотрубки, графен, оксид графена, углеродный аэрогель, карбидный углерод и активированный уголь.

Луковичные углеродные структуры и углеродные нанотрубки отличаются от других углеродных материалов тем, что они имеют положительную кривизну поверхностей и, следовательно, более высокую плотность мощности. При этом их удельная поверхность ниже 1000 $м^2/г$, поэтому производимая ими емкость невелика.

Графен – двумерный углеродный материал с уникальными электронными и механическими свойствами – в последние годы стал быстро развивающейся областью исследований. Графен и углеродные нанотрубки стали использовать в качестве электродных материалов для гибких устройств из-за их превосходных механических свойств. Углеродный аэрогель – углеродный материал с иерархической пористой структурой, имеющий достаточную плотность энергии и плотность мощности для применения в электродах. Пористая структура углерода, полученного из карбидов, может точно регулироваться, в ней преобладают микропоры, благодаря чему это идеальный материал для изучения влияния размера пор на электрохимические характеристики электродов. Несмотря на превосходные электрохимические свойства этих углеродных материалов, активированный уголь из-за низкой стоимости пока в наибольшей степени востребован как материал углеродных электродов. Хотя удельную емкость углеродных материалов можно улучшить за счет увеличения удельной площади поверхности, изменения структуры пор и увеличения смачиваемости электролитом, эти улучшения ограничены. Когда необходимо значительно повысить удельную емкость углеродных материалов, часто приходится комбинировать углеродные материалы с псевдоемкостными материалами, но в такой рецептуре приходится жертвовать плотностью мощности и циклической стабильностью углеродных материалов.

Исследование свойств углеродных материалов как электродного материала имеет важное значение для развития технологии суперконденсаторов. В этом разделе всесторонне рассмотрен ход исследований углеродных суперконденсаторов, включающий:

1) процесс разработки механизма хранения энергии углеродных супер-конденсаторов и проверка этих механизмов с помощью молекулярно-динамического моделирования и *in situ*-технологии последних лет;

2) несколько часто используемых материалов углеродных электродов суперконденсаторов и их преимущества;

3) перспективы дальнейших исследований и разработок углеродных материалов для суперконденсаторов.

Ниже дается описание механизмов накопления энергии в углеродных суперконденсаторах, практически используемых материалов углеродных электродов и новых материалов, способствующих развитию технологии углеродных суперконденсаторов.

7.1.7.1. Механизм суперконденсаторов

А. Традиционная теория двойного электрического слоя

Суперконденсаторы заполняют пробел между традиционными конденсаторами и перезаряжаемыми батареями, которые накапливают энергию путем обратимой адсорбции ионов на поверхности электрода под приложенным потенциалом. Понимание механизма накопления заряда в электродах суперконденсаторов важно для разработки высокопроизводительных суперконденсаторов (рис. 7.20) [199].

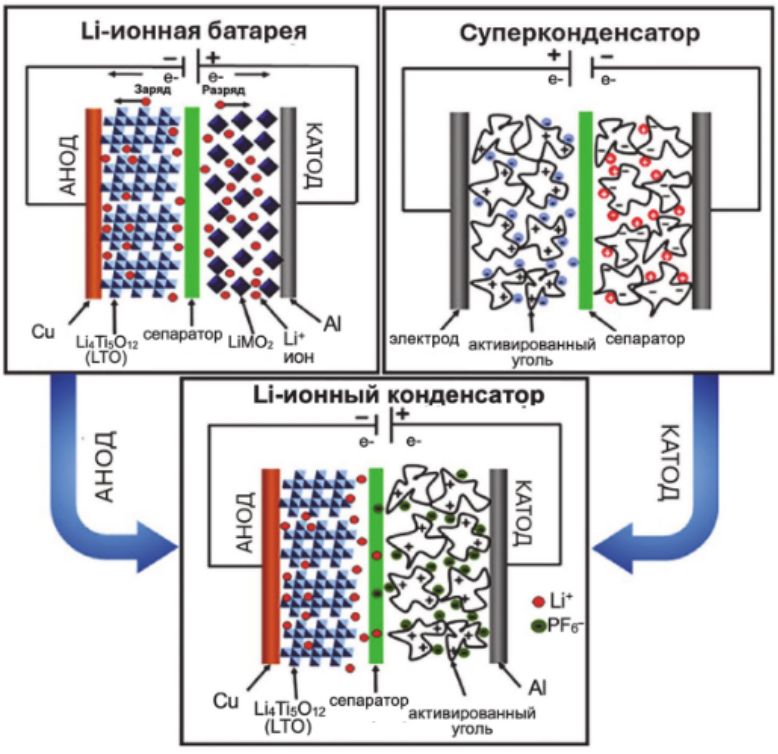


Рис. 7.20. Общие схемы конденсаторов и батарей

Первоначально предполагалось, что суперконденсаторы – это конденсаторы с параллельными пластинами. Оригинальную модель предложил в 1850-е гг. Герман Гельмгольц, когда впервые изучал коллоидные суспензии: два слоя противоположных зарядов с взаимным расстоянием в один атом образуются в результате электростатической адсорбции на границе раздела электрод/электролит под определенным напряжением. Расстояние d от заряженной поверхности до центра поглощенных ионов электролита называется расстоянием Гельмгольца. Однако при низкой концентрации электролита заряд на поверхности электрода не может быть полностью компенсирован слоем противоионов. Поэтому в 1910-е гг. французский физик Луи Георг Гуи и английский физхимик Девид Чепмен предложили модель диффузионного слоя (модель Гуи–Чепмена), предполагающую, что дипольное движение и ионная диффузия молекул растворителя, вызванные тепловыми флуктуациями, приводят к постепенному уменьшению плотности заряда ионов до тех пор, пока она не станет равной объемной концентрации электролита, образующего диффузный слой. Толщина/протяженность диффузионного слоя связана с кинетической энергией ионов и в области температур, близких к абсолютному нулю, все противоионы будут находиться в непосредственной близости к потенциалоопределяющим ионам. Ионы в рамках теории рассматривались как материальные точки, не имеющие собственного объёма, но обладающие определённым зарядом. Емкость (*англ.* capacity of electrical double layer, CD) такого двойного электрического слоя (ДЭС, *англ.* electrical double layer, EDL) в этой модели, отвечающего по свойствам плоскому конденсатору, должна быть равна $C = \varepsilon\varepsilon_0/l$, где ε – диэлектрическая проницаемость жидкой фазы, ε_0 – универсальная электрическая постоянная, равная $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, l – толщина двойного электрического слоя.

Однако в этой модели, когда точечный заряд находится очень близко к поверхности электрода, появится огромная емкость, приводящая к завышению значения CD. Для решения этой проблемы Отто Штерн объединил модели Гельмгольца и Гуи–Чепмена, чтобы разделить ионы на границе раздела электрод–электролит на две области – компактный слой (слой Штерна) и диффузный слой. В рамках такой схемы ионы (обычно сольватированные) поглощаются на поверхности электрода в компактном слое, тогда как ионы непрерывно распределяются в электролите в диффузном слое. Кроме того, слой Штерна состоит из специфически адсорбированных ионов и неспецифически адсорбированных противоионов. Два типа ионов различаются внутренней плоскостью Гельмгольца (*англ.* internal Helmyoltz plane, IHP) и внешней плоскостью Гельмгольца (*англ.* outer Helmyoltz plane, OHP). Это традиционные теории EDL, основанные на предположении, что электролит представляет собой разбавленный раствор. Для электролитов с высокой концентрацией или ионных жидкостей эти теории непригодны из-за сильных короткодействующих кулоновских корреляций. Для ионных жидкостей при низком напряжении доминирует эффект сверхэкранирования, когда первый слой

несет больше противозарядов, чем требуется для нейтрализации поверхности электрода, а следующий слой показывает меньший суммарный заряд противоположного электрода, и так далее, пока не будет достигнута электронейтральность. С ростом напряжения сверхэкранирующая структура постепенно заменяется конденсированным слоем, образованным противоионами, и наконец достигает полного насыщения решетки при огромном потенциале. Однако силы отталкивания между ионами с одинаковым зарядом затрудняют накопление этих ионов. Некоторые исследователи [179] предложили суперионное состояние, в котором силы изображения экспоненциально экранируют силы отталкивания между ионами в порах.

Б. Универсальная модель нанопористого углерода

Основываясь на традиционной теории EDL, емкость конденсатора EDL рассчитывается по следующей формуле для конденсаторов с параллельными пластинами:

$$C = A\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{d}, \tag{7.1}$$

где A – доступная площадь поверхности электрода, d – эффективная толщина ДЭС. Первоначально из-за недостаточного понимания микроструктуры материала считалось, что C должен быть пропорционален A. Однако многие эксперименты показали, что C не пропорционален A. Даже некоторые углеродные материалы с большой площадью поверхности имеют меньшую емкость. В действительности ситуация намного сложнее. Вообще говоря, ε_0 является постоянной величиной, а ε_r не является фиксированной и снижается с уменьшением ширины пор. Кроме того, A должна быть эффективной площадью, которая может генерировать емкость. Известно, что крошечные поры не могут создавать емкость, но определение подходящего размера пор, способных создавать емкость, является непростой задачей. В растворе ионы существуют в сольватированном виде, а десольватация ионов – энергозатратный процесс. Принимая во внимание величину энергии растворителя и традиционную теорию EDL, исследователи первоначально полагали, что поры, накапливающие полный двойной электрический слой, могут эффективно генерировать емкость. Обнаружено, что, когда поры и размеры ионов близки, образцы активированного угля обладают пониженной емкостью. Следует отметить, что ионы электролита попадают в поры в форме частичной сольватации, а размер сольватной оболочки разных ионов различен.

Сегодня известно, что емкость ионов в субнанопоре будет аномально увеличиваться особенно когда размер иона аналогичен размеру поры, емкость достигает максимума. Кроме того, оптимальный размер пор, который может обеспечить максимальную емкость для разных электролитов, различен, поскольку размеры ионов разных электролитов отличаются.

Удельную емкость можно объяснить с помощью модели Штерна, когда размер пор более чем в два раза превышает сольватированные ионы. Когда размер пор в один-два раза больше сольватированных ионов, они не могут образовывать электрический слой из-за столкновения компактных слоев с соседними стенками

поры. Уменьшение размера пор до размера, меньшего чем сольватированный ион, приводит к аномальному увеличению нормированной емкости. Оболочка растворителя должна была бы частично удалиться при продавливании ионов через пору. Пришли к выводу, что частичное удаление молекул растворителя и увеличение удержания ионов приводят к аномальному увеличению емкости. Для дальнейшей проверки влияния удержания ионов на емкость ионные жидкости (*англ.* ionic liquids, IL, органические соли с низкой (обычно ниже 100 °C) температурой плавления), которые не содержат растворитель и имеют точные размеры ионов, поскольку оболочка из растворителя не может образовываться, были использованы в качестве электролитов для изучения электрохимических характеристик карбидного углерода (*англ.* carbide-derived carbon, CDC). Результат показал, что, когда размер пор близок к размеру иона, емкость достигает максимума. Увеличение или уменьшение пор приведет к значительному уменьшению емкости.

Для углеродных материалов разные методы синтеза приводят к образованию пор разной формы, например, цилиндрических, щелевых и сферических пор. Цилиндрические поры часто используются в качестве теоретических моделей для физической сорбции газа и импедансной спектроскопии. Предложено, что в сольватированной модели электрических двухцилиндровых конденсаторов ионы входят в поры и адсорбируются на стенках пор, исходя из предположения, что мезопоры представляют собой цилиндрические поры, и вводят эффект кривизны. Однако микропоры слишком малы, чтобы образовать двойной цилиндр. Также есть предположение, что ионы входят в цилиндрические микропоры и выстраиваются вдоль оси пор, образуя электрические конденсаторы «проволока в цилиндре». Для макропор емкость можно описать традиционными двухслойными электрическими конденсаторами (*англ.* electrochemical double layer capacitors, EDLCs), поскольку поры с незначительной кривизной можно аппроксимировать плоскостью. Для пористых углеродных материалов, имеющих отрицательную кривизну, емкость можно определить с помощью моделей EDCC (сокр. от *англ.* electric double-cylinder capacitor) или EWCC (сокр. от *англ.* electric wire-in-cylinder capacitor). И для графена с нулевой кривизной, емкость можно рассчитать по модели EDLC. Однако для углеродных материалов с положительной кривизной, таких как луковичный углерод и углеродные нанотрубки, необходимы новые теоретические модели для расчета их емкости. Для углерода с положительной кривизной поверхности ионы могут адсорбироваться только на внешних поверхностях. В случае луковичных структур углерода сольватированные ионы адсорбируются на их внешней поверхности с образованием экзоэдрального электрического двухсферного конденсатора (*англ.* exohedral electric double-sphere capacitor, xEDSC), в случае одномерных углеродных нанотрубок между сольватированными противоионами и углеродными стенками образуется экзоэлектрический двухцилиндровый конденсатор (*англ.* exohedral electric double-cylinder capacitor, xEDCC) из сольватированных противоионов.

B. Новые данные о механизмах

Хотя описанные модели охватывают емкость пор разного размера, эти модели основаны на предположениях. Более того, эксперименты не показали увеличения емкости в порах размером менее 1 нм. Классическая теория функционала плотности показывает, что в порах, диаметр которых в один или несколько раз превышает диаметр иона, емкость нанопор будет колебаться с затухающей огибающей по мере увеличения размера пор из-за интерференции перекрывающихся двойных электрических слоев. Примечательно, что, когда стенка поры слишком тонкая, противоионы, адсорбированные с обеих сторон поры, будут интерферировать друг с другом, тем самым уменьшая количество противоионов, что приводит к снижению емкости. Фактически процесс десольватации, который испытывают ионы в разных средах, различен. В щелевых субнанопорах большинство ионов электролита находятся вне пор, когда они электрически нейтральны. По мере увеличения плотности заряда взаимодействие между поверхностью электрода и ионами заставляет больше ионов проникать в поры. В ряде исследований доказано, что оптимальный размер пор с наибольшей емкостью увеличивается с ростом рабочего напряжения. При низком напряжении количество ионов электролита в порах увеличивается по мере роста напряжения, и более мелкие поры могут накапливать больше зарядов с большей скоростью, тем самым сохраняя больше энергии. По мере увеличения напряжения общее количество ионов в порах достигает насыщения из-за ограничений пространства и ко-ионы (ионы одного знака с потенциалопределяющими ионами) в порах начинают обмениваться с противоионами в объемном электролите. Наконец, количество противоионов в поре достигает насыщения и емкость больше не меняется. Кроме того, когда пора слишком мала, ионам необходимо удалить большую часть оболочки растворителя, чтобы войти в пору, что сокращает расстояние между поверхностью электрода и ионом, тем самым увеличивая емкость. Чем меньше поры, тем выше степень десольватации ионов, однако тесный контакт сольватной оболочки затрудняет полную десольватацию ионов. По мере увеличения размера пор процесс десольватации, испытываемый ионами, становится все более схожим, что ведет к более слабой зависимости емкости от размера пор. Математическое молекулярно-динамическое моделирование различных сред, в которых находятся ионы, показало четыре наиболее распространенных типа адсорбции:

1) краевой участок углеродной поверхности с вогнутой кривизной (край);

2) плоский участок с локальной структурой графенового листа (плоскость);

3) полый участок углеродной поверхности с выпуклой кривизной (полость);

4) участок кармана в цилиндрической субнанопоре (карман).

Степень ограничения сортируется в следующем порядке: край < плоскость < полость < карман. По мере увеличения степени удержания также увеличиваются десольватация ионов и локальный запасенный заряд электрода. Кроме того,

эффект ограничения тоже является причиной того, что емкость пористого углеродного электрода выше емкости плоского графитового электрода. Противоионы, адсорбированные на поверхности графитового электрода, подвергаются чрезмерному экранированию, поэтому только небольшая часть противоионов может быть использована для накопления энергии. Напротив, из-за удерживающего эффекта пористого углеродного электрода чрезмерное экранирование исчезает, поэтому эффективность накопления заряда становится выше.

Известно, что емкость одного и того же электрода в разных электролитах различается. Кроме того, исследования показали, что емкость положительных и отрицательных электродов в одном и том же электролите, в котором размеры аниона и катиона различны, также неодинакова. Атомно-молекулярное динамическое моделирование показывает, что для щелевой поры шириной 0,75 нм интегральная емкость отрицательного электрода на 100 % выше, чем плоская поверхность, в то время как положительный электрод практически не изменяется. Очевидно, что механизм зарядки положительного и отрицательного электродов суперконденсатора неодинаков. В общем случае процесс зарядки представляет собой обмен анионов и катионов между электродом и объемным электролитом. При этом разница в размере пор и размерах аниона и катиона усложняет изменение ионов электролита в процессе зарядки. В случае электронейтральности положение и количество ионов электролита в порах существенно различаются, так как непостоянство размеров пор приводит к различиям в изменении ионов в порах в процессе зарядки. Следует отметить, что все эти поры являются субнанопорами. Для органических электролитов адсорбция более крупных ионов и вытеснение ионов меньшего размера неизбежно будет сопровождаться вытеснением некоторых молекул растворителя из-за пространственных ограничений. Кроме того, подвижность и стерическая затрудненность ионов также будут влиять на изменение ионов внутри электрода. Механизм зарядки положительных и отрицательных электродов планарного электрода тоже неодинаков. Ряд исследователей [172, 174, 214] с помощью электрохимического кварцевого микровеса (*англ.* electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) продемонстрировали, что в заряде положительного электрода преобладает десорбция катионов, а в заряде отрицательного электрода – реорганизация ионов на однослойном графене в ионной жидкости этил-метилимидазолия/трифтор-метансульфонилимида (EMI^+,$TFSI^-$).

Г. Другие параметры

Помимо вышесказанного, на емкость влияет природа углеродного материала. Емкость двойного слоя краево-ориентированного графита, который можно рассматривать как проводящий металл, на порядок выше, чем емкость основного ориентированного графита, который можно считать полупроводником. Кроме того, краевая ориентация демонстрирует более прочную связь с функциональными группами, чем базальная ориентация, что приводит к лучшей смачиваемости электродов. Во многих практических применениях угольный электрод не может

быть полностью заряжен из-за ограничений по времени. Следовательно, попав в среду разомкнутой цепи, заряд будет самопроизвольно перераспределяться, тем самым влияя на плотность энергии. Вообще говоря, поры с более крупными порами (такие как конус) могут накапливать больше зарядов, и потеря плотности энергии после перераспределения заряда незначительна.

Субнанопоры могут обеспечить более высокую плотность энергии, но это обнаруживает тенденцию снижать плотность мощности суперконденсаторов. Кажется, существует компромисс между плотностью энергии и плотностью мощности. Исследования показывают, что ионофильные поры часто сопровождаются переполнением и опорожнением в процессе зарядки, причем процесс разгрузки занимает длительное время, что пока не имеет практического значения. Ионофобные поры позволяют исключить переполнение и заполнение во время зарядки, в результате чего ионофобные поры заряжаются на порядок быстрее, чем ионофильные. Более того, углеродные материалы с положительной кривизной накапливают ионы электролита на углеродной поверхности во время процесса зарядки, который не предполагает переноса ионов на большие расстояния. Он больше подходит для мощных суперконденсаторов. Кроме того, дефекты упаковки пор, соотношение размеров пор и сужение пор влияют на транспорт ионов в поре, тем самым влияя на плотность мощности супер-конденсаторов. Для достижения плотности энергии и плотности мощности различные исследования сосредоточены на иерархических пористых углеродных материалах, макропоры которых могут использоваться в качестве резервуаров ионного буфера, мезопоры могут обеспечивать пути с низким сопротивлением, а микропоры могут обеспечивать высокое хранение энергии.

7.1.7.2. Углеродные материалы для суперконденсаторов

А. Луковичные углеродные материалы

Лукоподобные/луковичные структуры углерода (*англ.* onion-like carbons, OLCs), также называемые углеродными нанолуковицами (*англ.* carbon nano-onions) или лукоподобными фуллеренами, впервые обнаружил С. Иидзима (корпорация NEC) в 1980 г. Они представляют собой сферические или многогранные углеродные наночастицы размером 4–25 нм, состоящие из концентрических дефектных sp^2-гибридизированных графитовых оболочек (рис. 7.21,*а*) [220]. Углеродные нанолуковицы являются перспективным кандидатом для мощных суперконденсаторов из-за непористой внешней оболочки, которая легко доступна для ионов электролита, а также благодаря умеренной площади поверхности и высокой проводимости.

Структуры OLCs можно синтезировать методами флэш-пиролиза, ионной имплантации в медь и серебро, лазерного облучения, вакуумного отжига наноалмазов или химического осаждения из паровой фазы. Вакуумный отжиг наноалмазов недорог и часто используется для синтеза OLCs. Благодаря сетевой sp^2-структуре OLCs могут легко переносить заряды, поэтому OLCs успешно используются

в качестве проводящих агентов. Для сравнения удельная емкость суперконденсатора с OLCs в качестве проводящего агента на 28,4 % выше, чем у суперконденсатора , где в качестве проводящего агента применялись нанотрубки Ta_2O_5. OLCs играют роль проводников и микроэлектродов, которые способствуют эффективному накоплению энергии в суперконденсаторах.

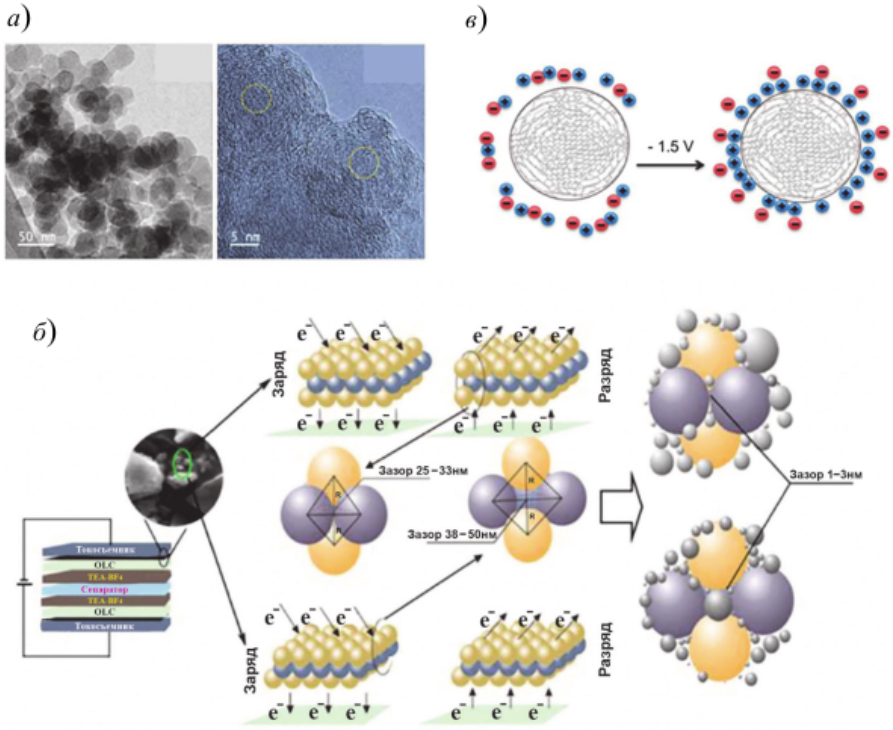


Рис. 7.21. Наноструктура луковичных углеродных материалов (*а*); принципиальная схема суперконденсатора с OLCs в качестве проводящего агента (*б*); схема, иллюстрирующая динамику ионов электролита вокруг частиц OLCs (*в*)

Как тип углеродных материалов OLCs могут применяться в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. В таблице 7.1 представлены электрохимические характеристики разнообразных углеродных материалов. Экзоэдральная структура OLCs с непористой внутренней частью частиц позволяет ионам электролита легко проникать в материал. В ряде исследований с использованием технологии инфракрасной спектроэлектрохимии *in situ* обнаружили, что ионы электролита находятся близко к поверхности OLC без изменения объемной концентрации электролита во время процесса заряда и разряда (рис. 7.21,*б*), поэтому OLC имеют лучшие электрохимические характеристики по сравнению с другими углеродными материалами при высоких плотностях тока, а также увеличивают скорость заряда/разряда. Гибридный материал OLC-графен показывает емкость, независимую от скорости сканирования напряжения, до 5000В/с, что свидетельствует о способности

выдерживать высокую мощность. OLCs также превосходят другие углеродные материалы в таких средах, как ионные жидкости с плохой подвижностью ионов или при низких температурах. При этом удельная поверхность OLCs составляет всего ~ 500 $м^2$/г, что делает его плотность энергии как электродного материала меньше 10 Вт·ч/кг. Добавление OLCs улучшает характеристики активированных угольных электродов в качестве проводящей добавки и демонстрируют подходящие свойства в качестве субстрата для окислительно-восстановительных материалов. Непористая ионно-доступная внешняя оболочка ограничивает плотность энергии углеродных нанолуковиц, что требует большой удельной площади поверхности. Из-за активации может возрасти число задействованных внутренних оболочек OLCs и увеличиться запас энергии за счет большей площади поверхности. Исследования доказали, что за счет активации КОН емкость OLCs можно увеличить в 5 раз.

В последние годы применяют легирование OLCs разными гетероатомами. Высокая проводимость и полое сферическое фуллереновое ядро OLC позволяют комбинировать их с оксидами металлов или проводящими полимерами для получения электродных материалов с высокими электрохимическими характеристиками. Например, использование оксидов металлов в качестве катодных материалов и OLCs в качестве анодных материалов для формирования асимметричных суперконденсаторов может учитывать как плотность энергии, так и плотность мощности. Биомасса привлекла огромное внимание благодаря обширным источникам, низкой цене и экологичности. Получение OLC с использованием биомассы в качестве прекурсора также стало актуальным направлением исследований. Хотя современные OLC, приготовленные из биомассы, имеют более высокую емкость, их электрохимические характеристики при высоких плотностях тока значительно ниже, чем у OLC, приготовленных традиционными методами.

Б. Углеродные нанотрубки

С. Иидзима впервые обнаружил многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) в 1991 г. и сообщил о существовании одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) два года спустя. Теплопроводность углеродных нанотрубок (УНТ) более чем в 5 раз превышает теплопроводность меди, а их предел прочности достигает 100 ГПа, что более чем в 100 раз выше, чем у стали. УНТ обладают многими другими превосходными свойствами: большая площадь поверхности, низкое сопротивление, низкая плотность и высокая химическая стабильность. Такие свойства позволяют УНТ находить применение в новой энергетике, полупроводниковой, аэрокосмической и других областях. Методы получения УНТ в основном включают дуговой разряд, лазерную абляцию и химическое осаждение из паровой фазы (*англ.* chemical vapor deposition, CVD). УНТ, полученные дуговым разрядом, имеют тонкие стенки трубок и отличную кристалличность, но низкую чистоту и невысокий выход. Лазерную абляцию можно проводить непрерывно для получения УНТ высокой чистоты и хорошего качества, однако продуктивность слишком мала для промышленной реализации. CVD в настоящее время является самым используемым методом получения УНТ. Процесс реакции легко контролировать,

температура реакции относительно невысокая, а выход высокий. Основной проблемой CVD является низкая кристалличность получаемых УНТ.

Большая площадь поверхности (от 240 до 1250 $м^2/г$ для ОУНТ, не менее 430 $м^2/г$ для МУНТ), удельная емкость (до 100 Ф/г) и низкое сопротивление УНТ делают их подходящими электродными материалами для суперконденсаторов. Подобно OLC, УНТ также имеют положительную кривизну, что позволяет им работать лучше, чем традиционные пористые углеродные материалы при высокой плотности мощности. Исследования показали, что емкость увеличивается при уменьшении диаметра УНТ. Более того, повышение температуры и давления может облегчить проникновение ионов электролита в материал УНТ, что позволяет улучшить характеристики УНТ при высокой плотности мощности. В то же время повышение температуры или давления отрицательно влияет на срок службы УНТ.

Выровненные УНТ имеют более низкое эквивалентное последовательное сопротивление (*англ.* equivalent series resistance, ESR) из-за их высокой плотности упаковки и локального выравнивания, что обеспечивает лучшие энергетические характеристики. Методом механического уплотнения были приготовлены суперконденсаторы из ориентированных УНТ с большой объемной долей, которые показывают объемную и весовую плотность мощности 25 кВт/л и 50 кВт/кг, соответственно. Высокая проводимость УНТ позволяет использовать их в качестве электродных материалов и токосъёмников одновременно, избегая дополнительного использования токосъёмников. Это снижает контактное сопротивление между материалом электрода и токосъемником, тем самым улучшая плотность мощности. В то же время это позволяет уменьшить общий вес супер-конденсаторов, что имеет большое значение при проектировании компактных суперконденсаторов. Кроме того, кислотная обработка и покрытие УНТ полиэтиленимином могут существенно изменить потенциал покоя суперконденсаторов на основе УНТ. Регулируя потенциал покоя, можно увеличить рабочее напряжение суперконденсаторов, тем самым повысив плотность энергии.

Оксиды металлов обладают высокой теоретической емкостью и электрохимической активностью, но из-за высокого сопротивления и малой площади поверхности их фактическая емкость намного ниже теоретического значения. Напротив, УНТ имеют низкое сопротивление и большую площадь поверхности, но их запас энергии в основном зависит от адсорбции ионов с образованием двойного электрического слоя, поэтому емкость намного ниже, чем у оксидов металлов с их псевдоемкостью.

Таким образом, во многих исследованиях доказана возможность объединения оксидов металлов и УНТ для получения композиционных материалов с требуемыми электрохимическими характеристиками. Оксиды металлов в виде частиц разной формы можно осаждать непосредственно на УНТ, а полученные материалы применять в качестве электродов (рис. 7.22,*а*).

Это позволяет избежать использования связующих и токосъемников и существенно улучшить электрохимические характеристики материалов. При осаждении наночастиц MnO_2 на УНТ удельная емкость полученного материала может достигать 1072 Ф/г при плотности тока 1 А/г в трехэлектродной системе. Собранный на основе такого материала симметричный суперконденсатор имеет плотность энергии 33,6 Вт·ч/кг при плотности мощности 30,2 кВт/кг.

Введение графена в процесс получения композитных материалов на основе УНТ и оксидов металлов может еще больше увеличить площадь поверхности материала и улучшить электрохимические характеристики активной массы электрода.

Кроме того, композит, состоящий из УНТ и проводящих полимеров, может эффективно улучшить недостаточные циклические характеристики проводящих полимеров в качестве электродных материалов. УНТ также можно комбинировать с пористым углеродом и применять в качестве электродных материалов для суперконденсаторов.

Получаемые композиционные материалы обладают высокой пористостью, хорошей электропроводностью и превосходными механическими свойствами, что позволяет использовать их в качестве токосъемников.

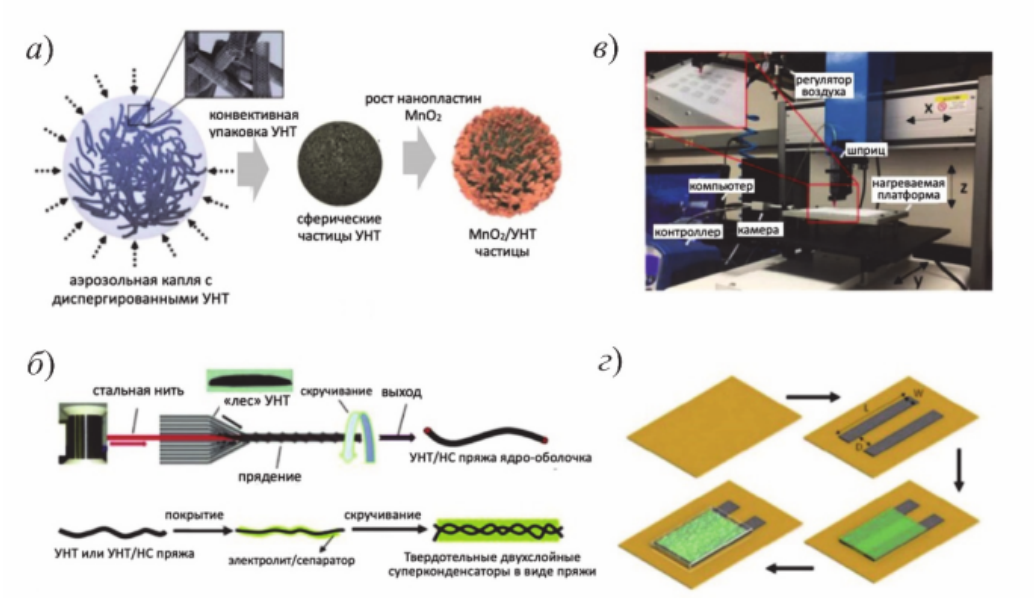


Рис. 7.22. Иллюстрация процесса изготовления частицы типа ядро-оболочка из наночешуек MnO_2/УНТ (*а*), схема технологии непрерывного прядения пряжи с сердцевиной из нержавеющей стали и оболочкой из УНТ (*б*), вид исследовательской установки прямого нанесения по аддитивной технологии (*в*) и процесс изготовления/ печати твердотельных двухслойных суперконденсаторов из пряжи УНТ или из пряжи УНТ/НС (*г*)

С быстрым развитием носимых технологий материалы гибких электродов привлекают повышенное внимание. Благодаря превосходным механическим свойствам УНТ становятся почти идеальным материалом для гибких электродов (рис. 7.22, *б*). Сначала разработчики гибких электродов пытались реализовать методы замачивания и сушки для нанесения составов с УНТ на хлопчатобумажные ткани. Затем пытались применять плавающее каталитическое химическое осаждение из паровой фазы, чтобы сразу получить УНТ-содержащие тонкие пленки гибких электродов. Это резко снизило ESR и общий вес суперконденсатора. ОСУНТ могут использоваться в качестве электродных материалов для прозрачных и гибких суперконденсаторов благодаря их высокой светопропускной способности и гибкости. УНТ пригодны в качестве электродных материалов для линейных суперконденсаторов, которые можно вплетать в ткани. По сравнению с плоскими суперконденсаторами они легче пропускают воду и воздух, что повышает комфорт ношения. Удалось создать двухслойный нитевой суперконденсатор с проволокой из нержавеющей стали (сердечник) и УНТ в качестве оболочки (рис. 7.22, *б*). УНТ-содержащая структура оболочки повышает эффективность переноса заряда, так что такой линейный суперконденсатор сохраняет достойную производительность при увеличении длины. Кроме того, УНТ можно использовать в качестве чернил аддитивного производства и писать ими (наносить на соответствующую подложку) для изготовления полностью инкапсулированных суперконденсаторов (рис. 7.22, *в – г*).

В. Графен

Графен – это углеродный материал, атомы углерода которого соединены посредством sp^2-гибридизации и плотно упакованы в однослойную двумерную сотовую структуру. Графен, уложенный слой за слоем, всегда существовал в природе в виде кристаллического графита, но расслоение многослойного графита до однослойной структуры долгое время было сложной задачей. В 2004 г. А. Гейм и К. Новоселов отделили чешуйки графита от высоко-ориентированного пиролитического графита, приклеили обе стороны чешуек графита на специальную ленту и отклеили ленту. Многократно повторив этот процесс, они впервые получили однослойный графен. Теоретический модуль Юнга графена составляет 1,0 ТПа, а его собственная прочность на растяжение – 130 ГПа, что делает графен самым прочным из известных материалов. Графен имеет теплопроводность 5300 Вт/(м·К) и является самым теплопроводным углеродным материалом. Подвижность носителей заряда в графене при комнатной температуре составляет 15000 $см^2/(В·с)$ (экспериментально получена на сегодняшний день, по теоретическим расчетам подвижность носителей в идеальном графене ~10^5 $см^2/(В·с)$, что многократно больше, чем у кремния (1400 $см^2/(В·с)$). Кроме того, графен обладает превосходными оптическими свойствами и химической стабильностью. Эти уникальные особенности способствуют использованию графена в электродных материалах, полупроводниковых устройствах, прозрачных дисплеях, датчиках и т.д.

Графен является одним из идеальных электродных материалов для суперконденсаторов благодаря высокой удельной поверхности и превосходной электропроводности. Теоретическая удельная поверхность графена (если листы графена полностью открыты и имеют достаточно большой размер) может составлять 2675 $м^2$/г. Если такая поверхность графена полностью задействована, электрическая емкость двойного слоя может достичь 550 Ф/г. В настоящее время распространенным методом получения графена является восстановление оксида графена (*англ.* graphene oxide, GO). Однако сильное π-π-взаимодействие между листами графена во время процесса восстановления делает графен склонным к агломерации, в результате чего фактическая емкость графена оказывается намного ниже теоретического значения. Предотвращение агрегации листов графена находится в центре внимания исследований. Для эффективного предотвращения агрегации проводящий полимер может быть помещен между листами графена за счет сил Ван-дер-Ваальса. Однако проводящие полимеры так же будут агрегировать на графене, в результате чего электрохимические свойства проводящих полимеров не будут полностью реализованы. Например, методом химической окислительной полимеризации *in situ* [194] получили композитный материал из ковалентно-связанных графена и полианилина (это проводящий полимер и органический полупроводник семейства полугибких стержневых полимеров), который эффективно решил проблему агрегации полианилина. Удельная емкость этого композитного материала может достигать 1701,1 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с. Исследование показало, что изменение функциональных групп на поверхности графена имеет большое значение для роста проводящих полимеров. Введение группы $-NH_2$ на поверхность графена перед добавлением полианилина позволяет эффективно увеличить емкость композиционного материала. Связывание графена с большими функциональными группами также может предотвратить агрегацию листов графена. Кроме того, композит графена и оксида металла эффективно предотвращает агрегацию листов графена, а также значительно улучшает низкую проводимость и площадь поверхности оксидов металлов. Легирование наночастиц дымящегося кремнезема (пирогенного SiO_2) в графен эффективно решает вышеуказанные проблемы и улучшает электрохимические характеристики композиционного материала при высоких температурах. Хотя добавление оксидов металлов или проводящих полимеров препятствует агрегации листов графена, введение этих псевдоемкостных материалов снижает стабильность композиционного материала. Благодаря низкой цене и стабильным химическим свойствам нитрид углерода C_3N_4 используется в качестве прокладки между листами графена для предотвращения их агрегации. Добавление элемента азот (N) может создать псевдоемкость для увеличения удельной емкости материала, но при этом N мало влияет на электрохимическую стабильность материала. Кроме того, в ряде исследований пытались соединить графен с другими углеродными материалами для предотвращения агрегации листов графена и получили положительные результаты.

Морщинистые листы графена агрегируют меньше, чем плоские листы графена, поэтому площадь поверхности материала можно увеличить без добавления других прокладок. Использование лазерного излучения для восстановления оксида графена может привести к образованию изогнутых и морщинистых листов графена. Когда оксид графена восстанавливается в жидкости до графена, H_2O может действовать как спейсер. В процессе сушки, по мере испарения воды, сила сжатия в плоскости графена заставляет лист графена сжиматься и образовывать изогнутый графен.

Превращение графена в гидрогели может предотвратить агрегацию и позволить другим материалам свободно диффундировать в каркас. Графеновые гидрогели можно использовать непосредственно в качестве электродов, избегая использования проводящих агентов и связующих веществ. Однако механические свойства графеновых гидрогелей, образующихся за счет водородных связей, координации или электростатического взаимодействия, часто бывают неудовлетворительными, поэтому в процессе приготовления необходимо добавлять некоторые другие компоненты для улучшения механических свойств. Например, в процессе приготовления графеновых гидрогелей добавляли 5% пиррола [184]. Полученные композиционные материалы обладают хорошей устойчивостью к давлению и могут быть использованы в качестве электродных материалов для сжимаемых суперконденсаторов. Химически связанные графеновые гидрогели обладают хорошей механической прочностью. Подобно графеновым гидрогелям, трехмерный пористый графен также может эффективно предотвращать агрегацию листов графена, а пористая структура материала может облегчить диффузию электролита внутри материала. Исследование показало, что механической прочностью и электрохимическими свойствами графенового аэрогеля можно управлять, контролируя размер листа оксида графена. Высокая гидрофильность оксида гафена позволяет использовать его в качестве печатной краски, а затем термически восстанавливать до графена. Графен, полученный таким методом, имеет низкую степень агрегации.

Химическое осаждение из паровой фазы (CVD) также является распространенным методом получения графена. Используя пену никеля в качестве подложки и этанол в качестве источника углерода, пористый графен можно получить непосредственно методом CVD. Метод прямой лазерной записи с использованием CO_2-лазера для гравировки на листе полиимида каптона также позволяет сразу генерировать пористый графен. Эти пористые графены можно напрямую использовать в качестве электродов суперконденсаторов.

Как и в случае с УНТ, хорошие механические свойства графена делают его перспективным для применения в области гибкой носимой электроники. Графен можно применять в гибких твердотельных суперконденсаторах в виде графеновой бумаги. Превосходное светопропускание графена может позволить использовать его пленки в прозрачных электронных устройствах. Графен также можно применять

в линейных суперконденсаторах в виде графеновых волокон. В одной из разработок графеновые волокна свернули в виде пружин, покрыли две параллельные волокнистые пружины гелевым электролитом и карбоксильным полиуретаном для создания хорошо растягиваемого и самовосстанавливающегося суперконденсатора. Созданы также симметричные волоконные суперконденсаторы на основе двух переплетенных электродов из графеновых волокон (GF) с проводящим полимером (поли(3,4-этилендиокситиофен, PEDOT) по типу ядро-оболочка (GF@PEDOT) с электролитом из геля поливинилового спирта PVA/H_2SO_4, которые продемонстрировали удельной емкостью до 15,39 мФ/см^2 (или 0,58 мФ/см) при 0,53 мА/см^2 [209].

Г. Углеродный аэрогель

Углеродный аэрогель (англ. carbon aerogel, CA) – пористый углеродный материал сверхнизкой плотности (0,0003 г/см^3) и пористостью более 80%; представляет собой гель, в котором жидкая фаза полностью замещена газоообразной. С момента первого синтеза лабораторией Лоуренса в 1992 г. углеродный аэрогель привлек широкое внимание благодаря уникальному сочетанию свойств. У CA чрезвычайно низкая теплопроводность, поэтому его можно использовать в качестве идеального высокотемпературного изоляционного материала. Высокая удельная поверхность и пористая структура CA позволяют эффективно загружать в него катализатор, тем самым улучшая его характеристики. Кроме того, хорошая электропроводность CA и превосходная механическая прочность обусловливает отличные перспективы его применения в области хранения энергии. Многоуровневая пористая структура CA делает его чрезвычайно выгодным в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Известно, что в углеродных электродных материалах макропоры можно использовать в качестве мест хранения ионов электролита, уменьшая расстояние диффузии ионов электролита до внутренней поверхности электродного материала. Мезопоры могут эффективно сократить путь передачи ионов электролита. Микропоры могут увеличить электрическую емкость двойного слоя электрода. Однако если углеродный материал имеет только макропоры и мезопоры, это часто сопровождается низкой удельной поверхностью. Следовательно, плотность энергии материала низкая. Если углеродный материал содержит только микропоры, его электрохимические характеристики при высокой плотности тока не могут быть удовлетворительными. CA имеет макропоры, мезопоры и микропоры одновременно, что позволяет ему проявлять как плотность мощности, так и плотность энергии, как показано в табл. 7.2. Кроме того, размер пор углеродного аэрогеля можно регулировать, изменяя массовое соотношение реагентов, тип катализатора, температуру карбонизации и т.д.

Традиционный CA использует резорцин и формальдегид в качестве сырья для создания органических гидрогелей с помощью золь-гель процесса. Затем гидрогель подвергают сверхкритической сушке и превращают в аэрогель. Наконец,

СА получают путем высокотемпературной карбонизации аэрогеля. Процесс сверхкритической сушки является трудоемким и требует работы в условиях высокого давления. Поэтому исследователи пытались высушивать гидрогели в аэрогели при атмосферном давлении. Однако сушка гидрогеля непосредственно под атмосферным давлением разрушит внутреннюю структуру материала, что серьезно повлияет на удельную поверхность СА. Поэтому часто приходится использовать растворитель с низким поверхностным натяжением (например, ацетон) для замены воды в гидрогеле перед сушкой при комнатной температуре. Добавление композитных волокон во время синтеза гидрогеля улучшает механическую прочность материала, что позволяет избежать разрушения внутренней структуры материала в процессе сушки. Исследования показали, что крезол и флороглюцинол могут реагировать с формальдегидом с образованием гидрогелей. Следует отметить, что скорость реакции этих фенолов с формальдегидом сильно различается, поэтому необходимо корректировать количество катализатора, чтобы обеспечить образование гидрогеля. Увеличенная скорость реакции удлинит весь производственный цикл, а высокая скорость реакции сделает реакцию незавершенной. Фурфурол может заменять формальдегид и реагировать с резорцином с образованием гидрогеля. Хотя фурфурол и имеет меньшую реакционную способность по сравнению с формальдегидом, он более безопасен для здоровья человека и в большей степени соответствует концепции экологичности и защиты окружающей среды.

В последние годы становится актуальным получение СА из биомассы. Более того, характеристики различных видов биомассы делают полученные СА уникальными. Целлюлоза является наиболее распространенным возобновляемым ресурсом биомассы, обладает хорошими механическими свойствами, поэтому приготовленные на ее основе углеродные аэрогели обладают выдающимися механическими свойствами и имеют хорошие перспективы применения в гибких электродах. Крахмал можно желатинизировать при высокой температуре, а при охлаждении до комнатной температуры он может образовывать гидрогель. Альгинат натрия можно хелатировать ионами поливалентных металлов (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}) с образованием гидрогеля. По сравнению с традиционными органическими гидрогелями процесс получения гидрогелей из этих биомасс более прост и удобен. Кроме того, в процессе преобразования гидрогеля, образованного альгинатом натрия и ионами металлов, в СА, ионы металлов могут превращаться в оксиды металлов, тем самым реализуя композит из оксидов металлов и углеродных материалов. Используя хитозан в качестве прекурсора для получения СА, азотсодержащие СА можно получить напрямую, устраняя необходимость в дополнительных стадиях легирования азотом. Хотя углеродные материалы из биомассы в настоящее время являются спорными из-за влияния процесса изготовления и состава на электрохимические характеристики накопителей энергии, выбор подходящих источников биомассы может облегчить синтез необходимых углеродных материалов.

Д. Карбидный углерод

Карбидный углерод/карбидные производные углерода (*англ.* carbide derived carbon, CDC) – это пористый углеродный материал, полученный с использованием карбидов металлов (а также карбонитридов или оксикарбидов) в качестве прекурсора для селективного удаления металлов или металлоидов в форме газообразных хлоридов с помощью горячего хлора при высоких температурах (400–1200 °C). Удельная поверхность CDC составляет более 3000м^2/г при объеме пор 55–80% и он обладает высокой электрохимической стабильностью. Важная особенность структуры CDC – узкое распределение пор по размерам; при этом возможен контроль пор на атомном уровне в диапазоне 0,5–3 нм регулированием параметров реакции.

Поэтому CDC является идеальным материалом для изучения влияния размера пор на характеристики электрода суперконденсатора. Часто используемым карбидным прекурсором для получения CDC является карбид титана (TiC). При точном контроле времени хлорирования можно получить выход CDC более 98%. Исследования показали, что CDC с крупными частицами, полученный из TiC, имеет такие же электрохимические характеристики, как и CDC с мелкими частицами, экономя время измельчения и процесс просеивания, а также снижая стоимость производства электродов. Полиорганосилсесквиоксаны (важный класс кремнийорганических полимеров с общей формулой $RSiO_{1.5}$) часто используются как органический прекурсор для получения CDC. Полиорганосилсесквиоксан можно подвергнуть пиролизу при высокой температуре с образованием оксикарбида кремния, а затем хлорировать с получением CDC. Технология реактора MicroJet [199] позволяет осуществлять непрерывное получение крупномасштабных полиорганосилсесквиоксановых сфер в больших масштабах (10–15 г/мин). Регулируя соотношение органических функциональных групп (фенильных и винильных), полученные CDC могут сохранять первоначальную сферическую форму. Такие полимерные керамические (polymer-derived ceramic, PDC) материалы пригодны в качестве прекурсоров для синтеза карбидного углерода. При хлорном травлении PDC при высоких температурах удаляются кремний и кислород, что приводит к образованию нанопористого углерода. Чистые поли(фенил-силсесквиоксановые) сферы теряют свою форму во время термического процесса, подвергаясь дальнейшим реакциям конденсации. Тем не менее сферическая форма сохранялась во время термической обработки после добавления винильных функциональных групп. Соотношение винильных и фенильных функций контролировало структуру пор и общий выход CDC, позволяя увеличить с 2 мас.% до 22% по массе. Общий объем пор варьировался в пределах 1,3–2,1 см^3/г, а удельная площадь поверхности – в пределах 2014–2114 м^2/г. Высокая площадь поверхности и большой объем пор делают эти материалы привлекательными для электродов суперконденсаторов высокой мощности. Удельная емкость лучшего образца при

низких скоростях в 1 М тетрафторборате тетраэтиламмония в растворителе ацетонитриле (ACN) составила 116 Ф/г (при 5 мА/г) и все еще 80 Ф/г при очень высоких скоростях (при 100 А/г).

Силиконовая смола также образует оксикарбид кремния в процессе пиролиза, поэтому ее можно использовать в качестве прекурсора для производства CDC. Силиконовую смолу можно вытянуть в волокна путем электроформования, а волокна CDC могут быть получены при высокотемпературном пиролиза и хлорирования этих волокон, которые можно использовать в качестве самонесущих волокнистых пленочных электродов. По сравнению с электродами со связующими, самонесущие электроды имеют более высокую емкость и способность выдерживать повышенную мощность. Кроме того, CDC может быть смешан с графитом или псевдоемкостными материалами для дальнейшего улучшения его электрохимических характеристик. Введение гетероатомов также является распространенным методом увеличения емкости углеродных материалов. CDC можно получить непосредственно из прекурсоров, содержащих гетероатомы (например, карбонитрид кремния SiCN), без дополнительных стадий. Следует отметить, что при слишком высокой температуре значительно снизится количество атомы азота. Поэтому температуру при получении CDC с помощью SiCN обычно поддерживают ниже 800°C. Кроме того, поры CDC в основном имеют микроразмеры, поэтому его электрохимические характеристики при высокой плотности мощности неудовлетворительны. Следовательно, CDC лучше преобразовать в углеродные аэрогели, чтобы увеличить содержание мезопор и улучшить электрохимические характеристики при высокой плотности мощности.

Е. Активированный уголь

Активированный уголь (АУ) в настоящее время является широко используемым углеродным материалом. Впервые он был зарегистрирован в Древнем Египте в 3750 г. до н.э. В 1900 г. шведский химик фон Острейко получил два патента на активированный уголь, что ознаменовало вступление активированного угля в коммерческую эру. АУ обладает превосходными электрохимическими характеристиками, такими как большая удельная площадь поверхности, быстрый перенос ионов/электронов, контролируемая химия поверхности, что делает его перспективным кандидатом в качестве электродного материала для электрохимических устройств. Производство активированного угля обычно состоит из двух процессов – карбонизации и активации, которые могут быть либо реализованы в отдельных реакциях, либо объединены в одном процессе.

Первым шагом является карбонизация богатого углеродом органического прекурсора угля в инертной атмосфере при низкой температуре, обычно от 400°C до 850°C. В качестве прекурсоров могут быть использованы растительное и животное сырье (древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др.), минеральное сырье (торф, угли, пек, смола, каменноугольный

и нефтяной коксы), синтетические смолы и полимеры. В процессе карбонизации большая часть неуглеродных элементов удаляется, а оставшиеся атомы углерода агрегируют в ароматическую кольцевую систему.

Метод химической карбонизации водным раствором H_2SO_4 также позволяет превращать органические прекурсоры в уголь. АУ, полученный методом химической карбонизации, имеет меньший выход, более широкое распределение пор по размерам и поверхность, богатую функциональными группами карбоновой кислоты.

Второй шаг – активировать уголь для дальнейшего развития пор внутри материала. Активацию проводят при высокой температуре, часто с добавлением химических агентов с целью придания углю необходимых свойств. В процессе газовой активации водяным паром, диоксидом углерода и кислородом при температурах 500–900°C имеет место окисление, выгорание части неорганизованного углерода и элементарных кристаллитов и формирование развитой пористой структуры частиц АУ. Применяют также жидкофазную активацию с помощью щелочи и азотной кислоты. В зависимости от технологии изготовления удельная площадь поверхности активированных углей находится в очень широком диапазоне от ~500 до 3261 м^2/г, что приводит к удельной емкости в пределах от 102 до 268 Ф/г. АУ содержат три вида пор: микропоры, мезопоры и макропоры, причем наибольший вклад в величину площади удельной поверхности вносят микропоры, а затем мезопоры. Одновременно с изменением пористой структуры углеродных материалов в ходе их активации происходит формирование химической поверхностной (двумерной) структуры и изменение электрофизических характеристик.

Химический состав поверхности АУ, их электрофизические характеристики и пористая структура оказывают важнейшее влияние на электрохимические и емкостные свойства СК. Таким образом, высокая пористость, большая удельная поверхность, высокая проводимость и плотность энергии при сохранении высокой мощности, а также низкая стоимость делают АУ самым первым и наиболее широко используемым электродным материалом на основе углерода для суперконденсаторов.

Процесс активации является ключевым этапом, который определяет характеристики переменного тока в АУ в качестве материала электрода. Различные методы и параметры активации (количество активатора, температура активации и время активации) определяющим образом влияют на удельную поверхность, распределение пор по размерам и поверхностные группы АУ. Эти факторы являются ключом к определению эффективности переменного тока в качестве электродов СК. Методы активации обычно можно разделить на физическую активацию и химическую активацию. Физическая, или термическая, активация заключается в активации угля в окислительном газе при температуре 700–1200°C, при этом большое количество атомов углерода внутри материала удаляется с образованием пористой структуры. Наиболее часто используемыми окислительными газами для

физической активации являются пар и CO_2, которые увеличивают удельную поверхность материала, но их влияние на размер пор различно. В процессе активации оба они могут создавать более активные центры внутри материала. Отличие состоит в том, что в процессе активации паром поверхностная кислородная группа и микропористость материала практически не изменяются.

Реакция в основном происходит у входа в микропоры, вызывая расширение микропор. В процессе активации CO_2 поверхностная кислородная группа и микропористость материала значительно увеличиваются, и реакция в основном происходит внутри микропор, что приводит к образованию большего количества новых микропор. Изучая влияние времени активации CO_2 на структуру пор АУ, установили, что в начале активации микропоры и мезопоры увеличиваются одновременно.

Затем микропоры уменьшаются, а мезопоры увеличиваются. Если время активации слишком велико, микропоры и мезопоры уменьшатся одновременно. Воздух также часто используют в качестве окислительного газа для получения АУ. Поскольку физическая активация увеличивает удельную площадь поверхности за счет удаления многих атомов углерода внутри материала, выход АУ, полученного путем физической активации, является низким. Таким образом, физическая активация позволяет избежать попадания примесей, внутреннюю структуру пор легко контролировать, при этом стоимость процесса невысокая.

Химическая активация заключается в добавлении активирующих химических агентов (KOH, $ZnCl_2$, NaOH, K_2CO_3, H_3PO_4 и $FeCl_3$) при пиролитическом разложении исходных углеродсодержащих веществ, которые выполняют также роль дегидратирующих агентов, окислителей и подавляют смолообразование.

Химическая активация представляет собой стадийный процесс, при котором карбонизация и активация осуществляются одновременно в диапазоне температур 300–950 °C, что влияет на процесс сжигания и приводит к получению хорошей пористой структуры. Например, при активации с использованием KOH протекают следующие реакции:

$6KOH + 2C \rightarrow 2K + 2K_2CO_3 + 3H_2$,

$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2$,

$CO_2 + C \rightarrow 2CO$,

$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO$,

$K_2O + C \rightarrow 2K + CO$.

Металлический калий внедряется в кристаллический углерод во время процесса активации, что делает углерод неупорядоченным. Реакция атомов C с KOH и удаление солей калия приводит к образованию множественных пор в материале. Также в качестве химических активаторов часто используются $ZnCl_2$ и H_3PO_4, которые в основном способствуют дегидратации в процессе карбонизации, дальнейшему концентрированию (обуглероживанию) и ароматизации углерода, образуя тем самым поры. Кроме того, в качестве активаторов пригодны HNO_3 и $NH_3 \cdot H_2O$,

которые добавляют в АУ атомы N, одновременно увеличивая удельную площадь поверхности и удельную емкость материала. Следует отметить, что углеродные материалы, активированные $NH_3 \cdot H_2O$, имеют более высокое содержание N, чем активированные HNO_3. Несмотря на то, что эти активаторы эффективно увеличивают удельную поверхность, они наносят ущерб окружающей среде и не соответствуют концепции зеленой защиты окружающей среды. В последние годы в качестве активаторов для увеличения удельной поверхности АУ используют K_2CO_3 и $KHCO_3$. Например, при температуре ниже 800 К целлюлоза и гемицеллюлоза могут быть модифицированы K_2CO_3, увеличивается выход АУ.

По сравнению с физической активацией температура реакции химической активации ниже, пористая структура более развита и выход АУ выше, но и стоимость выше. Более того, физическую активацию можно комбинировать с химической активацией для получения АУ, что позволяет снизить температуру активации и количество химических реагентов для уменьшения затрат. Исследования показали, что использование K_2CO_3 в качестве химического активатора и воздуха в качестве физического активатора может оказывать синергетический эффект: воздух может способствовать выработке K_2O, тем самым увеличивая эффективность активации. Кроме того, некоторые прекурсоры биомассы изначально содержат щелочной металл, который может самоактивироваться в процессе карбонизации для получения АС с высокой удельной поверхностью.

Электрохимические свойства АУ, полученных из разных прекурсоров, также существенно различаются. Как указано выше, прекурсоры обычно можно разделить на минералы и биомассу. Основные минеральные прекурсоры – это уголь, нефтяной кокс и пек. Природные минералы часто содержат различные гетероатомы. Исследования показали, что КОН в процессе активации реагирует с S с образованием K_2S и K_2SO_4, что приводит к уменьшению фактического соотношения КОН/уголь и уменьшению эффекта активации. Увеличение количества КОН может устранить влияние S на эффект активации. Однако запасы природных полезных ископаемых не бесконечны, что ограничивает перспективы минеральных АУ. Поэтому АУ на основе биомассы привлекают все большее внимание. Биомасса из сельскохозяйственных продуктов и отходов является многообещающим прекурсором для производства активированного угля, поскольку она широко распространена и возобновляема, проста в обработке и экологически безопасна. Скорлупа орехов и древесина являются наиболее часто используемыми прекурсорами АУ. Используя древесину ивы в качестве прекурсора и КОН в качестве активатора, можно получить АУ с удельной поверхностью до 2793 $м^2/г$, а в полученной из такого АУ трехэлектродной системе СК – удельную емкость 395 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Другие виды биомассы (солома, кора деревьев, фрукты и т.д.) также используются в качестве прекурсоров для получения АУ, и все они демонстрируют хорошие электрохимические характеристики.

Работоспособность электрохимических устройств с электродами, выполненными из полученного из разных прекурсоров активированного угля, оценивается методами электрохимической импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда. Для повышения электронной проводимости в углеродный скелет вводят различные гетероатомы (N, O, P и др.). Активированный уголь используется в качестве электродов в устройствах накопления энергии, таких как СК, псевдоконденсаторы, гибридные СК.

Ж. Другие углеродные материалы

Металлоорганические каркасы (МОК, *англ.* metal-organic frameworks, MOF_S) представляют собой класс кристаллических пористых координационных полимерных материалов с высокой площадью поверхности. Они имеют модульное строение и благодаря этому характеризуются огромным разнообразием возможных структур, что дает исследователям широкий простор при создании материалов с необходимыми свойствами. Каркас МОК состоит из органических молекул – линкеров, которые связывают вторичные структурные единицы (малые кластеры или ионы металлов, координированные кислородом, реже – фтором и другими неметаллами). Концепция МОК была впервые предложена О.М. Яги в 1995 г., когда развивалась идея модульного синтеза функциональных материалов с высокими показателями удельного объема внутренних пор, точно заданными размерами полостей и периодической структурой. МОК имеют многообещающие применения во многих областях благодаря их высокой удельной поверхности, регулируемой структуре на молекулярном уровне, и высокоупорядоченным порам. На сегодня накоплена большая база и опубликовано множество разработок по материалам для суперконденсаторов, основанных на МОК и их производных в разных размерностях, начиная от 1D-нанопорошков до 2D-нанопленок и 3D-аэрогелей, а также 4D самоподдерживающихся электродов.

Пористые углеродные материалы, приготовленные с использованием МОК в качестве прекурсоров, приобретают преимущества МОК и дополнительно улучшают химические и механические свойства. Превосходные свойства углерода (морфология и изобилие каналов для быстрой миграции ионов электролита и электронов), полученного из МОК, позволяют использовать его в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Al является наиболее распространенным металлическим элементом в земной коре, поэтому иерархически активированный пористый углерод, полученный из Al-МОК, привлек внимание к обширным исследованиям в области суперконденсаторов. Монетоподобный пористый углерод, полученный с использованием Al-МОК в качестве прекурсора, имеет удельную емкость 323 Ф/г при 1 мВ/с. Элемент Al превращается в Al_2O_3 в процессе пиролиза. Удаление Al_2O_3 может оставить в материале каналы размером 4,6 нм. По сравнению с Al_2O_3, удаление групп MgO может привести к образованию пор меньшего размера, что способствует созданию более высокой емкости СК.

Zn-МОК также часто используются в качестве прекурсоров пористого углерода из-за низкой температуры кипения Zn, который можно напрямую удалить путем газификации при высоких температурах. Загрузка гетероатомов – распространенный метод улучшения емкости углеродных материалов. Цеолитный имидазолатный каркасный материал ZIF-8 (от *англ*. Zeolite Imidazolate Framework, общая формула $Zn(MIM)_2$, где MIM – это 2-метилимидазолат) часто используется в качестве прекурсора пористого углерода из-за его высокой удельной поверхности и высокого содержания азота, атомы которого повышают смачиваемость углеродной поверхности водным электролитом, улучшают их контакт и увеличивают емкость за счет вклада псевдоемкости. Однако в ZIF-8 преобладают микропоры, поэтому в приготовленных на его основе АУ также преобладают микропоры, что ограничивает скорость переноса ионов электролита внутрь материала. Некоторые исследователи использовали в качестве активатора силикат натрия (Na_2SiO_3), чтобы активированный уголь, полученный из ZIF-8, содержал больше мезопор, тем самым увеличивая скорость переноса ионов электролита. Используя родамин В в качестве матрицы, также получили АУ на основе ZIF-8 с большим количеством мезопор. Совместное осаждение может еще больше повысить емкость углеродных материалов. Например, получили солегированные N/P/O пористые углеродные структуры на основе Co-МОК методом одностадийного пиролиза с использованием гекса-(4-карбоксил-фенокси)циклотрифосфазена в качестве органической структурной единицы. Была зарегистрирована превосходная электрохимическая емкость 2564 Ф/г при плотности тока 1 А/г в 5 М KOH и емкость 1164 Ф/г при увеличении тока до 20 А/г , что демонстрирует выдающиеся характеристики материалов Co-MOF. Углерод, полученный из МОК, обычно существует в виде порошка, поэтому в процессе изготовления электрода часто приходится добавлять связующие, что может снижать производительности электрода. В ряде экспериментов изготавливали композиционные материалы из гибких пористых плёнок АУ, полученного из МОК, и УНТ в качестве электрода для суперконденсаторов без связующего вещества. Необходимо принимать во внимание противоречие некоторых характеристик структуры пористого углерода, полученного из МОК: удаление металлических частей может привести к образованию большего количества пор, а сохранение металлических частей может улучшить псевдоемкость. Есть положительный опыт использования солей NaCl или KCI в качестве твердого растворителя в шаблонах МОК и последующего однореакторного механохимического постсинтеза иерархически пористых МОК. Соль можно промыть водой для получения иерархической микро-, мезо- и макропористой структуры МОК с высоким выходом, при этом катионы металла могут остаться в углероде.

Ковалентные органические каркасы (*англ*. covalent organic frameworks, COFs) – еще один класс кристаллических пористых материалов, полученный в 2005 г. COFs состоят из легких элементов, таких как C, O, N и B, соединенных

ковалентными связями. Подобно металлоорганическим каркасам, COFs также имеют большую площадь поверхности и контролируемую структуру пор. Более того, наличие собственных гетероатомов позволяет проводить пиролиз COFs с образованием пористого углерода, не содержащего металлов, но допированного гетероатомами. Получены N-легированные пористые углеродные материалы с удельной емкостью 449,5 Ф/г (при 1 А/г) при использовании в качестве прекурсоров триазинил-COFs с -NH-связями. Прямая карбонизация COFs может разрушать структуру пор, что ведет к уменьшению удельной поверхности. Пористые ароматические каркасные материалы соединяются стабильными ковалентными C-C-связями, что обеспечивает целостность структуры при высокой температуре, избегая, таким образом, разрушения пористой структуры. Активация может увеличить удельную поверхность углеродных материалов, тем самым в определенной степени снижая потерю удельной поверхности, вызванную коллапсом пор.

В ряде экспериментов использовали COFs в качестве прекурсора и K_2CO_3 в качестве темплата и активатора для получения углеродного материала с иерархической пористой структурой, удельная емкость которого составила 1711 Ф/г (при 1 А/г). Использование темплатного пиролиза также может эффективно решить проблему коллапса пор. Однако для удаления шаблонов обычно требуется сильная кислота (например, HF), что небезопасно для окружающей среды. Приготовлены пористые угли, легированные бором, путем прямого пиролиза COFs на основе бора. Образование оксидов бора при карбонизации действует как темплат. А оксиды бора легко удаляются промыванием водой.

Подводя итоги, следует сказать:

– с ростом спроса на хранение энергии суперконденсаторы стали одними из ведущих устройств хранения энергии благодаря их высокой плотности мощности и длительному сроку службы;

– в последние годы рынок суперконденсаторов растет из года в год, и индустрия суперконденсаторов знаменует собой быстрое развитие;

– высокая удельная поверхность, богатая пористая структура, отличная электропроводность и химическая стабильность углеродных материалов делают их широко востребованными электродными материалами для суперконденсаторов;

– чтобы удовлетворить спрос на углеродные материалы для суперконденсаторов, проводятся обширные исследования по улучшению электрохимических свойств углеродных материалов;

– механизм накопления энергии в углеродных суперконденсаторах и материалах углеродных электродов сегодня достаточно хорошо изучен;

– получены обширные данные о механизме накопления энергии, в том числе несколько распространенных моделей хранения энергии (классическая модель двойного электрического слоя, модель электрического двухцилиндрового конденсатора, модель электрического конденсатора с проволокой в цилиндре, модель экзоэдрального конденсатора и модель сэндвич-конденсатора), а также проверка и

исследование этих моделей с использованием молекулярно-динамического моделирования и методов *in situ* в последние годы;

– материалы углеродных электродов включают углерод луковичного типа, углеродные нанотрубки, углеродный аэрогель, карбидный углерод, активированный уголь и другие углеродные материалы;

– положительная кривизна структуры луковичного углерода определяет его, более высокую удельную мощность по сравнению с пористыми углеродными материалами;

– луковичный углерод имеет большие преимущества в средах, где требуется мгновенная высокая плотность мощности; однако луковичный углерод обладает меньшей удельной поверхностью и, следовательно, невысокой плотностью энергии;

– углеродные нанотрубки тоже имеют положительную кривизну, и их удельная мощность выше, чем у пористых углеродных материалов, но немного ниже, чем у луковичных углеродов; кроме того, углеродные нанотрубки обладают хорошими механическими свойствами, что делает их перспективными для применения в области гибких устройств;

– графен – самый популярный углеродный материал последних лет; сверхвысокая удельная поверхность и хорошие механические свойства делают его одним из идеальных материалов для углеродных электродов; с расширением исследований графена стоимость его производства снижается, что имеет большое значение для его применения в производстве;

– углеродный аэрогель – это углеродный материал с иерархической пористой структурой, позволяющей сочетать плотность мощности и плотность энергии; однако процесс получения углеродного аэрогеля сложен, а себестоимость производства высока, что существенно ограничивает его практическое применение; кроме того, углеродный аэрогель имеет меньшую объемную плотность энергии из-за высокой пористости;

– карбидный углерод представляет собой микропористый углеродный материал; его главная особенность заключается в том, что поры в нем можно контролировать на атомном уровне в диапазоне 0,5–3 нм; таким образом, углерод, полученный из карбидов, является идеальным материалом для изучения влияния размера пор на электрохимические характеристики;

– активированный уголь – самый ранний и широко используемый углеродный материал; хотя электрохимические характеристики некоторых других углеродных материалов лучше, чем у активированного угля, низкая стоимость активированного угля позволяет ему по-прежнему занимать основную позицию на рынке углеродных материалов.

Что касается коммерциализации материалов, наиболее важным вопросом является стоимость. В промышленном производстве стоимость имеет приоритет над производительностью. Поэтому хоть и разработаны разновидности углеродных материалов с электрохимическими характеристиками лучше, чем у активированного

угля, но активированный уголь по-прежнему доминирует на рынке угольных электродов для суперконденсаторов. Непрерывная оптимизация прекурсоров и процессов подготовки для снижения затрат всегда будет движущей силой исследований и разработок углеродных материалов.

С другой стороны, с ростом требований к суперконденсаторам все больше и больше углеродных материалов будут соответствовать особым потребностям. Например, углеродные материалы, которые могут обеспечивать сверхвысокую мгновенную мощность или стабильную выходную мощность в экстремальных условиях. Наиболее примечательным материалом здесь является гибкий углеродный электродный материал суперконденсатора. Гибкие электронные устройства являются текущей темой исследований и будущей тенденцией развития, поэтому гибкие углеродные электродные материалы суперконденсатора станут будущим направлением исследований. Углеродные электродные материалы, которые в настоящее время используются для гибких суперконденсаторов, – это в основном углеродные нанотрубки и графен. Поэтому будущими направлениями исследований станут снижение стоимости изготовления, улучшение их электрохимических характеристик или разработка других недорогих углеродных материалов для использования в гибких суперконденсаторах.

Суперконденсаторы будут играть важную роль в будущем хранения энергии. В некоторых приложениях, требующих высокой мощности или высокой безопасности, суперконденсаторы занимают незаменимую позицию. Как наиболее часто используемые электродные материалы для суперконденсаторов, углеродные материалы будут привлекать все больше и больше исследований.

В таблице 7.2 представлены основные типы функциональных материалов для хранения электрической энергии.

Таблица 7.2

Электрохимические характеристики различных углеродных материалов

Материал электрода	Удельная емкость	Электролит	Плотность энергии	Удельная мощность	Циклическая стабильность
Углеродный нанолуковичный графен	98,6 мкФ/см^2 120 Гц	1 M $EMIMBF_4$/ACN	28,8 мВт·ч/см^3	102 Вт/см^3	98 % 50 000 циклов
δ-MnO_2/ углеродные нано-луковицы	321 Ф/г 2 мВ/с	1M Na_2SO_4	49,6 Вт·ч/кг	904 Вт/кг	75 % 6000 циклов
Легированные серой углеродные нано-луковицы	305 Ф/г 2 А/г	1M Na_2SO_4	10,6 Вт·ч/кг	1004 Вт/кг	95 % 10 000 циклов
Углеродные нанолуковицы, активированные КОН	115 Ф/г 3 А/г	2M KNO_3	8,5 Вт·ч/кг	153 кВт/кг	89% 4000 циклов
Луковичный углерод, легированный хиноном	288 Ф/г 1 А/г	1M Na_2SO_4	6,4 Вт·ч/кг	19,2 кВт/кг	90% 10 000 циклов
Луковичный углерод,полученный из переработанных шин	622 Ф/г 2 А/г	3M KOH	23 Вт·ч/кг	292 кВт/кг	97% 10 000 циклов

Продолжение табл. 7.2

Материал электрода	Удельная емкость	Электролит	Плотность энергии	Удельная мощность	Циклическая стабильность
Пористый аэрогель, состоящий из углеродных луковиц	157 Ф/г 500 мА/г	1M $TEABF_4$/PC	24,2 Вт·ч/кг	6,75 кВт/кг	81,5% 8000 циклов
Выровненные углеродные нанотрубки	270 Ф/г 0,1 А/г	3M EMI-BF4	75 Вт/л	25 кВт/л	98% 5000 циклов
Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ)	42,2 Ф/г 0,25 А/г	TBAP/THF	2,1 Вт·ч/кг	0,11 кВт/кг	92% 10 000 циклов
VN/МСУНТ	160 Ф/г 2 мВ/с	0,5M Na_2SO_4	38,7 Вт·ч/кг	7,3 кВт/кг	80% 1000 циклов
MnO_2/УНТ	370 Ф/г 0,5 А/г	1M Na_2SO_4	27 Вт·ч/кг	225 Вт/кг	100% 4000 циклов
Наночешуйки MnO_2/УНТ	1072 Ф/г 1 А/г	1M Na_2SO_4	99,4 Вт·ч/кг	1000 Вт/кг	83,4% 1000 циклов
CN/УНТ	110мФ/см^2 0,3 мА/см^2	1M H_2SO_4	16 мкВт·ч/см^2	3,6 мкВт/ см^2	93% 10 000 циклов
$Ti_3C_2T_X$(MXene)/УНТ/ пропилен карбонат (PC)	364,8 мФ/см^2 0,5 мА/см^2	6M KOH	10,5 мкВт·ч/см^2	29,8 мкВт/ см^2	90% 15 000 циклов
УНТ/нержавеющая сталь@ионная жидкость (IL)	329,13 Ф/г 0,1 В/с	Гель PVA/KOH	66,7 мВт·ч/см^3	8,89 Вт/см^3	91,9% 1000 циклов
УНТ	15,34 Ф/см^3 1,31 А/см^3	LiCl/PVA	1,2 мВт·ч/см^3	11,8 Вт/см^3	97,7% 10 000 циклов
Графен/полианилин сополимер	170,1 Ф/г 5 мВ/с	0.5 M H_2SO_4	15,3 Вт·ч/кг	50 Вт/кг	94,9% 5000 циклов
Графеновые материалы (GMs)	205 Ф/г 100 мА/г	30 мас.% KOH	28,5 Вт·ч/кг	10 кВт/кг	90% 1200 циклов
Полипиррол/графен	373,2 мФ/см^2 0,5 мА/см^2	PVA/KCl гидрогель	5,18 мВт·ч/кг	52 мВт/см^3	96,8% 10 000 циклов
Ковалентно модифицированный восстановленный оксид графена (DMFrGO)	193,5 Ф/г 1 А/г	Гель PVA/KOH	11,35 Вт·ч/кг	649,7 Вт/кг	73,8% 5000 циклов
Восстановленный оксид графена/ графеновые квантовые точки rGO/GQDs	312 Ф/г 0,5 А/г	1M H_2SO_4	22,2 Вт·ч/кг	500 Вт/кг	91,6% 10 000 циклов
Высокогофрированные графеновые листы (HCGS)	349 Ф/г 2 мВ/с	6M KOH	30,4 Вт·ч/кг	547 Вт/кг	108% 5000 циклов
Гофрированные графеновые листы	95,6 мФ/см^2 10 мВ/с	Гель PVA/ H_2SO_4	14,8 Вт·ч/л	53,6 Вт/л	99% 10 000 циклов
Перфорированные листы графена на никелевой пене (PG-Ni)	460 Ф/г 0,5 А/г	1M KOH	11,3 Вт·ч/кг	2000 Вт/кг	89,5% 10 000 циклов
Углеродный аэрогель (CA)	–	1M $TEABF_4$/ ACN	22,9 Вт·ч/кг	23 кВт/кг	–
Орторомбический оксихлорид железа в пористой матрице углеродного аэрогеля (FeOCl@CDCA)	1618 мФ/см^2 2 мА/см^2	1M H_2SO_4	289 мкВт·ч/см^2	1,8 мВт/см^2	90% 10 000 циклов
NPCA	213,1 Ф/г 1,0 А/г	6M KOH	14,8 Вт·ч/кг	2,76 кВт/кг	91,77% 20 000 циклов
NSCA	249,9 Ф/г 1,0 А/г	6M KOH	19,61 Вт·ч/кг	10,0 кВт/кг	98,44% 15 000 циклов
SiOCDC-2	86 Ф/г 30 А/г	1M $TEABF_4$/ ACN	33 Вт·ч/кг	310 кВт/кг	95% 10 000 циклов

Окончание табл. 7.2

Материал электрода	Удельная емкость	Электролит	Плотность энергии	Удельная мощность	Циклическая стабильность
Vi-SiOC-CDC	116 Ф/г 5 мА/г	1M $TEABF_4$/ ACN	12 Вт·ч/кг	41 кВт/кг	–
MnO_2/CDC	255,8 Ф/г 1 А/г	1M H_2SO_4	12,6 Вт·ч/кг	3997,7Вт/кг	92.2% 2000 циклов
SBC-600	486 Ф/г 0,5 А/г	6M KOH	28,6 Вт·ч/л	380 Вт/л	91% 10 000 циклов
Высокопористый активированный уголь из ивовой древесины (WW-KOH9)	201 Ф/г 0,5 А/г	1M H_2SO_4	23 Вт·ч/кг	223 Вт/кг	94% 5000 циклов
Активированный уголь, легированный азотом	324 Ф/г 0,5 А/г	6M KOH	48,9 Вт·ч/кг	750 Вт/кг	95% 10 000 циклов
Морские водоросли Nori/$ZnCl_2$ – 2:1	220 Ф/г 0,1 А/г	6M KOH	6,1 Вт·ч/кг	50 Вт/кг	96,6% 5000 циклов
Активированные угли, легированные азотом (NACs)	185 Ф/г 0,4 А/г	$LiPF_4$	230 Вт·ч/кг	1747 Вт/кг	76,3% 8000 циклов
Углерод, полученный из Al-MOK	323 Ф/г 1 мВ/с	6M KOH	36,5 Вт·ч/кг	165 Вт/кг	88,5% 8000 циклов
Углерод, полученный из Mg-MOK	362,5 Ф/г 1 А/г	6M KOH	15,6 Вт·ч/кг	372,2 Вт/кг	94,2% 150 000 циклов
Углерод, полученный из цеолитоподобных имидазолатных каркасов (ZIF-8)	263 Ф/г 1 А/г	6M KOH	4,66 Вт·ч/кг	0,21 кВт/кг	96,07% 10 000 циклов
Co/C-650	739,6 Ф/г 1 А/г	6M KOH	30,4 Вт·ч/кг	800 кВт/кг	80,6% 5000 циклов
HPCF	381,2 Ф/г 5 мВ/с	6M KOH	9,1 Вт·ч/кг	3500 Вт/кг	95% 10 000 циклов
HPF/C	602,3 Ф/г 1 А/г	6M KOH	30,6 Вт·ч/кг	600 Вт/кг	86,5 % 10 000 циклов
TPI-P-700	423 Ф/г 1 А/г	1M H_2SO_4	10,5 Вт·ч/кг	5000 Вт/кг	100% 10000 циклов

Примечание. $EMIMBF_4$/ACN – 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate/acetonitrile; $TEABF_4$/PC – tetraethylammonium tetrafluoroborate/propylene carbonate;
TBAP/THF – tetrabutylammonium perchlorate/tetrahydrofuran;
DMFrGO – N,N-dimethylformamide and reduced graphene oxide; HCGS – highly corrugated graphene sheets;
FeOCl@CDCA – оксихлорид железа@cellulose-derived carbon aerogel

7.2. ФЭМ для накопления тепловой энергии. Материалы с фазовыми переходами

7.2.1. Общие представления

В настоящем разделе рассматриваются вопросы, связанные с накоплением и хранением тепловой энергии. Основное внимание будет уделено материалам на фазовых переходах (МФП, или фазоизменяемым материалам, *англ.* phase change materials, PCMs), в которых можно хранить и освобождать тепло за счет внутреннего

(скрытого, латентного) тепла. При этом основное внимание уделяется современным и перспективным функциональным материалам с фазовыми переходами. Информацию о стандартных материалах для тепловых аккумуляторов можно получить в литературе [169, 170].

Технология хранения тепловой энергии (ХТЭ, *англ.* thermal energy storage, TES) имеет широкие перспективы применения во многих областях, таких как энергосбережение в отоплении и кондиционировании воздуха, использование солнечной энергии и рекуперация отработанного тепла в промышленных и гражданских зданиях. Хранение тепла может быть организовано с помощью различных химических и физических процессов. В зависимости от основных технологий (явное и скрытое физическое хранение тепла) ХТЭ позволяет запасать, хранить и использовать избыточную тепловую энергию в более позднее время. Явное хранение тепла (*англ.* sensible heat storage, SHS) осуществляется путем изменения температуры материала хранения. Количество сохраняемой энергии определяется повышением температуры и удельной теплотой материала хранения (сохраненная энергия на единицу объема или массы). Например, изменение температуры теплоаккумулирующей среды на 50°C может генерировать плотность хранения энергии 200 МДж/м^3. Скрытое хранение тепла (*англ.* latent heat storage, LHS) зависит от тепловых взаимодействий, связанных с фазовым переходом материала (при постоянной температуре), обычно из жидкого в твердое состояние и наоборот. Из-за более высокого изменения тепловой энергии во время фазового перехода по сравнению с повышением температуры материала хранения при явном хранении тепла, скрытое хранение тепла позволяет достичь более высокой плотности тепла (до 500 МДж/м^3).

Обычно изменение скрытого тепла намного выше изменения явного тепла для данной среды, что связано с ее удельной теплоемкостью. Поэтому система LHS способна обеспечить значительную плотность хранения и аккумулировать тепло при постоянной температуре, соответствующей температуре фазового перехода среды хранения тепла. Хранение скрытой энергии на основе МФП, таких как парафины, гидраты солей и металлы, подробно изучено применительно к солнечной энергетике, тепловым насосам, терморегулированию космических аппаратов, хранению промышленного отработанного тепла и т.д.

Согласно технологической дорожной карте по хранению энергии, опубликованной Международным энергетическим агентством в 2014 г., в качестве основных компонентов для хранения скрытого тепла поставлена задача использования микро/наноматериалов с фазовым переходом (микро/наноМФП). В частности, для солнечных тепловых целей эта задача сводится к регулированию проблемы прерывистости солнечной энергии и повышению ежедневной эффективности ХТЭ солнечных тепловых установок (солнечных электростанций). Кроме того, применение солнечной тепловой энергии с использованием микро/наноМФП также приводит к улучшению экономических показателей и уменьшению загрязнения окружающей среды. Таким образом, использование микро/наноМФП считается надежным методом обеспечения бесперебойного электроснабжения и устойчивого экологического развития.

МФП хранят и используют энергию посредством поглощения/ высвобождения тепла наружу, когда происходит преобразование физического состояния между твердой и жидкой фазами (рис. 7.23).

Рисунок 7.24 поясняет суть материалов с фазовыми переходами для хранения тепла. Переходы из твердого в жидкое состояние и обратно идут через фазовые переходы (как правило, первого рода) с выделением или поглощением тепла. Напомним, что к фазовым переходам первого рода относятся испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, возгонка, переходы из одной кристаллической модификации в другую.

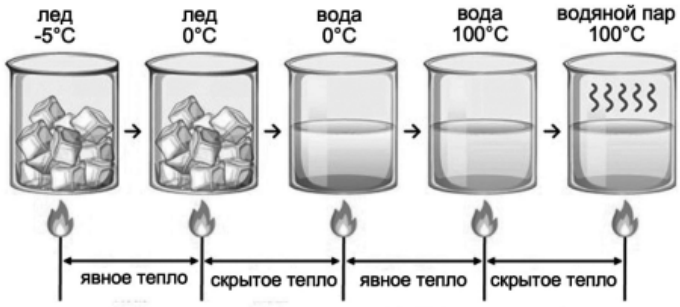


Рис. 7.23. Обратимые фазовые переходы с выделением и поглощением тепла в простых системах (лед-вода-водяной пар)

Рис. 7.24. Изменение температуры вещества с фазовым переходом при нагреве твердой фазы, плавлении и нагреве жидкой фазы

В качестве примера приведем процесс фазового перехода льда в воду, чтобы сопоставить количество скрытой теплоты, поглощаемой МФП в течение реального фазового перехода, с соответствующим количеством физической теплоты,

которая обычно поглощается в ходе стандартного процесса нагревания. При расплавлении льда поглощается ~ 335 кДж/кг скрытой теплоты. При дальнейшем нагревании вода поглощает только 4 кДж/кг физической теплоты, в то время как ее температура повышается на 1°C. Таким образом, воду необходимо нагревать с ~1°C до ~84°C для того, чтобы обеспечить поглощение того же количества тепла, которое поглощается при плавлении льда. Помимо льда (воды) известно более 500 натуральных и синтетических МФП, отличающихся друг от друга диапазонами температур фазового перехода и другими параметрами сохранения скрытой теплоты.

В таблице 7.3 приведены основные принципы хранения/высвобождения тепла, количество запасаемой энергии, средняя плотность хранения, достоинства, недостатки и требования к материалам для каждого метода ХТЭ. Физический метод аккумулирования явного тепла может обеспечить быструю зарядку/разрядку путем повышения или снижения температуры материалов ХТЭ, а также имеет тепловые потери и низкую объемную плотность ХТЭ. Физический метод аккумулирования скрытого тепла реализует ХТЭ высокой плотности путем поглощения энергии при постоянной температуре посредством фазовых изменений в материалах хранения (МФП). Преимуществами МФП являются относительно высокая объёмная и массовая плотность хранения тепловой энергии (в 5–14 раз выше по сравнению с аккумулирующими жидкостями), постоянная температура фазового перехода, химическая стабильность и экономическая эффективность. Именно МФП перспективны для солнечных технологий ХТЭ и в качестве радиаторов для рассеивания тепла мобильных устройств.

Химическое аккумулирование тепла (*англ.* thermochemical heat storage, TCHS, за счет тепловых эффектов обратимых химических реакций для хранения энергии, как в электрохимических батареях) достигает ХТЭ высокой плотности путем разрыва/образования химических связей для запасания/высвобождения тепловой энергии. Материал заряжается при подаче тепла с использованием разных химических реагентов (эндотермическая реакция) и один или несколько продуктов реакции хранятся по отдельности (отделение рабочей среды от теплоаккумулирующей среды); процесс разрядки происходит во время экзотермической реакции, когда реагенты вступают в контакт. Термохимические реакции можно рассматривать как своего рода смену фазового состояния смеси реагентов. Например, обратимые реакции гидратации/дегидратации оксидов металлов ($Mg(OH)_2/MgO$, $Ca(OH)_2/CaO$), разложение аммиачных солей галогенидов металлов ($MnCl_2/NH_3$, $MnCl_2–SrCl_2/NH_3$), карбонатов ($CaCO_3/CaO$, $SrCO_3/SrO$, $K_2CO_3·1{,}5H_2O$), хлоридов ($CaCl_2·6H_2O$, $LiCl·H_2O$, $FeCl_2$, $LaCl_3·7H_2O$, $KCl·MgCl_2·6H_2O$), сульфатов ($MgSO_4·6H_2O$, $Na_2SO_4·10H_2O$), гидроксидов ($Fe(OH)_2$) и гидридов металлов.

Емкость хранения системы TCHS зависит от используемой обратимой реакции: высокая энтальпия реакции соответствует высокой способности хранения

тепла. В зависимости от термохимической среды хранения тепла плотность хранения энергии может достигать 2000 МДж/м^3.Термохимические материалы подбираются по соответствию их свойств и условий процесса:

– высокая энтальпия реакции и высокая плотность хранения тепловой энергии в рабочих условиях;

– соответствующая теплопроводность для увеличения массо- и теплопередачи;

– полностью обратимая реакция и отсутствие вторичных реакций;

– низкая стоимость и распространенность;

– нетоксичные и некоррозионные материалы;

– температура регенерации, совместимая с конкретным применением (например, температура зарядки ниже 150°C для применения в строительном секторе и до 1000°C для применения в производстве электроэнергии на электростанциях).

Недостатки химического хранения тепла связаны с особенностями химических реакций, например, реализация превращения MgH_2/Mg требует хранения газообразного водорода и выполнения строгих условий протекания реакции (например, диапазон давления 50–100 бар). Подобно другим технологиям, системы TCHS также имеют некоторые недостатки, такие как сложность реакторного оборудования и ограничения по тепло- и массопереносу из-за низкой теплопроводности материалов для хранения.

Отметим, что для термохимического аккумулирования тепла помимо многочисленных обратимых химических реакций можно использовать механизмы сорбции/десорбции паров воды, аммиака, метилового спирта и других адсорбатов различными пористыми адсорбентами и абсорбентами. То есть подходящими обратимыми реакциями в низкотемпературном диапазоне являются сорбционные процессы (абсорбция или адсорбция) рабочей среды твердым веществом. Сорбенты с самым высоким потенциалом в системах сорбции – это кристаллические и аморфные материалы и их композиты с гигроскопичными гидратами неорганических солей. К таким адсорбирующим матричным материалам относятся: оксид алюминия, алюмофосфаты, силико-алюмофосфаты (SAPO), упорядоченный мезопористый кремнезем, МОК и цеолиты. Основными желательными свойствами адсорбционных материалов для термохимических теплоаккумулирующих приложений являются термическая устойчивость, высокая тепло- и водо-аккумулирующая способность, стабильность в последовательных циклах сорбции/десорбции, высокое сродство к сорбенту, наличие обильного запаса и устойчивость. Цеолиты (общая формула $M_a^{n+}[Si_xAl_yO_z]\cdot mH_2O$, где M_a^{n+} – внекаркасные катионы щелочных и щелочноземельных металлов с валентностью n, $[Si_xAl_yO_z]$ – цеолитный каркас, mH_2O – сорбированные молекулы воды), важный класс кристаллических алюмосиликатных микропористых материалов, широко используются в различных промышленных приложениях в качестве катализаторов, абсорбентов, материалов для

хранения газа, ионообменников и теплообменников. Цеолиты характеризуются каркасными структурами с однородными открытыми порами и системами каналов, способными адсорбировать большие количества молекул воды при комнатной температуре и при относительно низких давлениях. Синтетические цеолиты имеют преимущество в том, что они промышленным образом коммерциализируются в широком диапазоне форм (грануляты, экструдаты, пеллеты, порошки). Гидрофильность цеолитов, важное свойство для их применения в системах, работающих на солнечной энергии или отходящем тепле, в основном зависит от молярного соотношения Si/Al в каркасе, типа структуры каркаса и связанных с ним сменных внекаркасных катионных участков. Цеолиты типов A, Y и X с высоким содержанием Al применимы в термохимических системах хранения тепла. В частности, низкое соотношение Si/Al в цеолите типа фожазита X определяет его гидрофильные свойства, что приводит к водосорбционной способности от 0,28 до 0,33 кгH_2O/кг цеолита.

Таблица 7.3

Свойства типичных систем ХТЭ

Характеристика	**Накопление тепловой энергии**		
	Аккумулирование явного тепла (SHS)	**Аккумулирование скрытого тепла (LHS)**	**Химическое хранение тепла (TCHS)**
Принцип накопления/ высвобождения тепла	повышение/снижение температуры в материалах хранения (без фазового перехода)	фазовый переход в материалах хранения	образование/разрыв связей в обратимых химических реакциях
Примеры материалов	камень, бетон, вода, гранит, кирпич	парафины (CH_3–$(CH_2)_n$–CH_3) жирные кислоты ($CH_3(CH_2)_{2n}COOH$), расплавленные соли (K/$NaNO_3$, $CaCl_2$, $CaSO_4$ и др.), эвтектики	MgH_2(тв.) + ΔH_r ↔ Mg(тв.) + H_2(г/о), MO(тв.) + H_2O (г/о) ↔ $M(OH)_2$ + ΔH_r, M – Ca, Mg, $M_nA_m \cdot XH_2O$ + ΔHr ↔ $M_nA_m \cdot (X\text{-}Y)H_2O$ + YH_2O
Хранение тепла зависит	от увеличения температуры	от теплоты плавления	от энтальпии реакции
Плотность хранения энергии, ГДж/м^3	низкая, 0,18	умеренная, 0,36	высокая, 1,8
Сохраненная/ высвобождаемая энергия, Q (Дж)	$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT$	$Q = m \cdot \Delta H$	$Q = \Delta H_r$
	T_i и T_f – начальная и конечная температура, K, m – масса аккумулирующего материала, кг, C_p – удельная теплоемкость, Дж/(кг·K), ΔH – энтальпия фазового перехода, Дж/кг, ΔH_r – теплота реакции, Дж/кг		
Плотность энергии хранения (кДж/кг)	низкая, ~ 100–170	средняя, ~ 200–300	высокая, ~ 1500–4000

Окончание табл. 7.3

Характеристика	Накопление тепловой энергии		
	Аккумулирование явного тепла (SHS)	**Аккумулирование скрытого тепла (LHS)**	**Химическое хранение тепла (TCHS)**
Длительность хранения	зависит от теплопотерь	зависит от теплопотерь	теоретически неограниченная
Достоинства	• быстрая зарядка/ разрядка; • широкий интервал рабочих температур; • изменение объема меньше, чем при фазовом переходе; • надежность; • низкая цена; • технология коммерчески доступна	• хранение/ высвобождение тепла при постоянной температуре; • большой выбор доступных $T_{пл.}$; • химическая устойчивость МФП; • отсутствие расслаивания фаз и деградации; • стабильность циклов фазовых переходов; • отсутствие взаимодействия с материалом- «контейнером»; • МФП не ядовиты и не горючи; • стоимость; • технология выходит на рынок (pilot-scale)	• возможно хранение тепла при постоянной температуре; • высокая плотность хранения и меньший объем материала; • длительное хранение в качестве реагентов с малыми тепловыми потерями
Недостатки	• потери тепла, кратковременное хранение; • требуется большой объем материалов; • изменение температуры во время заряда/разряда	• возможно изменение объема во время фазового перехода; • медленная зарядка/разрядка; • переохлаждение; • некоторые МФП имеют низкую теплопроводность	• длительное хранение, транспортировка; • строгий контроль условий реакции; • возможно образование токсичных веществ; • технология на стадии научных исследований (laboratory-scale); • высокая стоимость
Требования к материалам ХТЭ	• высокая теплоемкость; • стабильность; • нетоксичность; • возможность транспортировки и хранения; • низкая цена	• высокая скрытая теплота на единицу объема или массы; • высокая теплопроводность; • соответствие температуры фазового перехода диапазону рабочей температуры системы охлаждения или нагрева, давление близко к атмосферному	• подходящая энтальпия; • обратимые реакции, отсутствие побочных реакций; • термическая и химическая стабильность; • короткое время регенерации

Тепловая энергия Q (Дж), запасенная в МФП, в определенном диапазоне температур от T_i до T_f состоит из явного тепла от повышения температуры и скрытого тепла от процесса фазового перехода: $Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p \mathrm{d}T + ma_{пл.}\Delta H_{пл.} + \int_{T_i}^{T_f} mC_p \mathrm{d}T$, где $T_{пл.}$ – температура плавления, °С, $a_{пл.}$– массовая доля расплавленного МФП, $\Delta H_{пл.}$– энтальпия плавления, Дж/кг.

В узком диапазоне температур вблизи точки плавления (зеленая область, рис. 7.25) емкость систем ХТЭ на основе МФП намного выше, чем у систем аккумулирования явного тепла.

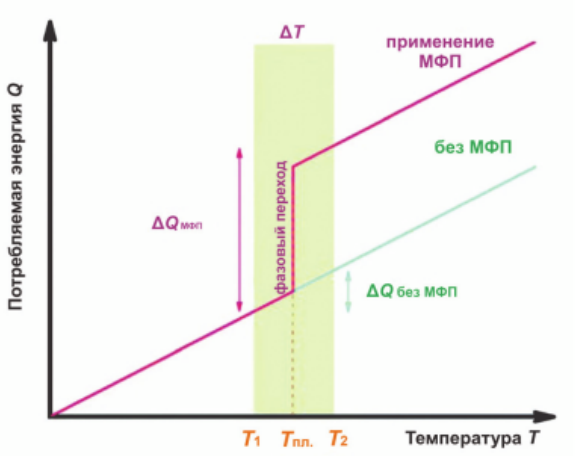


Рис. 7.25. Процесс ХТЭ в твердожидком МФП:
вблизи точки плавления $T_{пл.}$ фазоизменяемого материала система , содержащая МФП, имеет более высокую емкость ХТЭ по сравнению с системой без МФП

МФП могут заменить традиционные теплоаккумулирующие материалы благодаря своей превосходной емкости тепловой энергии хранения (ТЭХ) и управляемости. Во избежание утечки материала в окружающую среду в процессе фазового перехода, коррозии металлических МФП и спекания частиц необходимо герметизировать или инкапсулировать МФП, капсулы вводятся в теплоаккумуляторы гелиосистем, систем кондиционирования, отопления и вентиляции, а также в состав штукатурки, строительных элементов (гипсовые и гипсокартоновые плиты), увеличивая при этом площадь теплообмена. Существует три масштаба инкапсулированных МФП: макромасштабный (>1 мм), микромасштабный (0,1–1000 мкм) и наномасштабный (< 1000 нм).

Возможности систем ХТЭ с объемными МФП не смогли соответствовать требованиям энергетики из-за низкой термической стабильности и недостаточной теплопроводности, кроме того МФП имеют тенденцию затвердевать по краям контейнеров, препятствуя эффективной теплопередаче. Постоянно разрабатываются новые микро- и наноразмерные МФП, имеющие многократно большую площадь поверхности по сравнению со своими объемными аналогами, превосходные термическую стабильность и скорости аккумулирования/выделения тепла. Микрокапсуляция – технология создания микрокапсул МФП, в которых небольшие капли МФП покрываются органическим, неорганическим или композитным пленкообразующим веществом – предотвращает утечки материала, обеспечивает

контроль объема во время фазового перехода и увеличение площади теплопередачи. Микрокапсулированные МФП (микроМФП) также обеспечивают портативную систему аккумулирования тепла. С помощью микро/наноинкапсуляции МФП можно преобразовать в порошкообразную или пастообразную форму. МикроМФП имеют следующие преимущества по сравнению с макромасштабными МФП:

1) отличная способность к переносу тепла из-за существенно большей площади теплообмена;

2) более низкая реактивность МФП с внешней средой;

3) структурная стабильность и возможность контроля объема МФП при изменении фазы.

Помимо инкапсуляции МФП для разработки улучшенных систем терморегулирования, в последнее время технология микрокапсуляции входит в другие отрасли промышленности: в пищевую, лакокрасочную, фармацевтическую и биомедицинскую.

Наноинкапсулированные МФП (наноМФП) наследуют преимущества микроМФП, дополнительно уменьшаются в размерах и могут обеспечить более высокую скорость передачи тепла через большую площадь поверхности во время заряда/разряда между МФП и матрицей. Кроме того, наноМФП лучше работают при использовании в качестве коллоидных суспензий для ХТЭ (нанокапсулированные МФП с защитным слоем могут быть диспергированы в теплопередающей жидкости), поскольку суспензии с наноМФП менее склонны к закупориванию за счет снижения вязкости жидкости во время течения по трубопроводам в системах отопления, теплообменниках и теплогенераторах. Инкапсуляцию МФП в микро/наноструктурированные оболочки практикуют с 2008 г., и было определено, что массовое соотношение до 300% обладает превосходными характеристиками тепловой энергии хранения. Проведены многочисленные эксперименты по микрокапсуляции для определения наиболее подходящих параметров микро/наноМФП.

Сообщалось, что материалы для изготовления оболочки и МФП, а также подходы к микрокапсулированию демонстрируют заметно различное влияние усиления на емкость ТЭХ. Хорошим примером являются эксперименты по микрокапсуляции с аэрогелем нанопластинок целлюлозы/графена (*англ.* graphene nanoplates, GNP) и полиэтиленгликолем (PEG), которые обеспечивают удовлетворительную теплопроводность (1,35 Вт/(м·К), что на 463 % выше, чем без GNP) и скрытую теплоту (LH) плавления 156,1 Дж/г [15]. Микро/наноМФП являются фундаментальными элементами в области хранения энергии с фазовым переходом, например компонентами устройств по использованию солнечной энергии.

К таким устройствам относятся солнечные водонагреватели, солнечные воздухонагреватели, солнечные теплообменники, солнечные охладители, системы термоменеджмента энергетических и электронных устройств.

Материал с фазовым переходом (МФП) выделяет или поглощает достаточно энергии во время фазового перехода для производства тепла или охлаждения. Большую часть времени фазовый переход будет происходить между одним из первых двух важных состояний вещества: твердым и жидким. Фазовый переход может также существовать между неклассическими состояниями материи, такими как кристаллическая конформность, когда материал переходит из одной кристаллической структуры в другую с другим энергетическим уровнем. Внедрение МФП оказалось полезным для солнечной энергетики, строительства, традиционной энергетики, энергосбережения и других применений и, по прогнозам, будет способствовать общему росту рынка.

Во время фазового перехода материалы могут поглощать значительное количество тепловой энергии. Когда материал замерзает и затвердевает, выделяется тепло, полученное при плавлении. Различные материалы плавятся и затвердевают при разных температурах и поглощают разное количество тепловой энергии. Поскольку МФП плавятся и затвердевают при точных температурах, их можно использовать для контроля температуры в разнообразных приложениях.

Материалы, которые плавятся, поглощая тепло и затвердевают с выделением тепла, значительно более эффективно аккумулируют тепловую энергию, чем материалы с явной тепловой энергией. Это означает, что для хранения тепловой энергии в МФП требуется намного меньше материала, чем для хранения тепловой энергии в веществе без фазового перехода.

Ожидается, что растущее внимание к сокращению выбросов парниковых газов создаст значительный рыночный спрос на МФП. Тенденции рынка также указывают на то, что необходимы более глубокие знания о МФП, чего можно достичь посредством ряда мероприятий по повышению осведомленности в области маркетинга.

По данным BIS Research (ведущая мировая компания по исследованию рынка высоких технологий), в 2020 г. рынок материалов с фазовым переходом оценивался в 1,52 млрд долларов и ожидается, что к 2031 г. достигнет 8,95 млрд долларов, а среднегодовой темп роста составит 17,54% в период с 2021 по 2031 гг. Значения плотности энергии для систем хранения явного, скрытого и термохимического тепла в зависимости от материала и температуры хранения представлена на рис. 7.26.

Материалы с фазовым переходом используются в системах аккумулирования тепловой энергии в приложениях возобновляемой энергетики благодаря высоким значениям скрытого тепла и низким затратам. Резервуар с водой сохраняет явное тепло и скрытое тепло, термоклин относится к переходному или смешивающему слою, который образуется между более теплой поверхностной водой и более холодной водой, которая находится глубже. Термоклинные слои возникают естественным образом, разделяя воду по температуре и плотности, и характеризуются радикальным падением температуры, учитывая резкий градиент от смешанного слоя к более глубоким, более плотным и холодным слоям воды. Использование

термоклинной технологии для ХТЭ позволяет хранить в одном резервуаре как заряженную, так и разряженную охлаждающую воду. Термоклин (thermocline heat storage) в комбинированной системе гранения явного и скрытого тепла – хорошее инженерное решение, поскольку имеет оптимальную производительность и сравнительно низкую стоимость. Концепция термоклина применима до температур 600°С, при этом тепло поглощается с эффективностью 93,9%, например, структурированная система термоклинов из параллельных бетонных плит со стальными трубами внутри бетона. Стальные трубы передают тепло, поглощаемое солнечными панелями, в бетон, который сохраняет тепло до тех пор, пока оно не понадобится для кипячения воды и производства пара или подачи тепла к другим генераторам, работающим на тепловой энергии (двигатели Стирлинга, термоэлектрические модули). Большей стабильности легче достичь при рабочих температурах и более высокой плотности энергии для систем аккумулирования скрытого тепла по сравнению с аккумулированием явного тепла системы.

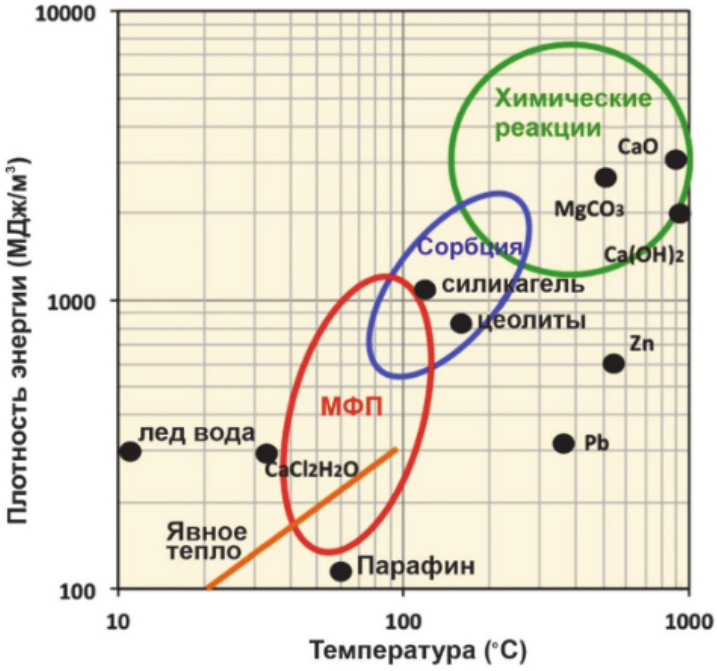


Рис. 7.26. Диаграмма зависимости плотности энергии от температуры в различных материалах, используемых в качестве накопителей тепловой энергии

Теплоаккумулирующие МФП применимы в разных инженерных приложениях, в том числе для оптимального терморегулирования сложных электронных систем. Электронные устройства все чаще используются в приложениях, включающих изменяющиеся во времени рабочие нагрузки. Чрезмерный локальный

нагрев может привести к повреждению компонентов электронных устройств. Проблемы рассеивания тепла становятся более существенными по мере увеличения миниатюризации электроники. Теплоаккумулирующие устройства с МФП позволяют улучшить массогабаритные характеристики систем охлаждения и обеспечивают тепловой режим приборов, работающих в сложных внешних условиях. В космических аппаратах тепловые аккумуляторы с МФП предохраняют приборные отсеки от перегрева и переохлаждения, поддерживая работу аппаратуры в заданных температурных пределах.

Например, аккумуляторы накапливают тепловую энергию на участке, освещённом Солнцем, и отдают её, когда аппарат попадает в тень планеты. Радиаторы с включением теплоаккумулирующих МФП – это одна из эффективных технологий отвода тепла от электронных компонентов. МФП могут изменять свое физическое состояние при определенной температуре, а тепловая энергия высвобождается или сохраняется в процессе преобразования физического состояния. МФП также играют важную роль в термоконтроле и энергосбережении. Применение МФП в ограждающих конструкциях также обеспечивает пассивное охлаждение и повышает комфортность жилой среды.

Теплоаккумулирующие МФП в основном делятся на три типа (табл. 7.4):

– неорганические материалы с фазовым переходом (англ. inorganic PCMs, IOPCMs): гидраты солей, расплавы солей (и их эвтектики), металлы, сплавы;

– органические/углеродсодержащие материалы с фазовым переходом (*англ.* organic PCMs, OPCMs): парафины, непарафиновые соединения (жирные кислоты, жирные спирты, эстеры, полимеры);

– бинарные или мультиэвтектические композитные фазоизмененяемые материалы (англ. composite PCMs, CPCMs), в том числе неорганические, органо-неорганические и органические эвтектические МФП.

Таблица 7.4

Некоторые примеры МФП для хранения тепловой энергии

Неорганические МФП (IOPCMs)	**Органические МФП (OPCMs)**	**Эвтектические МФП (CPCMs)**
KOH	каприновая кислота $CH_3(CH_2)_8COOH$	LiOH–KOH
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	стеариновая кислота $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	каприновая кислота–пальмитиновая кислота–стеариновая кислота
$CaCl_2 \cdot 12H_2O$	Парафины C_nH_{2n+2}, где $18 \le n \le 35$	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$–$SrCl_2 \cdot 6H_2O$

Окончание табл. 7.4

Неорганические МФП (IOPCMs)	Органические МФП (OPCMs)	Эвтектические МФП (CPCMs)
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	бутилстеарат $CH_3(CH_2)_{16}COOC_4H_9$	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$–$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	гидроксистеариновая кислота $C_{13}H_{33}OCOOH$	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$–$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	лауриновая кислота $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	октадекан–генэйкозан $CH_3(CH_2)_{16}CH_3$ –$CH_3(CH_2)_{19}CH_3$
$LiClO_3 \cdot 3H_2O$	*n*-гексадекан $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	миристиновая кислота – пальмитиновая кислота $CH_3(CH_2)_{12}COOH$ – $CH_3(CH_2)_{14}COOH$
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1-додеканол $CH_3(CH_2)_{11}CH_2OH$	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ – 8 вес.% $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
$FeBr_3 \cdot 6H_2O$	*n*-октадекан $CH_3(CH_2)_{16}CH_3$	каприновая кислота – стеариновая кислота
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	ПЭГ-6000 $H(OCH_2CH_2)_nOH$	метилстеарат – цетилпальмитат $CH_3COO(CH_2)_{16}CH_3$ – $CH_3(CH_2)_{14}COO(CH_2)_{15}CH_3$
$LiNO_3 \cdot 3H_2O$	ПЭГ-8000	октадекан – докозан $CH_3(CH_2)_{16}CH_3$ –$CH_3(CH_2)_{20}CH_3$
$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	пальмитиновая кислота $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	каприновая кислота – миристиновая кислота
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	пропилпальмитат $CH_3(CH_2)_{14}COOCH(CH_3)_2$	октадекан – стеариновая кислота
$LiBO_2 \cdot 8H_2O$	лауриловый спирт $CH_3(CH_2)_{11}OH$	каприновая кислота – стеариновая кислота
$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$	полигликоль Е2000 $H(OCH_2CH_2O)_nH$	ацетанилид – бензойная кислота $C_6H_5NHCOCH_3$ – C_6H_5COOH

Неорганические МФП обеспечивают широкий диапазон рабочих температур как в низкотемпературных, так и в высокотемпературных приложениях хранения скрытого тепла, по огнестойкости и долговечности конструкции превосходят структуры органических МФП. Композитные МФП широко используются во многих областях, таких как архитектура, холодильное оборудование, военная техника и аэрокосмическая техника. Гидраты солей и эвтектики широко исследуются в силу относительно больших величин их удельной теплоты фазового перехода, теплопроводности (0,4–0,7 Вт/(м·К)) и плотности хранения энергии, а также приемлемых температурных диапазонов изменения фаз. Они не подвержены горению и недороги. К их главным недостаткам относятся: расслаивание на границе раздела фаз при фазовых переходах, что приводит к нестабильности циклов фазовых переходов, относительно большие значения переохлаждения (разность температур фазовых переходов «твердое тело–жидкость» и «жидкость–твердое тело») и

коррозия. Наличие продуктов коррозии в композициях также может приводить к нарушению стабильности циклов. Введение в композиции различных добавок может обеспечить изменение температуры фазового перехода, стабильность границы раздела фаз при фазовом переходе, снижение переохлаждения и коррозионной активности.

Типичными парафиновыми восками являются насыщенные углеводородные смеси, состоящие главным образом из алканов прямой цепи, таких как $CH_3(CH_2)_nCH_3$. Жирные кислоты обозначаются формулой $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$. Парафиновые воски и жирные кислоты в основном химически инертны, стабильны при многократных фазовых переходах, имеют небольшие температуры переохлаждения, у этих МФП при плавлении или затвердевании стабильна граница раздела фаз без перехода одной фазы в другую. Однако они имеют относительно высокую стоимость, обладают низкой теплопроводностью (0,15–0,3 Вт/(м·К)), что снижает интенсивность теплообмена в процессах зарядки и разрядки аккумуляторов тепловой энергии (или выходную мощность), а также низкую плотность (750–850 кг/м^3), что увеличивает объемы аккумулирующих емкостей, кроме того, они могут воспламеняться.

Скрытая теплота плавления органических МФП увеличивается с возрастанием молекулярной массы или числа атомов углерода. Чистые парафины применяются в качестве органического фазоизменяемого материала из-за высокой скрытой теплоты, низкого давления паров при плавлении, небольшого перепада между точкой плавления и точкой затвердевания, стабильных химических характеристик, самозародышеобразования и отсутствия разделения фаз. Тем не менее, чистые парафиновые материалы имеют низкую теплопроводность и медленную скорость нагрева, поэтому необходимы эффективные методы для увеличения их теплопроводности.

Апробированы разные методы улучшения теплофизических свойств МФП: введение в МФП частиц материалов с высокой теплопроводностью (в том числе наночастиц), например порошка алюминия или наночастиц графита; микрокапсулирование; использование оребренных поверхностей в теплообменных аппаратах. Теплопроводность может быть также увеличена на два порядка посредством пропитки парафином пористых графитовых и других матриц. В экспериментах по исследованию термических свойств парафиновой матрицы с разными наполнителями в виде наночастиц было обнаружено, что добавление наночастиц Al_2O_3 эффективно увеличивает термические свойства нанокомпозитного теплоаккумулирующего МФП. По сравнению с чистыми парафиновыми материалами, теплопроводность композитного МФП с 6 мас.% Al_2O_3 возросла на 141,2 %. Экспериментально оценены теплофизические свойства композитных МФП с различными массовыми долями нано-Cu и обнаружено, что теплопроводность композитного МФП с содержанием наномеди 2,0 мас.% увеличилась на 46,3 % по сравнению с

чистыми парафиновыми материалами. Нанокомпозит парафин/оксид графена для МФП также имеет очень хорошие тепловые свойства. В частности, теплопроводность композита парафин/оксид графена МФП с 48,3 мас.% значительно улучшилась с 0,305 до 0,985 Вт/(м·К).

Повышение теплопроводности наблюдается при добавлении углеродных нанотрубок в парафин. Установлено, что по сравнению с парафином массовая доля углеродных нанотрубок (~ 3 %) способна повысить теплопроводность твердых тел и жидкостей на 30,3 и 28,5% соответственно. Отмечено, что теплопроводность нанокомпозита МФП увеличивается на 11,4%, когда 3% многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) добавляется в стеариновую кислоту ($C_{17}H_{35}COOH$) с диспергатором поливинилпирролидон (ПВП, общая формула $C_6H_9NO)_n$). Имеются экспериментальные данные по повышению теплопроводности одновременным добавлением МУНТ и графена. Результаты показали, что нанокомпозит МФП с массовым соотношением нанографен/МУНТ 7/3 продемонстрировал 124 % увеличения теплопроводности по сравнению с чистым МФП. В композите наноМФП, полученном смешиванием чистого парафина RT20 (воск с температурой фазового перехода 20°C) с нано-Al_2O_3 или углеродной сажей (УС) обнаружено, что добавление наночастиц УС привело к увеличению теплопроводности на 35% для 1 масс.% воска RT20. Анализ теплопроводности, удельной теплоемкости и скрытой теплоты МФП Al_2O_3/парафин с концентрацией 0,5 и 1,0 масс.% проанализирован для процесса фазового перехода твердое тело-жидкость наноМФП. Методом численного моделирования получено, что процесс плавления наноМФП задерживается примерно на 50–100 с. Модификация поверхности, применение поверхностно-активных веществ и ультразвуковая вибрация используются для повышения термической стабильности композитных МФП. Полагают, что дисперсия нано-Al_2O_3 в чистом парафине улучшается за счет использования стеароиллактилата натрия ($C_{24}H_{43}NaO_6$, *англ.* sodium stearoyl lactylate, SSL) в качестве диспергатора. Нанокомпозит CuO/парафин приобретает хорошую дисперсность, когда температура ультразвуковой ванны поддерживается выше 62°C. На основе результатов термогравиметрического анализа (ТГА) показано, что термическая стабильность композитных МФП нано-TiO_2/парафин была улучшена за счет использования SSL в качестве диспергатора. Смешанные наночастицы Fe_3O_4 помещали в деионизированную воду, и этот образец помещали в ультразвуковой генератор для ультразвуковой обработки. Обнаружено, что теплоперенос феррожидкости магнитной канюлей увеличился на 54,5% при числах Рейнольдса Re ~805.

Ранее уже отмечалась важная роль использования МФП для термоменеджмента – охлаждения электроники. В настоящее время традиционные охлаждающие жидкости и подходы к охлаждению, используемые в электронном оборудовании, обобщили при использовании МФП, причем эффективность наножидкостей как потенциальных возможностей новых охлаждающих жидкостей, показала

успешные результаты. Было обнаружено, что по сравнению с чистой водой при мощности 70 Вт наножидкость показала высочайший тепловой КПД в термосифоне при высокой мощности 90 Вт. Влияние МФП на тепловые характеристики электронного чипа показало эффективность такой технологии. Применение нанокомпозитных МФП продлевает срок службы электронных систем без критического перегрева. Разработанные МФП со штыревыми радиаторами показали, что аккумулятор тепла, наполненный МФП, очень эффективен для пассивного охлаждения при низком подводе тепла. Бесстеночный радиатор с использованием добавки МУНТ/графеновые нанопластины в композитные МФП показал, что максимальная температура системы охлаждения снизилась на 9,77 %. В системе охлаждения с оребренными тепловыми трубками на основе МФП максимальная температура поддерживалась ниже 85 °С при мощности 1000 Вт.

Помимо этого, проводились успешные исследования более сложных нанокомпозитов в качестве МФП. В частности:

– МФП на базе наночастиц CuO различной массовой концентрации смешивали с парафином для получения стабильных нанокомпозитных МФП, проводили анализ фазовых изменений и теплофизических свойств этих нанокомпозитных МФП, включая энтальпию фазового перехода, теплопроводность и вязкость; нанокомпозитные МФП применялись в системах отвода тепла с тепловыми трубками;

– поглощение теплоты композитом нано-CuO/парафин снижается на 7,1% по сравнению со значением в исходном состоянии; кривые плавления и замерзания нанокомпозитных МФП показали, что наибольшую скорость плавления и замерзания имеют нанокомпозитные МФП CuO/парафин с массовой долей 1,2%; анализ инфракрасных тепловых изображений продемонстрировал, что добавление нано-CuO к чистому парафину эффективно улучшает скорость теплопередачи. В таблицах 7.5 и 7.6 представлены данные по композитным МФП и их компонентам, которые используются в разработке перспективных теплоаккумулирующих материалов.

Таблица 7.5

Теплофизические свойства парафина и наночастиц

Материал	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	Плотность, кг/м^3	Размер зерна, нм
CuO	76,5	540	6310	50
Al_2O_3	25,08	765	3600	30
Fe_3O_4	80	670	5180	20
парафиновый воск	0,22	2660	880	–

Таблица 7.6

Энтальпии и температуры фазовых переходов парафина и нанокомпозитов CuO/парафин

Образцы	Температура плавления $T_{пл.}$ (°C)	Температура замерзания $T_{зам.}$ (°C)	Энтальпия Плавления $H_{пл.}$ (Дж/г)	Энтальпия замерзания $H_{зам.}$ (Дж/г)
парафин	51,6 ± 0.5	49,9 ± 0.5	155 ± 1,0	−155 ± 1,0
0.3 мас.% нано-CuO/парафин	51,2 ± 0,5	50,3 ± 0,5	154,7 ± 1,0	−154,1 ± 1,0
0.6 мас.% нано-CuO/парафин	50,9 ± 0,5	49,7 ± 0,5	153,9 ± 1,0	−153,3 ± 1,0
0.9 мас.% нано-CuO/ парафин	50,7 ± 0,5	50,3 ± 0,5	153,1 ± 1,0	−152,7 ± 1,0
1.2 мас% нано-CuO/парафин	50,9 ± 0,5	49,8 ± 0,5	152,8 ± 1,0	−152,5 ± 1,0

7.2.2. Критерии выбора подходящих материалов с фазовым переходом

Материалы с фазовым переходом (МФП), которые будут использоваться при проектировании систем хранения тепла, должны отвечать определенным требованиям, включающим теплофизические, кинетические и химические свойства. Выбор оптимальных МФП основан на различных соображениях, включая герметизацию, стоимость единицы продукции и другие затраты на обработку, а также другие важные вопросы, такие как долговечность, коррозия, безопасность и воздействие на окружающую среду. Температура перехода МФП должна соответствовать потребностям в нагреве и охлаждении выбранного приложения, скрытая теплота выбранного МФП должна быть высокой и, что наиболее важно, скорость нуклеации должна быть очень высокой. Высокая теплопроводность способствует зарядке и разрядке накопленной энергии. Во время плавления и рекристаллизации небольшое изменение объема и низкое давление паров являются желательными характеристиками идеального МФП, которые должны приниматься во внимание при выборе подходящего контейнера для хранения МФП. Фазовая стабильность во время замораживания/плавления поможет обеспечить сохранение тепла, а высокая плотность желательна, чтобы можно было использовать контейнеры для хранения меньшего размера. Переохлаждение является важным фактором при выборе МФП. Быстрая кристаллизация является желательным свойством материалов с фазовым переходом, и хорошо известно, что переохлажденная жидкость замерзает быстрее, чем непереохлажденная жидкость. Если произойдет переохлаждение МФП более чем на несколько градусов, это может стать препятствием для

отвода тепла. Если зародышеобразование и рекристаллизация не происходят из-за переохлаждения, в следующем тепловом цикле поглощение энергии будет происходить только за счет ощутимого нагрева, а температуры могут стать намного выше допустимых, что может привести к критическому отказу системы. Выбранный МФП должен быть химически стабильным, совместимым с материалом, выбранным для хранения, нетоксичным, негорючим, невзрывоопасным и безопасно биоразлагаемым, а также не оказывающим воздействия на дикую природу или окружающую среду. Низкая стоимость и широкомасштабная доступность отдельных МФП также очень важны.

Новые перспективные материалы и направления использования МФП представлены на рис. 7.27, а на рис. 7.28 – новые стратегии развития МФП для эффективного решения проблем быстро растущего спроса на хранение и обработку данных. В современных вычислительных устройствах на основе архитектуры фон Неймана для каждого вычисления наборы данных необходимо последовательно перераспределять между процессором и несколькими блоками памяти и хранения через ограниченные по пропускной способности и неэффективные по энергопотреблению межсоединения, что обычно приводит к потере 40% мощности. Материалы с фазовым переходом могут устранить это узкое место с помощью энергонезависимых устройств памяти, которые оптимизируют сложную иерархию памяти (рис. 7.28,*а*), и нейро-вычислительных устройств, которые объединят вычисления с хранением в ячейках памяти, совершив прорывы в фундаментальном материаловедении, а также электронные и фотонные реализации этих новых устройств на основе МФП.

Все современные электронные устройства используют классическую архитектуру фон Неймана, которая физически разделяет центральные процессоры и блоки памяти. Блоки памяти, охватывающие сложную иерархию скорости и емкости, состоят из компонентов памяти, включая быструю, но энергозависимую статическую и динамическую память с произвольным доступом (SRAM и DRAM), и компоненты хранения, включая энергонезависимые, но медленные твердотельные накопители (SSD) и жесткие диски (HDD). Для каждой вычислительной операции последовательное перемещение данных между центральными процессорами и несколькими блоками памяти и хранения представляет собой серьезное узкое место для передачи и обработки данных. Улучшения этих компонентов по отдельности недостаточно для существенного повышения вычислительной и энергетической эффективности. Помимо обычных задач цифровых вычислений, также разрабатываются аналоговые вычисления, более эффективные для распознавания объектов, обработки естественного языка, принятия решений и других задач, связанных с искусственным интеллектом. Все эти проблемы ждут фундаментальных изменений в вычислительном оборудовании для повышения эффективности при сниженных энергопотреблении и размерах чипа.

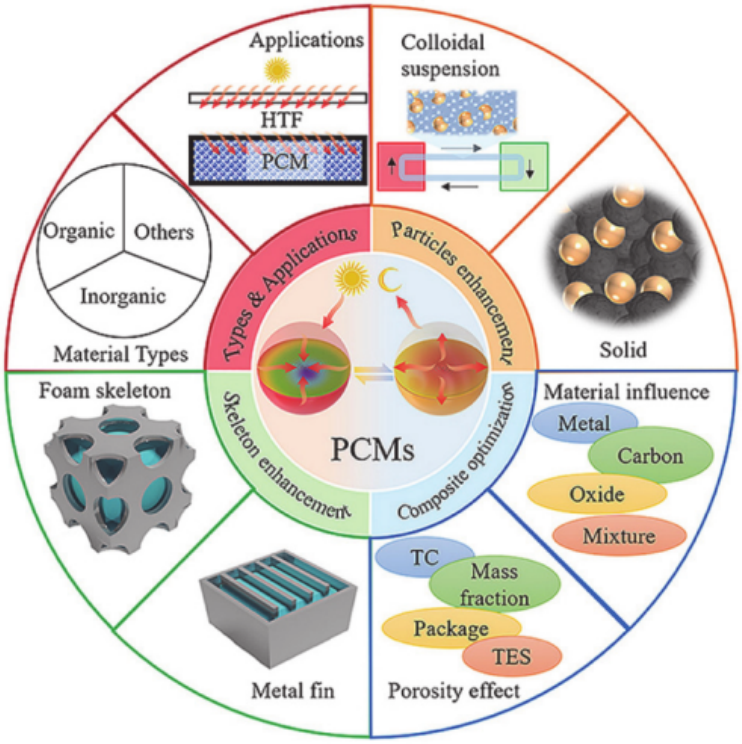


Рис. 7.27. Новые перспективные МФП и направления их использования [208, 219]

В последнее время разрабатываются электронные устройства энергонезависимой памяти, которые хорошо совместимы с текущей технологией комплементарных металл-оксид-полупроводников (КМОП). Энергонезависимая память сочетает в себе преимущества высокой скорости системы передачи данных динамических или статических устройств оперативной памяти (DRAM/SRAM) и постоянного хранения (сохраняемого при выключении питания) жестких дисков для хранения данных (твердотельный накопитель SSD или жесткий диск HDD) с целью оптимизировать и даже объединить все блоки памяти и хранения в одном чипе памяти. Новые нейро-вычисления смещают фокус вычислений, ориентированных на обработку, в сторону вычислений, ориентированных на память, преодолевая барьер фон Неймана, выполняя вычисления в массивах памяти.

Кроме того, в настоящее время в стадии активной разработки находятся фотонные устройства, поскольку технологии фотоники (оптические системы) могут предложить намного более высокую пропускную способность для передачи данных. Поэтому полностью оптические суперкомпьютеры, оснащенные фотонными компонентами энергонезависимой памяти и нейро-вычислений, по всей вероятности станут будущим вычислительных устройств.

Технология памяти с фазовым переходом на основе халькогенидных и антимонидных материалов/сплавов с аморфно-кристаллическим фазовым переходом (особая группа полупроводников) отвечает требованиям новых приложений памяти, поскольку она быстрая, масштабируемая и энергонезависимая. Кроме того, память с фазовым переходом обеспечивает многоуровневое хранение данных и может применяться как в нейро-вычислениях, так и в полностью фотонных вычислениях в памяти.

Флагманским МФП является сплав $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST), который в настоящее время используется в чипах МФП, в том числе в новой архитектуре памяти 3D Xpoint («3D crosspoint» – «трёхмерное пересечение»), созданной в качестве класса памяти хранения для преодоления разрыва в производительности между DRAM и SSD. Вместе с GST подробно изучены GeTe, $Ag_4In_3Sb_{67}Te_{26}$ (AIST), $Ge_{15}Sb_{85}$, Sb, $Sc_{0,2}Sb_2Te_3$ и применены для электронных запоминающих устройств и процессоров, перезаписываемых оптических дисков, а также фотонных запоминающих устройств, процессоров и дисплеев. Основной принцип работы МФП на примере GST, основанный на сверхбыстрых (в диапазоне от 1 пс до нескольких десятков нс) обратимых фазовых переходах между кристаллическим и аморфным состояниями материалов, показан на рис. 7.28,*в*,*г*. Контраст в электрическом сопротивлении ($\sim 10^3$) или в оптической отражательной способности (~30%) между неупорядоченным аморфным состоянием и упорядоченным кристаллическим состоянием МФП используется для идентификации логических состояний «0» (с высоким сопротивлением) и «1» (с низким сопротивлением) с помощью слабого напряжения или лазерного импульса (READ). Для сброса (RESET) или стирания ячейки памяти к кристаллическому GST подается высокоуровневое и узкое напряжение или лазерный импульс, который нагревает ячейку памяти выше температуры плавления $T_{пл.}$ GST (~900 K). Полученное расплавленное жидкое состояние и последующее быстрое охлаждение жидкого состояния приводит к аморфному состоянию.

Операция RESET очень быстрая, завершается за десятки пикосекунд, но потребляет много энергии, поэтому для предотвращения потерь тепла необходима надлежащая теплоизоляция. Для операции SET или записи в память ячейки к аморфному GST применяется среднее по уровню и более продолжительное напряжение или лазерный импульс, что повышает локальную температуру выше температуры $T_{крист.}$ для быстрой кристаллизации (~500–600 K). Для устройств GST время операции SET составляет десятки наносекунд, при этом узким местом является стохастический процесс зародышеобразования. Тем не менее такой временной предел SET можно радикально сократить до субнаносекундного режима либо путем применения предымпульса (когда используется 10-наносекундный импульс низкого напряжения, например 0,3 В, для инкубации GST перед операцией SET), либо путем замены GST альтернативным материалом, таким как соединение $Sc_{0,2}Sb_2Te_3$ с изначально коротким временем инкубации для зародышеобразования кристаллов.

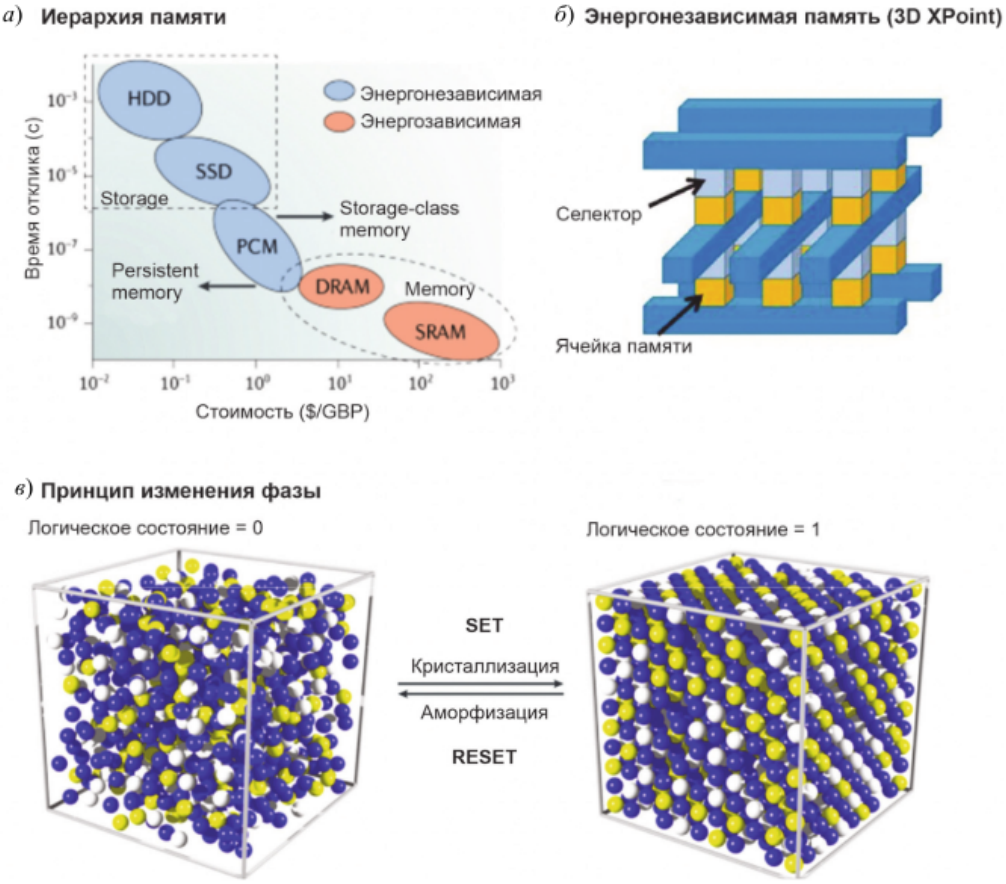


Рис. 7.28. Новые стратегии развития материалов с фазовыми переходами:
а) сравнение времени отклика различных видов коммерчески доступных запоминающих устройств по стоимости миллиарда бит памяти. Пространство между NAND flash и DRAM в иерархии памяти заполняют технологии памяти на халькогенидных МФП; *б*) схема двухслойной памяти 3D XPoint, на пересечении линий (синий) показаны запоминающие ячейки (желтый) и селектор (голубой); эти тонкие слои памяти можно накладывать друг на друга для дальнейшего повышения плотности; *в*) принцип работы МФП для приложений памяти;

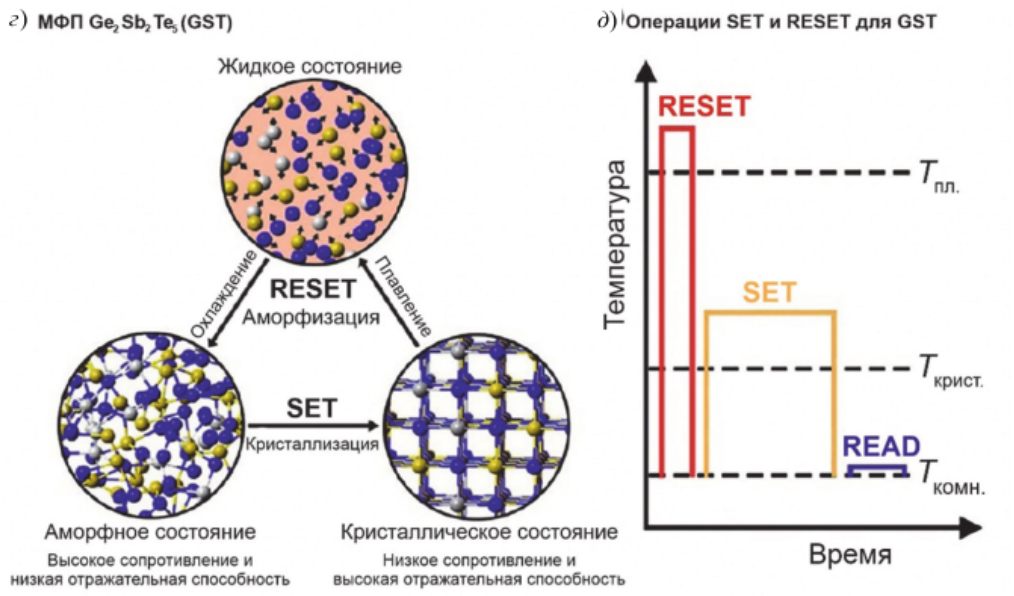


Рис. 7.28. Окончание:

г) МФП на основе соединения $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST); атомы Ge, Sb и Te изображены как белые, желтые и синие шарики. Аморфное и кристаллическое состояния характеризуются высоким сопротивлением/низкой отражательной способностью и низким сопротивлением/высокой отражательной способностью соответственно. Для SET ячейки памяти аморфный GST подвергается кристаллизации, в то время как для RESET кристаллический GST сначала плавится, а затем жидкость быстро охлаждается, завершая процесс аморфизации; *д*) операции RESET и SET запускаются путем подачи напряжения или лазерных импульсов, которые нагревают GST до разных температурных уровней, либо выше температуры плавления $T_{пл.}$, либо между температурой кристаллизации ($T_{крист.}$) и температурой плавления. Импульс READ обычно очень слабый, что приводит к небольшому изменению температуры

Выводы

Материалы с фазовыми переходами для хранения тепловой энергии являются перспективными для многих направлений энергетических, электронных и других технологий. Развитие подобных материалов идет быстрыми темпами, в основном на основе использования новых мультимасштабных компонентов, включая микро-, мезо- и нано. МФП – мощная альтернатива традиционным системам охлаждения. МФП, использующий концепцию аккумулирования скрытого тепла, может действовать как умный материал для управления внутренней средой в жилых или производственных помещениях. Важность МФП стала очевидной после их внедрения в легкие конструкции, поскольку благодаря большому запасу энергии плотности, это предотвращает высокие колебания температуры в дневное время (обычная проблема с конструкциями такого типа) и стабилизирует температуру в диапазоне температурного комфорта. На рынке доступны три основные группы МФП: органические, неорганические и эвтектические (композитные).

К основным характеристикам МФП для аккумуляторов тепловой энергии относятся:

– теплофизические свойства: температура плавления должна соответствовать рабочей температуре аккумулятора; высокий показатель скрытой теплоты плавления, отнесенный к единице объема; высокая удельная теплоемкость; высокие показатели теплопроводности твердой и жидкой фаз; малое объемное изменение во время фазового процесса; фазовый переход должен быть воспроизводим;

– зарождение и рост кристаллов: высокие значения для скорости зародышеобразования, которые препятствуют переохлаждению жидкой фазы

во время затвердевания; наличие одинаковых температур плавления и затвердевания вещества; высокая скорость роста кристаллов;

– химические свойства: наличие полного обратимого цикла замораживания/плавления; отсутствие коррозионного воздействия на структурные материалы аккумулятора; нетоксичность, невоспламеняемость и невзрывоопасность;

– экономические и экологические характеристики: доступность; невысокая стоимость; простой процесс переработки; удовлетворительные экологические показатели на основе оценки жизненного цикла устройства.

Для каждого типа МФП составлен список тех, которые потенциально применимы для эффективного пассивного охлаждения в зданиях. В целом существует две разновидности эксплуатации МФП в зданиях: активная и пассивная. В активной технике охлаждения МФП заряжается с помощью обычной системы охлаждения и разряжается в дневное время для охлаждения помещения. В системах пассивного охлаждения разница температур ночью и днем вызывает процессы зарядки и разрядки. Инкапсуляция МФП является еще одной важной проблемой, ранее во многих направлениях использования предпочитали инкапсулировать МФП

в макрорежиме. Несмотря на то, что МФП может быть интегрирован практически в любой компонент здания, стены здания наиболее часто используют для этой цели.

Развивающееся направление использования МФП – создание энергонезависимой памяти, основанное на способности некоторых материалов (например, халькогенидных стеклообразных полупроводников) быстро изменять фазу стабильного физического состояния. Малое время записи, а также большой оптический контраст между аморфным и кристаллическим состояниями позволили использовать материалы $Ge_2Sb_2Te_5$ и AgInSbTe для создания перезаписываемых CD, DVD, а также Blu-ray дисков.

Для успешной конкуренции с флэш-памятью современные МФП для фазовой памяти должны удовлетворять ряду жестких требований:

– в обычных условиях материал должен существовать как в аморфной, так и в кристаллической фазе;

– при комнатной температуре время кристаллизации материала должно быть не менее нескольких десятков лет, а время кристаллизации при температуре записи не должно превышать нескольких десятков наносекунд;

– должно наблюдаться различие между удельными сопротивлениями аморфной и кристаллической фаз не менее чем на порядок;

– материал должен выдерживать большое количество циклов перезаписи.

Технология памяти с фазовым переходом на основе халькогенидных МФП отвечает многим требованиям новых приложений памяти, поскольку она быстрая, масштабируемая и энергонезависимая. Кроме того, память с фазовым переходом обеспечивает многоуровневое хранение данных и может применяться как в нейровдохновленных, так и в полностью фотонных вычислениях в памяти. Кроме того, сплавы с фазовым переходом представляют собой выдающийся класс функциональных материалов, обладающих огромным разнообразием промышленно значимых характеристик и исключительными свойствами материалов.

ГЛАВА 8. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Одним из важнейших видов функциональных энергетических материалов являются термоэлектрические. Подобные материалы используются в многочисленных энергетических приложениях, включая охлаждение оборудования, генерацию электрической энергии от тепловых источников и т.д. Ниже будут даны общие представления о термоэлектричестве, основных и перспективных термоэлектрических материалах (ТЭМ) (подробнее сведения приведены в [224, 226–229]).

Термоэлектрические генераторы на основе новейших материалов, несмотря на существенное развитие, по-прежнему далеки от конкуренции с более традиционными двигателями и турбинами, однако при использовании в сочетании с другими первичными двигателями позволяют частично утилизировать отходящее тепло и тем самым повысить общий КПД двигателя.

Термоэлектрическая технология сегодня признана потенциальным вариантом для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую в различных процессах, в рамках которых имеют место значительные потери энергии в виде отходящего тепла, например на электростанциях и металлургических производствах. Термоэлектрическая генерация рассматривается и в транспортном (например, автомобильном) сегменте. Термоэлектрические материалы и технологии помогут снизить выбросы CO_2.

С другой стороны, в отличие от обычных двигателей, термоэлектрические устройства масштабируемы, что позволяет разрабатывать микрогенераторы, которые могут использовать локальные и небольшие разницы температур для электроники малой мощности с распределенным питанием. Учитывая последние достижения в секторе электроники, это позволяет модифицировать размер и формы электронных компонентов вплоть до микромасштаба с соразмерным масштабированием их требований к мощности в диапазонах от мкВт до мВт и, в частности, во многих сложных электронных системах, таких как сети беспроводной связи, датчики и исполнительные механизмы, работающие от стандартных батареек. Хотя небольшая часть этих систем уже оснащена локальными генераторами, использование возобновляемых источников энергии, таких как небольшие фотоэлектрические панели и термоэлектрические генераторы, может стать дополнительным или альтернативным вариантом источника энергии. Таким образом, в этой схеме термоэлектрическое преобразование в настоящее время исследуется для возможной замены или периодической подзарядки разряженных аккумуляторов энергетических устройств, предоставляя дополнительные возможности для практического применения и реализации интеллектуальных сетей.

Способность термоэлектрических модулей обеспечивать точное и локализованное охлаждение или нагрев открывает возможности для повышения эффективности и надежности систем терморегулирования в различных приложениях, от охлаждения электроники до регулирования температуры в медицинских приборах.

С целью обслуживания устройств, имеющих небольшие габариты и работающих при комнатной температуре, были спроектированы и построены специальные микротермоэлектрические генераторы (микроТЭГ). Например, современные микроТЭГ, изготовленные из термопар на основе Bi_2Te_3, способны генерировать мощность в несколько мВт/см^2 при разнице температур в несколько градусов. Новые технологические возможности возникают в результате разработок органической электроники на основе углерода, которая открыла миру приложения для гибких, растягивающихся и биосовместимых материалов.

8.1. Введение в термоэлектричество

Термоэлектричество появляется, когда имеет место разница температур на концах образца (металла или полупроводника). От места с более высокой температурой электроны (имея более высокую тепловую энергию) диффундируют к более холодному месту, что приводит к накоплению заряженных частиц на холодном конце образца (рис. 8.1). Это обусловливает возникновение внутреннего электрического поля в разомкнутой электрической цепи. Такое явление носит название *эффекта Зеебека* (по фамилии немецкого физика Томаса Иоганна Зеебека) и описывается соотношением для коэффициента Зеебека:

$$S = -\frac{\Delta V}{T_2 - T_1} \quad (\text{мкВ/К}), \tag{8.1}$$

где ΔV – разность напряжений между концами образца, В. При этом $S > 0$ – для полупроводников p-типа, а $S < 0$ для n-типа материалов.

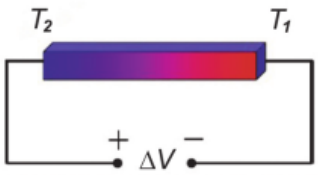


Рис. 8.1. Эффект Зеебека в термоэлектричестве

Помимо эффекта Зеебека имеет место *эффект Пельтье* (по фамилии франц. физика Жана Шарля Пельтье) – появление электрического тока в цепи при создании подвода и отвода тепла на разных концах образца. В этом случае связь между

тепловым потоком Q (количеством выделяемого или поглощаемого тепла) и электрическим током I дается величиной коэффициента Пельтье (П) (рис. 8.2):

$$\Pi = Q / I. \qquad (8.2)$$

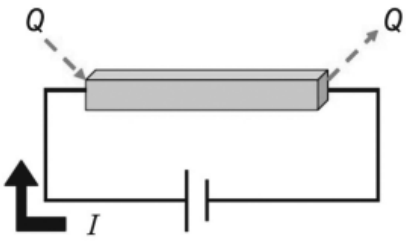


Рис. 8.2. Эффект Пельтье в термоэлектричестве

Эффект Пельтье обусловлен тем, что носители тока, переходящие через контакт двух материалов, будут иметь, в зависимости от направления движения через контакт избыточную или недостаточную энергию, что приведет к соответствующему перераспределению носителей по уровням энергии, т.е. энергия носителей будет или повышаться, или уменьшаться. Значит, выделение теплоты при эффекте Пельтье связано с передачей избыточной энергии носителей тока кристаллической решетке, а поглощение теплоты – обратным процессом пополнения недостатка энергии носителей от тепловой энергии решетки.

Рассмотренные два термоэлектрических эффекта находят применение в следующих устройствах:

– рефрижераторы (ТЭ-холодильники), используемые, например, для охлаждения электроники (ИК-детекторов, РС-процессоров, в сверхпроводниковой электронике и т.д.) или других (в частности, бытовых) приложениях (в холодильных сумках, в холодильниках, не имеющих компрессора и фреона) (рис. 8.3,*а*).

– генераторы электрической мощности (энергетические приложения) (рис. 8.3,б).

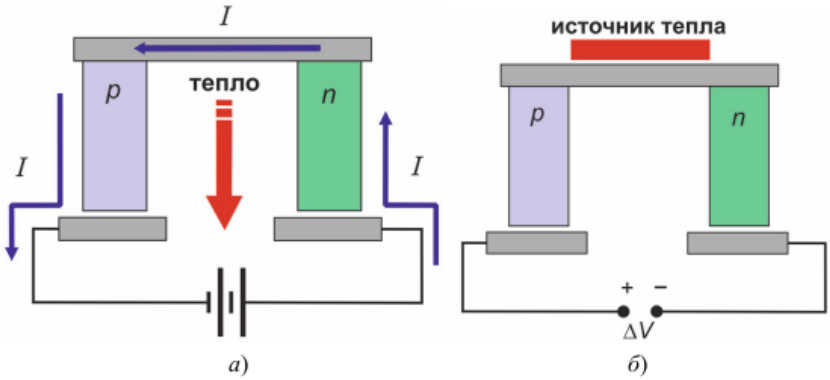


Рис. 8.3. Схема термоэлектрических рефрижератора (*а*) и генератора электрической мощности (*б*)

Эффективность генератора или рефрижератора можно оценить коэффициентом качества $ZT = S^2\sigma T/\lambda$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, λ – теплопроводность материала (количественная мера скорости переноса тепла по градиенту температуры). По сравнению с механическим рефрижератором термоэлектрическое охлаждение имеет ряд преимуществ: нет движущихся частей, экологическая чистота, может интегрироваться с электронными схемами (например, в компьютерах), можно осуществить быстрое локальное охлаждение.

Тем не менее для обычных термоэлектрических устройств коэффициент эффективности ZT остается порядка 1 ($ZT \approx 1$), в то время как пересчитанная на данную величину эффективность других рефрижераторов (например, дроссельных) соответствует $ZT \approx 3$, что не позволяет термоэлектрическим устройствам конкурировать со стандартными системами охлаждения.

В 1851 г. Уильям Томсон (лорд Кельвин) обнаружил связь между коэффициентами Зеебека и Пельтье (эффекты Зеебека и Пельтье) и открыл третий термоэлектрический эффект – *эффект Томсона*, который он наблюдал экспериментально. Эффект Томсона описывает нагрев или охлаждение простого однородного проводника, когда ток протекает через материал при постоянном температурном градиенте. Это связано с зависимостью коэффициента Зеебека от температуры. Дополнительное тепло (помимо выделения тепла в соответствии с законом Джоуля–Ленца) пропорционально градиенту температуры и току: $q = \tau I/\nabla T$, где q – тепловой поток, τ – коэффициент Томсона. Связь коэффициентов задается соотношениями $\tau_a - \tau_b = T(\mathrm{d}S/\mathrm{d}T)$, $\Pi_{ab} = S_{ab}T$.

Термоэлектрический эффект связан с переносом носителей в электрическом или температурном полях и встречается в полупроводниках с различным типом носителей: электронами (n-типа) или дырками (p-типа). Термоэлектрические устройства обычно конструируют из полупроводников обоих типов (рис. 8.4).

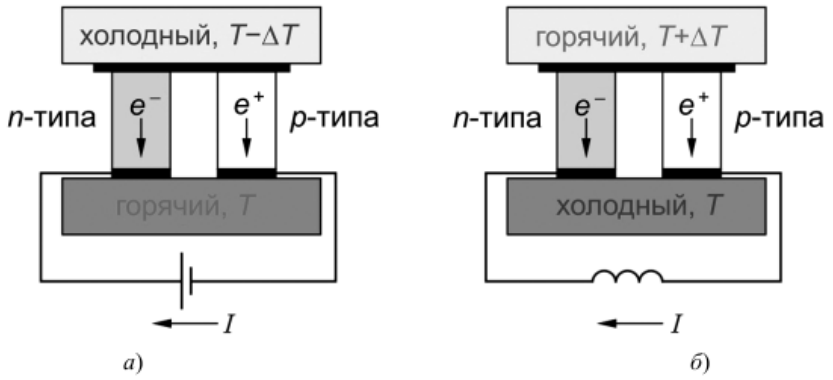


Рис. 8.4. Схемы типичных термоэлектрических устройств:
а) термоэлектрический рефрижератор;
б) термоэлектрический генератор (указаны холодный и горячий участки ТЭ-устройств)

Термоэлектрический эффект сопровождается другими эффектами через полупроводниковые «ножки» – джоулевым нагревом, $Q_J = I^2R$, и теплопроводностью $q_T = -\lambda\nabla T$. Здесь R, λ – сопротивление и теплопроводность материала «ножек» соответственно. Общий поток тепла можно, таким образом, можно записать в виде $Q = \lambda_\Sigma \Delta T$.

Таким образом, существует четыре различных параметра (три термоэлектрических параметра материала λ, σ, S и температура T), влияющие на термоэлектрическую эффективность ZT.

8.2. Термоэлектрические свойства стандартных материалов

В стандартных материалах (объемных образцах) существуют определенные зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности от концентрации носителей (рис. 8.5,*а*).

Коэффициент эффективности, или коэффициент качества, или термоэлектрическая добротность ZT зависит от этих величин (добротность ТЭ-материала учитывает эффект передачи носителей заряда и эффект передачи носителей тепла в одном соединении), а следовательно, и от концентрации носителей (рис. 8.5, *б*).

Согласно данным рис. 8.5, наиболее эффективными по термоэлектрическому эффекту являются материалы на границе полупроводников с полуметаллами.

Но полуметаллы, в которых носителями служат электроны и дырки, имеют разные знаки коэффициента Зеебека для различных носителей, поэтому в целом значение суммарного коэффициента Зеебека уменьшается. Таким образом, наиболее приемлемыми материалами для практического использования являются полупроводники.

Из определения ZT видно, что его возрастание связано с ростом S и σ, а также с уменьшением λ. Именно различное поведение с ростом концентрации носителей трех основных параметров, влияющих на ZT, требует поисков более эффективных термоэлектрических материалов.

На рисунке 8.6 показаны зависимости ZT для некоторых материалов. При комнатной температуре ($T \approx 300$K) наиболее приемлемым материалом является сплав $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$.

При более низких температурах эффективными могут быть и другие соединения. Вместе с тем, уже около 50 лет для объемных материалов не удается преодолеть рубеж $ZT \geq 1$.

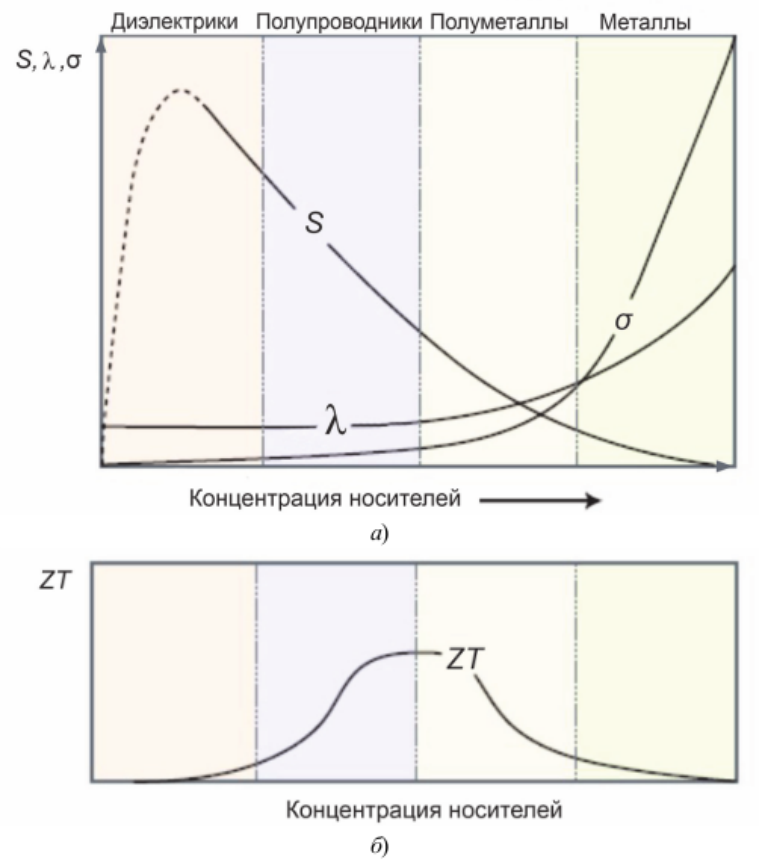


Рис. 8.5. Термоэлектрические свойства обычных (объемных) материалов

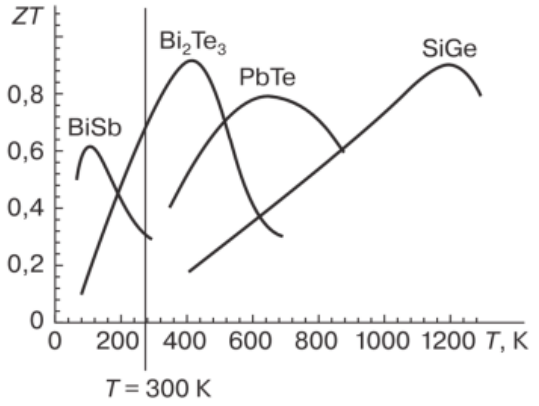


Рис. 8.6. Величины *ZT* для ряда материалов при различных температурах

8.3. Эффективность термоэлектрического преобразования

Эффективность ТЭ-преобразования тепла в электричество зависит от многих факторов, включая свойства материалов (коэффициент Зеебека S, электропроводность σ, теплопроводность λ), температур горячей T_h и холодной T_c сторон, а также нагрузки. Теплопроводность типичных материалов складывается из электронной λ_e и фононной λ_{ph} (теплопроводность решетки) составляющих. Джоулев нагрев и теплоперенос внутри устройства как источники необратимых потерь ведут к снижению эффективности преобразования. Эффективность термоэлектрического преобразования может быть вычислена аналогично эффективности тепловой машины с учетом различных источников потерь энергии.

Полагая свойства материала постоянными в каждом ТЭ-элементе, пренебрегая теплосопротивлением контактов по сравнению с общим сопротивлением ТЭ-участка, эффективность генерации энергии η задается величиной

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{Z\overline{T}+1}-1}{\sqrt{Z\overline{T}+1}+(T_c/T_h)}, \tag{8.3}$$

где $\overline{T}$ – средняя температура в каждом участке, эффективность Карно – это отношение разницы температур между горячим и холодным концами ($T_h - T_c$) к T_h.

Если устройство служит для охлаждения (ТЭ-рефрижератор), то эффективность задается коэффициентом качества (*англ.* coefficient of performance, COP)

$$\eta = \frac{T_c\left[\sqrt{Z\overline{T}+1}-(T_h/T_c)\right]}{(T_h - T_c)\sqrt{Z\overline{T}+1}+1}. \tag{8.4}$$

Величину $ZT=S^2\sigma T/\lambda=PF/\lambda$ (где PF – коэффициент мощности), как говорилось ранее, называют коэффициентом качества/добротности (*англ.* figure of merit). Для повышения ZT требуется большое значение коэффициента Зеебека, высокая электропроводность и низкая теплопроводность, что одновременно обнаружить в обычных материалах затруднительно: диэлектрики практически имеют нулевую электропроводность, металлы – малую величину коэффициента Зеебека. В полупроводниках фононный вклад в теплопроводность можно снизить, не изменяя электропроводность, за счет использования сплавов, в которых из-за дополнительного рассеяния фононов снижается теплопроводность. Электропроводность можно повысить сильным легированием полупроводников.

Неизвестны материалы, являющиеся хорошими термоэлектриками в широком диапазоне температур. Обычно термоэлектрические материалы классифицируют по областям, в которых имеется пик ZT при определенной температуре: низ-

котемпературные (200–400 К), среднетемпературные (400–800 К) и высокотемпературные (выше 800 К). Например, наиболее известными при комнатной температуре (300 К) промышленно производимыми материалами являются кристаллические соединения $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Se_{1-y}Te_y)_3$ с $ZT \approx 1$, $Pb_{1-x}Sn_xTe_{1-y}Se_y$ для диапазона 400–1000 К и $Si_{1-x}Ge_x$ для диапазона 800–1200 К. Среднетемпературные ТЭ-материалы применяются в технологиях обработки отходов и утилизации солнечного тепла. Высокотемпературные материалы (например Si-Ge сплавы) активно исследуются в качестве возможных претендентов в космических технологиях. На рисунке 8.7 показана эффективность преобразования тепла в электричество при разных температурах источника. В частности, при T_h/T_c =2,5 значение $\eta \approx 13\%$.

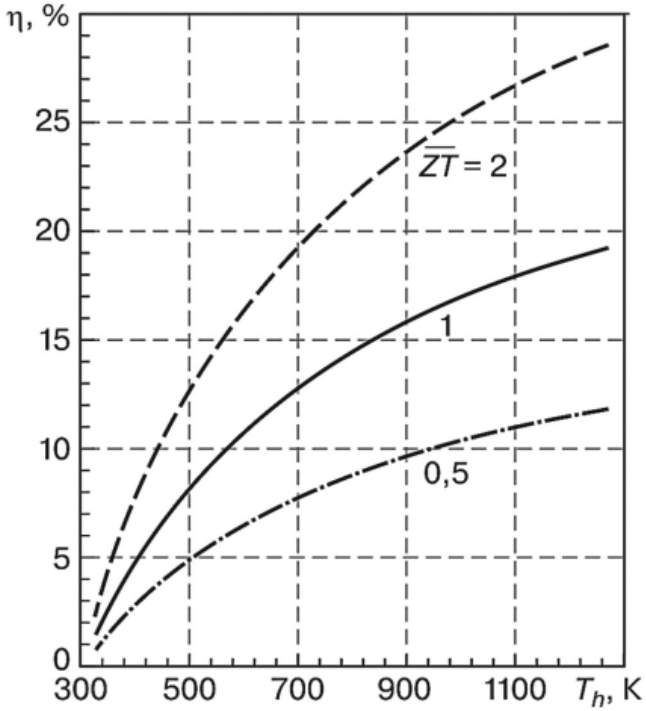


Рис. 8.7. Эффективности преобразования тепла в электричество как функция горячей стороны при различных значениях коэффициента ZT (T_c = 300 К)

Если сравнить термоэлектрические технологии с другими системами преобразования энергии и системами охлаждения (рис. 8.8), нетрудно убедиться, что конкурентность термоэлектрических систем с другими методами преобразования и охлаждения возможна, если $ZT \geq 3$.

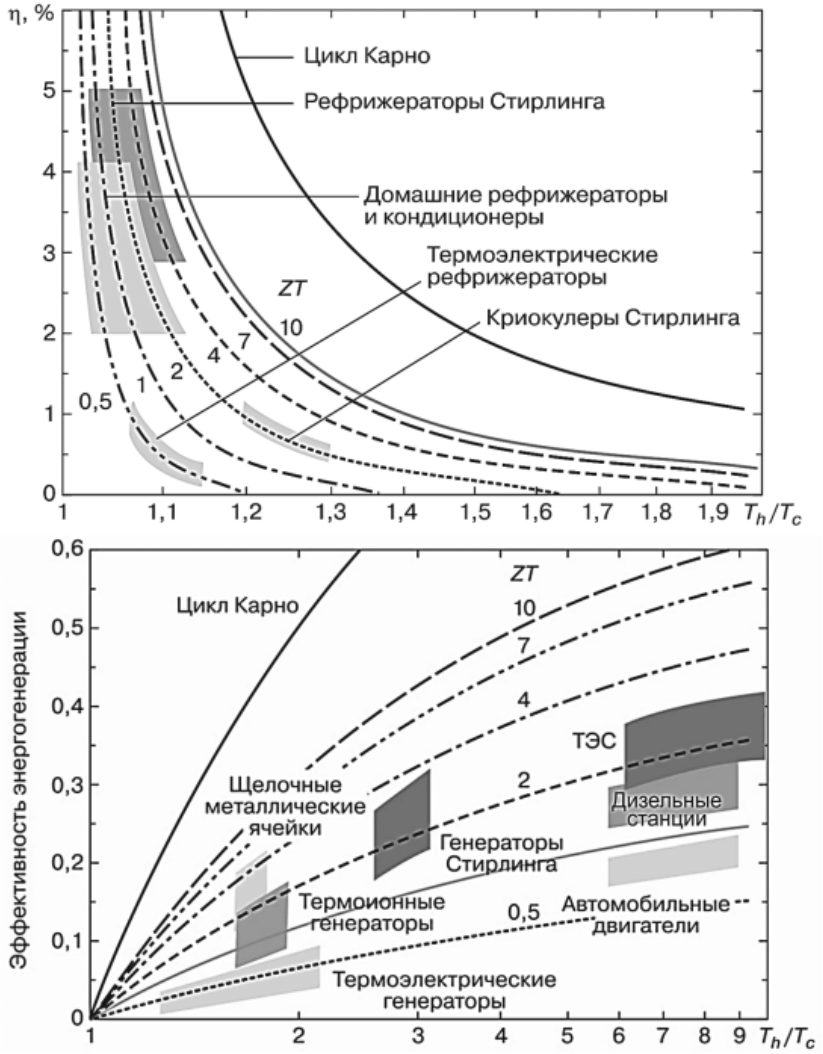


Рис. 8.8. Сравнение термоэлектрических технологий с другими системами преобразования энергии и системами охлаждения: серым цветом выделены области максимальной эффективности

8.4. Современные термоэлектрические материалы

В этом контексте новый класс термоэлектрических генераторов, основанный на новых функциональных материалах, инновационной архитектуре и экономичной обработке решений – сегодня активная область исследований гибких приложений при комнатной температуре для распределенной электроники и интеграции в мобильные устройства. С увеличением числа потенциальных областей применения ТЭМ в настоящее время перед исследователями встают главные задачи: разработка более высокопроизводительных, нетоксичных и устойчивых термоэлектрических материалов,

чтобы технология стала «зеленой» и могла быть реализована практически. Материалы, используемые в настоящее время для создания коммерческих устройств, такие как теллур, свинец и германий, редки и/или токсичны, поэтому их вряд ли можно рассматривать для серийного производства. Чтобы преодолеть это препятствие, начали использовать ряд соединений, в том числе и силициды, халькогениды, скуттерудиты, оксиды, клатраты, интерметаллические фазы Гейслера, Цинтля, и в последнее время органику, каждое из которых в большей или меньшей подходит для конкретной работы в различных температурных интервалах.

Обычная оптимизация термоэлектрических свойств материалов преследует две стратегии: оптимизация плотности носителей заряда и минимизация решеточной теплопроводности. Пока первая стратегия заключается в поиске наилучшего компромисса для электронного вклада в электропроводность, вторая состоит в увеличении рассеяния фононов за счет поиска сложных кристаллических структур, например путем создания точечных дефектов, таких как междоузлия и вакансии, путем легирования, и/или путем применения многофазных композитов, смешанных на нанометровом масштабе. Характерные значения коэффициента Зеебека как функция электропроводности для различных классов ТЭ-материалов представлены на рис. 8.9 [231, 243].

Рис. 8.9. Характерные значения коэффициента Зеебека как функция электропроводности для различных классов ТЭ-материалов

На рисунке 8.10 показаны значения фактора добротности *ZT* для некоторых перспективных термоэлектрических материалов. Температурные зависимости фактора добротности *ZT* представлены на рис. 8.11.

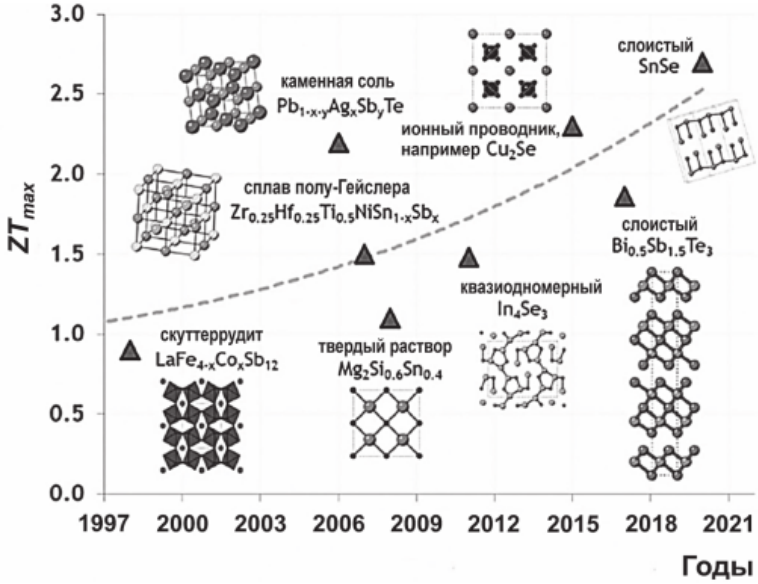


Рис. 8.10. Значения фактора добротности *ZT* для некоторых перспективных термоэлектрических материалов

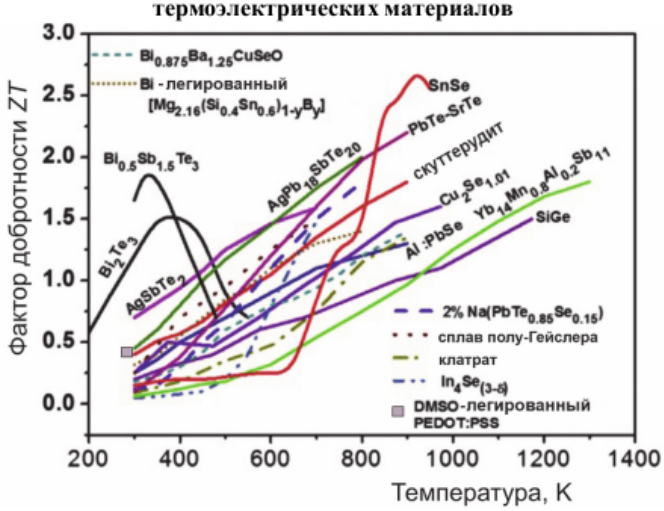


Рис. 8.11. Значения фактора добротности *ZT* как функция температуры для основных термоэлектрических материалов:
PbTe–SrTe; $AgPb_{18}SbTe_{20}$; 2% Na-легированный $PbTe_{0,85}Se_{0,15}$; $Ti_x(Zr_{0,5}Hf_{0,1})_{1-x}NiSn$ сплав полу-Гейслера; Al-легированный PbSe; $Cu_2Se_{1,01}$; $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (клатраты); $Ba_{0,08}Yb_{0,04}La0.05Co_4Sb_{12}$(скуттерудиты); Bi_2Te_3; $AgSbTe_2$, SiGe, $In_4Se_{3-\delta}$; $Yb_{14}Mn_{0,8}Al_{0,2}Sb_{11}$; $Bi_{0,875}Ba_{1,25}CuSeO$; Bi-легированный $Mg_{2,16}(Si_{0,4}Sn_{0,6})_{1-y}B_y$; SnSe; $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ и органический материал (легирующий агент DMSO, поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(4-стиролсульфонат) (PEDOT:PSS – вставленный прямоугольник) [244]

Достижения в области термоэлектрических материалов можно измерить по увеличению значения *ZT* с течением времени. Для того чтобы ТЭ-устройства стали конкурентоспособными по сравнению с другими технологиями возобновляемой энергии (например, солнечной и геотермальной), необходимо достичь значений их эффективности $ZT \geq 4$. Рост фактора добротности *ZT* с развитием разработок основных термоэлектрических материалов во времени показан на рис. 8.12.

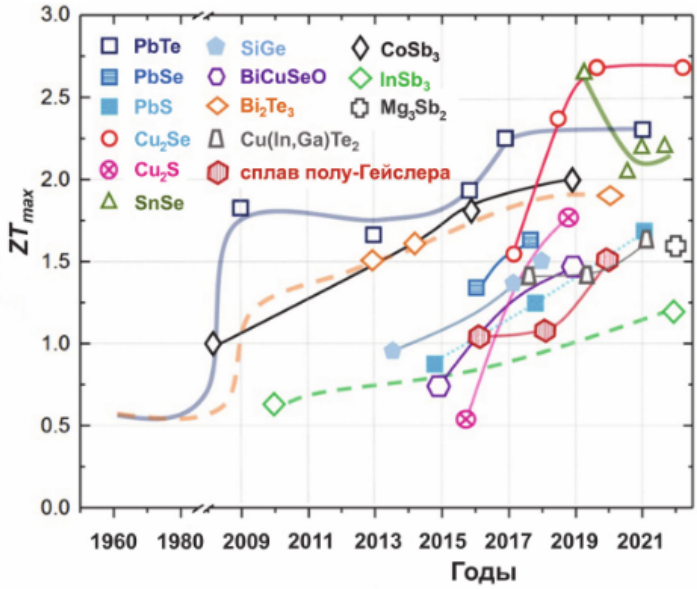


Рис. 8.12. Эволюция фактора добротности *ZT* основных термоэлектрических материалов во времени

За годы исследования и развития ТЭ-материалов были рассмотрены сложные соединения, например электронные кристаллы и фононные стекла, позволяющие одновременно настраивать плотность носителей заряда и обеспечивать эффективные центры рассеяния фононов. Параллельно инженеры и ученые-материаловеды разрабатывают методы и устройства архитектуры, позволяющие использовать термоэлектрические материалы в таких температурных интервалах, в которых их добротность максимальна. К ним относятся каскадные и сегментные термоэлектрические устройства:

– каскадные устройства представляют собой многокаскадные термоэлектрические генераторы, собранные в тепловые серии, причем ступень имеет более высокий *ZT* при более высоких температурах, обращенную к горячей стороне, и каждая ступень содержит независимую электрическую схему;

– сегментированные устройства представляют собой одноступенчатые генераторы, в которых термопарные ножки выполнены размещением различных термоэлектрических материалов друг на друге как в тепловом, так и в электрическом ряду, а тепло

подается на сторону, близкую к термоэлектрическим материалам, имеющие более высокое значение *ZT* при более высоких температурах. В таблице 8.1 представлены основные параметры различных ТЭ-материалов.

Таблица 8.1

Рекордные значения *ZT* некоторых типичных ТЭ-материалов

Материал	ZT_{max} при T	ZT_{ave} (T_c–T_h)	*p*/*n*
$Bi_{83,5}Sb_{16,5}$	0,52 (80 K)	0,47 (50–100 K)	*n*
$CsBi_4Te_6$	0,8 (225 K)	0,44 (100–250 K)	*p*
$Bi_2Te_{2,79}Se_{0,21}$	1,2 (357 K)	1,02 (300–450 K)	*n*
$Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3 + x\%Te$	1,86 (320 K)	1,42 (300–450 K)	*p*
$MgAg_{0,97}Sb_{0,99}$	1,3 (533 K)	1,1 (300–550 K)	*p*
$PbTe_{0,998}I_{0,002}$ + 3%Sb	1,8 (773 K)	0,97 (300–773 K)	*n*
$Pb_{0,98}Na_{0,02}Te$ + 8%SrTe	2,5 (923 K)	1,67 (300–900 K)	*p*
$PbSe_{0,998}Br_{0,002}$ + 2%Cu_2Se	1,8 (723 K)	1,1 (300–823 K)	*n*
$Pb_{0,98}Na_{0,02}Se$ + 2%HgSe	1,7 (973 K)	0,63 (400–900 K)	*p*
PbS + 4,4%Ag	1,7 (850 K)	0,93 (300–850 K)	*n*
$Pb_{0,975}Na_{0,025}S$ + 3%CdS	1,3 (923 K)	0,55 (300–923 K)	*p*
β-Zn_4Sb_3	1,4 (750 K)	0,81 (300–750 K)	*p*
$Ba_{0,08}La_{0,05}Yb_{0,04}Co_4Sb_{12}$	1,7 (850 K)	1,06 (300–850 K)	*n*
$DD_{0,7}Fe_{2,7}Co_{1,3}Sb_{11,8}Sn_{0,2}$	1,45 (823 K)	0,82 (423–823 K)	*p*
$Mg_{2,15}Sb_{0,006}Si_{0,28}Sn_{0,71}$	1,3 (700 K)	0,93 (300–773 K)	*n*
$Mg_2Li_{0,025}Si_{0,4}Sn_{0,6}$	0,7 (650 K)	0,41 (300–750 K)	*p*
$SnSe_{1-x}Br_x$	2,8 (773 K)	1,29 (300–773 K)	*n*
SnSe	2,6 (923 K)	1,37 (600–923 K)	*p*
$(Si_{95}Ge_5)_{0,65}(Si_{70}Ge_{30}P_3)_{35}$	1,3 (1173 K)	0,7 (300–1173 K)	*n*
$Si_{80}Ge_{20}B_x$	0,6 (1100 K)	0,55 (373–1300 K)	*p*
$Zr_{0,2}Hf_{0,8}NiSn_{0,985}Sb_{0,015}$	1,1 (1000 K)	0,66 (300–1100 K)	*n*
$Nb_{0,88}Hf_{0,12}FeSb$	1,5 (1200 K)	1,0 (500–1200 K)	*p*
$Cu_2Se + x\%CNT$	2,4 (1000 K)	1,5 (450–1000 K)	*p*
$Cu_{1,97}S$	1,7 (1000 K)	0,77 (300–1000 K)	*p*

Далее последовательно рассмотрим современные и перспективные ТЭ-материалы.

8.4.1. Неорганические материалы

8.4.1.1. Халькогениды металлов

Халькогениды металлов представляют собой важный класс материалов, обладающих композиционным разнообразием, и могут иметь разнообразные структуры, по этой причине охватывая широкий спектр химических и физических характеристик. Эти соединения содержат один или несколько атомов халькогена

(S, Se, Te) и меньше ионов, чем их собратья из оксидов металлов, а также благодаря их универсальности в сочетании с другими элементами и небольшим различиям в электроотрицательности между серой, селеном и теллуром, можно получать полупроводники с различными значениями ширины запрещенной зоны, подходящими для термоэлектрических применений (например, 0,1–0,8 эВ) в широком диапазоне температур.

В частности, халькогениды металлов *p*-блока (Bi, Pb, Sn и др.) – наиболее изученные системы термоэлектрического охлаждения и электропитания. Эти материалы имеют низкую теплопроводность и хорошие электронные свойства, которые можно точно настроить для различных приложений в широком диапазоне температур. Например, Bi_2Te_3 и его твердые растворы $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ (*p*-типа) и $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (*n*-типа) являются лучшими материалами для низкотемпературного охлаждения и используются в коммерческих целях с 1950-х гг.

Кристаллические структуры халькогенидов металлов изображены на рис. 8.13. Сильно легированный PbTe эффективен для среднетемпературных (600–800 К) приложений при производстве электроэнергии, халькогениды редкоземельных элементов являются одними из лучших из-за их высокой термической стабильности, а для $La_{3-x}Te_4$ значение $ZT \approx 1{,}2$ достигается при 1300 К.

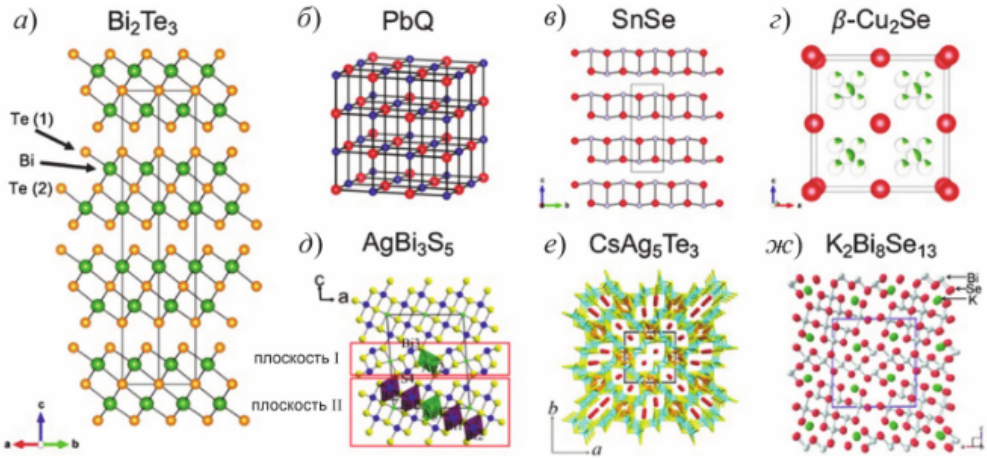


Рис. 8.13. Кристаллические структуры халькогенидов металлов:
а) Bi_2Te_3 имеет слоистую структуру тетрадимита (искаженную структуру каменной соли), тогда как PbQ (Q = S, Se, Te) соответствует структуре кубической каменной соли (*б*); *в*) слоистый орторомбический SnSe, вид вдоль оси *a*; *г*) высокотемпературная *β*-фаза Cu_2Se имеет кубическую форму с атомами Cu, частично занимающими междоузлия внутри ГЦК-подрешетки Se; *д*) термоэлектрический материал *n*-типа $AgBi_3S_5$ имеет сложную структуру типа минерала павонита, *е*) туннельная структура материала $CsAg_5Te_3$ (желтые атомы – Te, зеленые атомы – Ag, красные атомы – Cs), полупроводника с шириной запрещенной зоны около 0,65 эВ; *ж*) длиннопериодическая структура одной из фаз термоэлектрика *n*-типа $K_2Bi_8Se_{13}$

В последнее время изучено поколение бинарных и тройных халькогенидов со сложными структурами и сверхнизкой теплопроводностью λ, что открывает новые возможности для проектирования высокоэффективных термоэлектрических материалов.

В 2014г. для SnSe было показано беспрецедентное значение $ZT \approx 2{,}6$ при 923 К в монокристаллических образцах, что объясняется их структурной анизотропией и сверхнизким значением фононной теплопроводности λ_{ph}. Кроме того, обнаружены и изучаются многочисленные тройные халькогенидные системы со сложными структурами и сверхнизкими значениеми λ, многие из которых имеют $ZT \geq 1{,}0$, в том числе $CsAg_5Te_3$, $AgBi_3S_5$ и K_2Bi_8Se.

В этом разделе дается краткий обзор халькогенидов металлов как термоэлектриков. Чтобы лучше разобраться в этой обширной теме, уделим внимание ключевым типам структур и химическим соединениям, которые привлекли наибольшее внимание: халькогениды висмута, халькогениды свинца, селениды олова, бинарные халькогенидов меди и сложные тройные соединения халькогенидов, обладающих сверхнизким λ.

8.4.1.2. Халькогениды висмута

Теллурид висмута и его сплавы (твердые растворы), особенно $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ (*p*-типа) и $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ (*n*-типа) уже несколько десятилетий используются в термоэлектрическом охлаждении. Материал Bi_2Te_3 впервые обнаружен еще в 1815 г. в Норвегии в его минеральной форме теллуровисмутит. Такие ТЭМ, как Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 имеют структуру тетрадимита, которая относится к ромбоэдрической кристаллической решетке с пространственной группой $R\bar{3}m$ с пятью атомами в ячейке. Bi_2Te_3 имеет непрямую запрещенную зону примерно 0,15 эВ, а электронная структура такова, что максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости имеет шесть впадин в зеркальной плоскости зоны Бриллюэна. Этот материал описывается как имеющий искаженную структуру каменной соли со слоями Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1) вдоль оси *c*, образуя ковалентно связанные пятислойные пакеты (*англ*. quintuple layers, QL), которые удерживаются вместе посредством нековалентных взаимодействий Ван-дер-Ваальса, где (1) и (2) обозначают два различных химических состояния для анионов. Получается многослойный материал, обладающий сильно анизотропными свойствами, причем исследования показали, что лучшие параметры добротности имеют место в направлении, перпендикулярном оси *c* (рис. 8.14). Шестиугольная элементарная ячейка выделена красной линией на рис. 8.14, *а*. Кристаллографические направления высокой симметрии [2110] и [1100] указаны на рис. 8.14, *б*, двумерная модель плоскости, иллюстрирующая структуру поверхности с высоким индексом (левая грань). Структура высоко-индексных поверхностей слоистых халькогенидов висмута определяется углом упаковки θ и окончанием *QL*. Приведенный пример соответствует $\theta = 57{,}7°$ и стехиометрическому окончанию *QL* (конфигурация I).

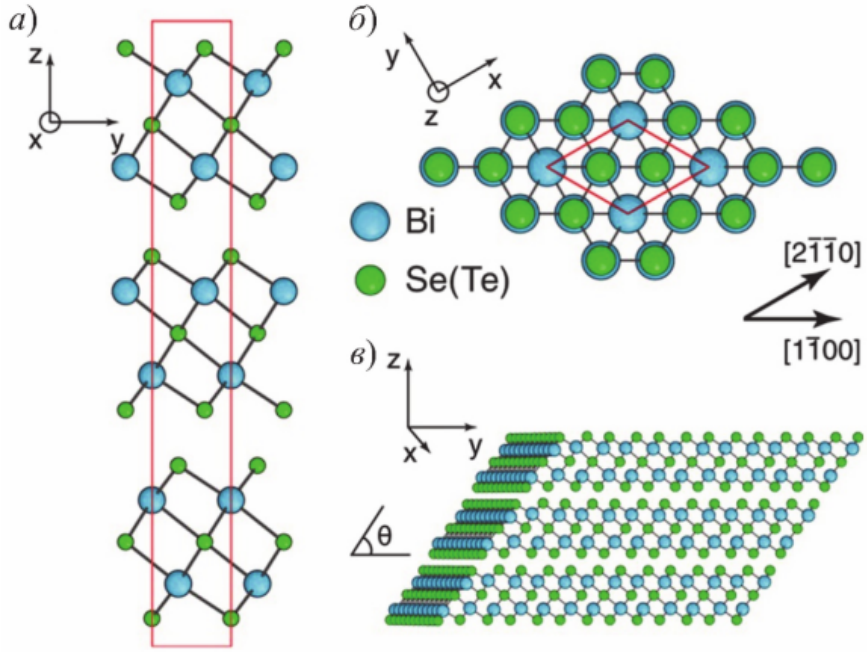


Рис. 8.14. Атомная структура объемных халькогенидов висмута и их высоко индексных поверхностей:
(*а*, *б*) кристаллическая структура объемных Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3, вид по осям;
б) высоко-симметричные кристаллографические направления [2110] и [1100];
в) двумерная модель пластины, иллюстрирующая структуру высоко-индексной поверхности (левая грань)

Важно отметить, что висмут и теллур мало распространены в земной коре, при этом теллур подпадает под категорию самых редких элементов. Теллурид висмута и его сплавы имеют относительно низкие температуры плавления, что позволяет синтезировать эти материалы плавлением составляющих элементов в герметичных кварцевых трубках.

Монокристаллические образцы обычно получают по методу Бриджмена, в котором реакционные трубки медленно опускают в печи, чтобы обеспечить контролируемое зародышеобразование и рост кристаллов.

Более сложные методы зонной плавки могут использоваться для улучшения химической однородности, а также выравнивания структуры зерен внутри слитка. Хотя для ТЭ-устройств предпочтительнее монокристаллы, поликристаллические образцы нередки и могут быть получены спеканием порошков в плотные таблетки. Спекание можно вести различными методами для получения образцов с улучшенными механическими свойствами. Из-за низкой температуры плавления и небольшой ширины запрещенной зоны халькогениды висмута обычно применяют при невысоких температурах (в интервале 200–600 К).

Термоэлектрические свойства Bi_2Te_3 впервые исследованы в работе Г. Голдсмида в 1954 г. В последующие годы полупроводники *p*-типа $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ и *n*-типа $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ оказались лучшими материалами для охлаждения и выработки электроэнергии при низких температурах, имеющими собственный $ZT \approx 1{,}0$ при 300 К. Важно отметить, что в конце XX в. казалось, что достигнут верхний предел значений *ZT*. Однако за последние два десятилетия достигнуты значительные успехи благодаря притоку новых идей для инженерных материалов с низкими значениями теплопроводности λ, например в 2008 г. был получен материал $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ с высокой плотностью границ зерен, что достигнуто горячим прессованием предварительно синтезированных нанопорошков. Полученный нанообъемный материал продемонстрировал необычно низкое значение теплопроводности $\lambda \approx 1{,}0$ Вт/(м·К) из-за дополнительного рассеяния фононов на границах наноразмерных зерен и значение фактора добротности $ZT \approx 1{,}4$ при 373 К. Также был описан метод внедрения зернограничных дислокаций в $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, что дало результат добротности $ZT \approx 1{,}9$ при 323 К.

Прогресс в разработке халькогенидов висмута *n*-типа был заметно медленнее во многом потому, что электропроводность σ в этих соединениях сильно анизотропна. Примечательно, что в экспериментах для подобных материалов наблюдались значения $ZT \approx 1{,}2$ при 445 К для $Bi_2Te_{2,3}Se_{0,7}$ с использованием стратегии проектирования точечных дефектов для снижения λ до менее 1,2 Вт/(м·К) при 450 К.

Термоэлектрические свойства халькогенидов могут быть улучшены путем настройки микроструктуры и морфологических особенностей поверхности. Поскольку Bi_2Se_3/Te_3 связан силами Ван-дер-Ваальса между слоями, появляется возможность в замещении Bi подходящими легирующими примесями, такими как In/Sb/Sn/Ge, что приводит к двум пятикратным слоям Bi_2Te_3/Se_3 и $InTe/Sb_2Te_3$/GeTe/SnTe. Вставка In/Sn/Sb дает дополнительный электрон в решетке Bi_2Se_3/Te_3 и становится заметно повышение концентрации носителей. Влияние легирующих примесей приводит к узкому пику в электронной плотности состояний, в верхней части валентной зоны или в нижней части зоны проводимости. Легирующие примеси также действуют как акцепторная или донорная примесь и приближают уровень Ферми к зоне проводимости, создавая делокализованные носители заряда, которые резонируют между зоной и примесными состояниями. Показано, что фононное рассеяние доминирует при низких концентрациях носителей и низких температурах, что снижает теплопроводность. Однако при более высоких концентрациях легирующих элементов скорости фононного рассеяния увеличиваются с ростом точечных дефектов, что способствует снижению теплопроводности. Замена In/Sb/Sn на Bi ведет к образованию антиструктурных дефектов Bi_2Se_3/Te_3. Снижение теплопроводности без ослабления электропроводности является сложной задачей, приводящей к необходимости осваивать различные методы и технологические приемы для синтеза халькогенидов висмута.

По мере продвижения в разработке новых ТЭ-материалов важно получить новые высокоэффективные материалы *n*-типа для достижений, аналогичных полученным в системах *p*-типа. В качестве примера на рис. 8.15 представлены температурные зависимости удельного электросопротивления (*а*), коэффициента Зеебека (*б*), значения *ZT* (*в*) и общей теплопроводности (г) образцов $Bi_{0,48}Sb_{1,515}In_{0,005}Te_3$, легированных 0,6 мас. % бора.

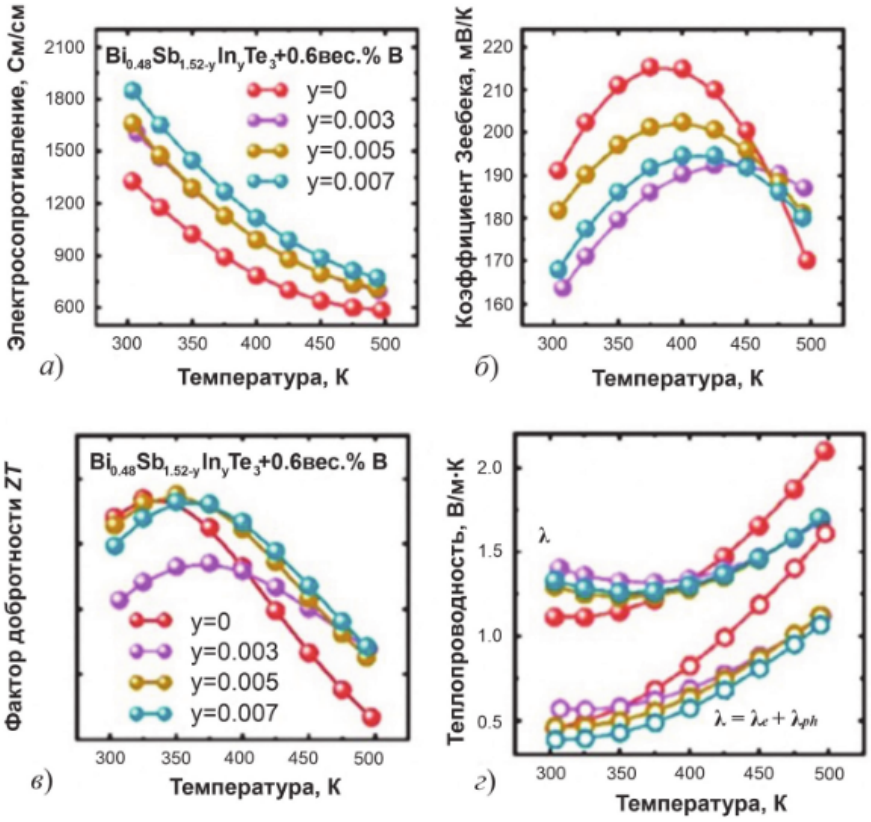


Рис. 8.15. Температурные зависимости удельного электросопротивления (*а*), коэффициента Зеебека (*б*), значений фактора добротности *ZT* (*в*) и общей теплопроводности (*г*) образцов $Bi_{0,48}Sb_{1,515}In_{0,005}Te_3$, легированных 0,6 мас.% B

8.4.1.3. Халькогениды свинца

В температурном режиме 600–800 К сильнолегированные халькогениды свинца (PbTe, PbSe, PbS) являются ведущими материалами для термоэлектрического производства электроэнергии. PbTe впервые обнаружен в 1845 г. как редкий минерал алтаит, а более распространенный галенит PbS известен как основной источник свинцовой руды с древних времен.

Халькогениды свинца имеют кристаллическую структуру типа каменной соли (с атомами Pb, занимающими позиции катиона, а атомы Te, Se или S образуют анионную решетку), которая относится к кубической кристаллической системе с пространственной группой $Fm3^{-}m$, и имеют прямые запрещенные зоны в пределах от 0,27 до 0,41 эВ. Максимум валентной зоны и минимумы проводимости зоны находятся в точке L зоны Бриллюэна и имеют 4-кратное вырождение. Интересно, что ширина запрещенной зоны этих материалов увеличивается с температурой, что способствует выгодной сходимости полос, одновременно подавляя биполярную диффузию. Хотя свинца значительно больше на Земле, чем висмута, он более токсичен, что может стать проблемой в будущих крупномасштабных приложениях.

Поскольку халькогениды свинца имеют кубическую симметрию, они проявляют минимальную транспортную анизотропию, поэтому часто более предпочтительными оказываются поликристаллические образцы. Эти материалы получают путем плавления соответствующих элементов в герметичных кварцевых трубках с последующим спеканием. Крайне важно, чтобы спеченные образцы имели хорошую механическую стабильность и выдерживали термические напряжения, возникающие в рабочих термоэлектрических модулях. Было обнаружено, что хрупкость халькогенидов свинца увеличивается в ряду PbTe > PbSe > PbS как для образцов *p*-типа, так и для образцов *n*-типа. Механическая стабильность PbTe может быть улучшена изменением его микроструктуры с помощью эвтектических смесей, например PbTe-Si и PbTe-Ge, поскольку включения препятствуют распространению трещин. Еще Т. Зеебек впервые заметил высокую термоЭДС PbS, более чем за столетие до новаторской работы А.Ф. Иоффе, описывающей термоэлектрический процесс в халькогенидах свинца. При этом в то время не существовало точного метода измерения λ при высоких температурах, и, следовательно, величина *ZT* для этих материалов была сильно занижена.

В настоящее время считается, что собственный *ZT* для оптимизированного PbTe *n*- и *p*-типов составляет примерно 1,4 и $ZT \approx 1{,}2$ для PbSe *n*- и *p*-типов. Производительгность для PbS существенно ниже из-за более высокой теплопроводности λ и малой подвижности μ, хотя интерес к этим системам существует, поскольку сера значительно дешевле селена и теллура.

Как и в случае с Bi_2Te_3, наблюдается значительный прогресс в росте фактора добротности термоэлектриков PbTe в последние годы, во многом благодаря достижениям в области наноструктурирования. Недавно обнаружено, что ТЭ-материал *n*-типа $AgPb_mSbTe_{2+m}$ (m = 10, 18), имеющий структуру типа каменной соли и, по сути, представляющий собой твердый раствор PbTe и $AgSbTe_2$, имеет высокое значение $ZT \approx 1{,}7$ при 700 К из-за необычно низкого значения λ_{ph}. Электронная микроскопия высокого разрешения (HRTEM) этих соединений выявила наличие наноструктур, содержащих Ag/Sb, которые когерентно внедрены в материал и

рассеивают фононы со средними длинами волн. Эти напряженные эндотаксиальные внедрения образуются спонтанно при охлаждении расплава за счет спинодального распада и вхождения наноструктур в объем материала. Также сообщалось, что ТЭМ $NaPb_mSbTe_{2-m}$ ($m = 20$) p-типа имеют $ZT \approx 1{,}6$ при 675 К, что объясняется низким λ (всего 0,85Вт/(м·К)), чему способствуют плотные массивы нановнедрений внутри материала.

Помимо достижений в области наноструктурирования, последние разработки в проектировании зонной структуры привели к значительным улучшениям электронных свойств халькогенидов свинца. Недавно обнаружено, что Tl-легированный теллурид свинца PbTe (p-типа) демонстрирует необычайно высокие термоЭДС из-за наличия резонансных состояний на уровне Ферми, что дает $ZT \approx 1{,}5$ при 773 К. Важно, что энергетический сдвиг между максимумом валентной зоны (L-полоса) и так называемой тяжелой зоной (Σ-полоса) в PbTe p-типа может быть модифицирован акцепторным легированием Se, что увеличивает вырождение долины с 4 до 16 при высоких температурах. В сочетании с уменьшением λ из-за точечных дефектов, обнаружено, что легированный Na материал $PbTe_{0,85}Se_{0,15}$ имеет $ZT \approx 1{,}8$ при 850К. Максимальное значение ZT увеличивается по мере того, как уровень Ферми дырок приближается при легировании к точке пересечения краев легкой и тяжелой дырочных зон. Такие стратегии легирования, которые изменяют температуру полосы сходимости зон, а также введение точечных дефектов используются сегодня для улучшения термоэлектрических характеристик многочисленных халькогенидов металлов.

Возможно, самые впечатляющие результаты на сегодняшний день получены для $Pb_{1-x}Sr_xTe$, легированного Na – этот материал сочетает в себе несколько важных конструктивных особенностей, включая конвергенцию/сходимость зон и полномасштабные иерархические архитектуры (беспорядок атомного масштаба, наноразмерные выделения, мезомасштабные границы), которые в совокупности дают $ZT \approx 2{,}2$ при 915 К. Кроме того, в следующих исследованиях показано, что неравновесные методы обработки могут быть использованы для увеличения количества Sr, растворенного в PbTe-матрице (более 5 мол.%), что обеспечивает лучшее получение легких дырок, сближение дырочных зон и повышает эффективность этого материала p-типа до $ZT \approx 2{,}5$ при 923 К, что является рекордом для PbTe.

Такие стратегии, сочетающие полномасштабную архитектуру и улучшенные электронные свойства, которым способствует химическое легирование, стали новой парадигмой для разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов. Пиковые значения ZT для высокоэффективных термоэлектриков на основе халькогенидов металлов показаны на рис. 8.16.

Прогресс в разработке PbTe n-типа был медленнее, чем в области современных материалов PbTe p-типа, во многом из-за недоступности конвергенции энергетических зон в этих системах. Тем не менее имеется множество сообщений для

материалов PbTe *n*-типа со значениями *ZT* более 1,5, например, $ZT \approx 1{,}8$ при 773 К достигнуто в материале PbTe-4%InSb за счет введения многофазных наноструктур, которые резко уменьшают λ; $ZT \approx 2{,}2$ получено для соединения $Pb_{0,98}Na_{0,02}Te$-4%SrTe, благодаря уменьшению λ, созданию иерархических архитектур всех масштабов (точечные дефекты атомного масштаба, наномасштабные включения, мезоскопические зерна).

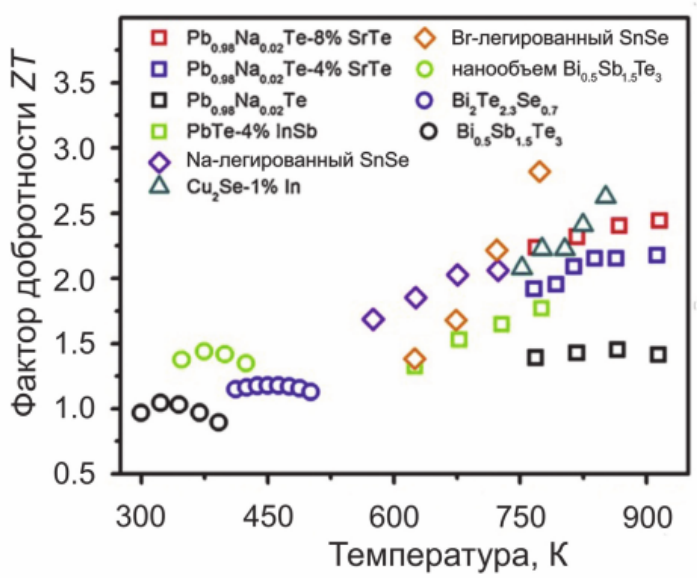


Рис. 8.16. Максимальные значения *ZT* для высокоэффективных термоэлектриков на основе халькогенидов металлов

Таким образом, сегодня продолжается разработка высокоэффективных материалов *n*-типа для соответствия описанным выше системам *p*-типа. Кроме того, необходимы новые методы синтеза и обработки, которые могут обеспечить получение материалов с большей механической стабильностью, поскольку это распространенная проблема во время коммерциализации.

8.4.1.4. Селенид олова и селенид меди

Материал SnSe стал новым кандидатом на среднетемпературные технологии производства электроэнергии, при этом он дешевле и менее токсичен по сравнению с соединениями свинца. SnSe имеет слоистую структуру типа селенида германия GeSe, которая относится к орторомбической кристаллической системе с *Pnma* пространственной группой. SnSe имеет непрямую запрещенную зону 0,86 эВ, в его электронной структуре присутствует несколько экстремумов как в валентной зоне, так и в зоне проводимости. Важно отметить, что этот материал подвергается

обратимому фазовому переходу второго рода (пространственная группа *Cmcm*) примерно в диапазоне 750–800 К, и сопутствующее изменение объема усложняет задачу его синтеза. Благодаря сильно анизотропным транспортным свойствам монокристаллы SnSe демонстрируют лучшие термоэлектрические характеристики и обычно синтезируются по методу Бриджмена. Сульфид олова SnS также исследовали для термоэлектрических применений, но он показал низкий фактор добротности. В 2014 г. сообщалось о беспрецедентном значении $ZT \approx 2{,}6$ при 973 К вдоль оси *b* в монокристалле SnSe; исключительные характеристики были приписаны сверхнизкому значению теплопроводности λ (0,23 Вт/(м·К) при 973 К), вызванному сильно анизотропной связью. Кристаллическая структура SnSe и его термоэлектрические характеристики показаны на рис. 8.17.

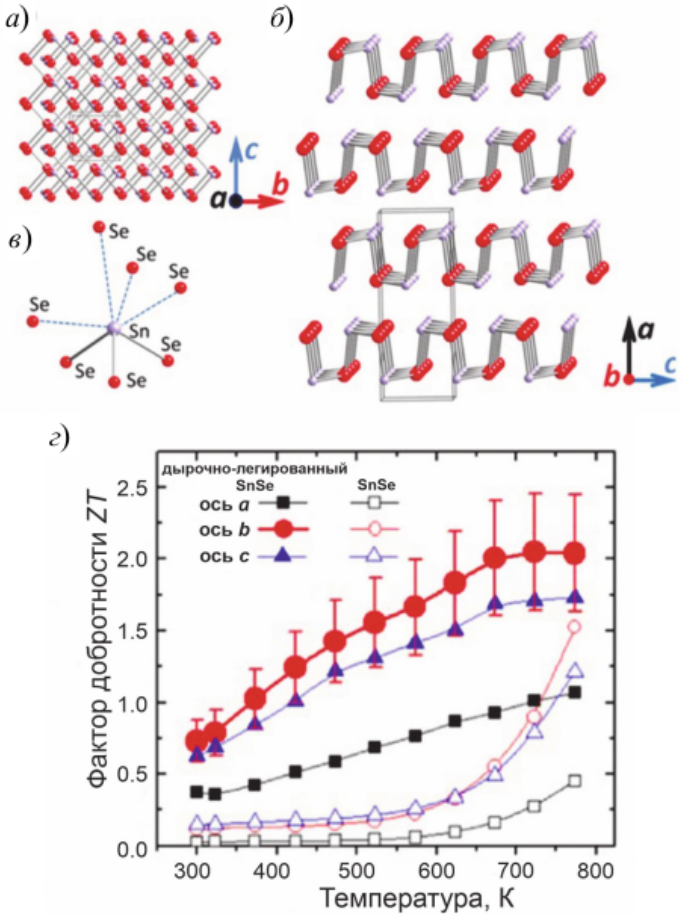


Рис. 8.17. Кристаллическая структура и термоэлектрические характеристики SnSe: вид вдоль оси *a* (*а*), оси *b* (*б*) и искаженного полиэдра $SnSe_7$ с тремя короткими и четырьмя длинными связями Sn-Se (*в*); сравнение термоэлектрических характеристик нелегированных и дырочно-легированных монокристаллов SnSe вдоль осей *a*, *b* и *c* (*г*)

Важно, что высокотемпературный фазовый переход приводит к резкому росту коэффициента мощности из-за увеличения запрещенной зоны в сочетании с улучшенной подвижностью носителей. В дальнейших исследованиях было показано, что эффективность SnSe при низких температурах можно значительно улучшить за счет сильного легирования натрием Na (*p*-типа), обеспечивая сверхвысокий коэффициент мощности примерно 40 мкВт/(см·К^2) при 300К, что конкурирует с коммерчески доступными $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$. Фактор добротности *ZT* устройства в температурном интервале 300–773 К составляет $ZT \approx 1{,}34$ для дырочно-легированного SnSe, что является новым рекордом.

Со времени этих новаторских исследований опубликовано много результатов, подчеркивающих исключительные термоэлектрические характеристики SnSe. Например, обнаружено, что SnSe, легированный висмутом Bi (*n*-тип), показывает $ZT \approx 2{,}2$ при 733 К вдоль оси *b* монокристаллов, а в 2018 г. сообщалось о $ZT \approx 2{,}7$ при 773 К вдоль оси *a* в кристаллах SnSe, легированных Br, что является текущим рекордом для *n*-типа SnSe. Интересно, что хотя поликристаллические материалы обычно имеют более низкое значение λ по сравнению с монокристаллами из-за рассеяния на границах зерен, это не подтверждается для SnSe, по-видимому, из-за очень малой длины свободного пробега фононов в этом соединении. Тем не менее в этом направлении достигнут значительный прогресс и современные поликристаллические образцы SnSe со значениями *ZT* более 1,0 стандартны.

Подобно SnSe, соединения $Cu_{2-x}Se$ и $Cu_{2-x}S$ нетоксичны и могут проявлять исключительные термоэлектрические свойства при правильной оптимизации. Первые комплексные исследования их термоэлектрических свойств были проведены компанией 3M в 1960-е гг. и определили, что $Cu_{2-x}Se$ не является жизнеспособным кандидатом для термоэлектрических применений из-за чрезвычайно высокой подвижности ионов Cu при воздействии электрического поля, что приводит к разложению материала в рабочих условиях. Тем не менее, снова появляется интерес к этому материалу из-за его высоких характеристик и низкой стоимости. $Cu_{2-x}Se$ имеет сложную структуру, которая подвергается фазовому переходу примерно при 400 К с образованием высокотемпературной кубической β-фазы (рис. 8.13, *г*), которая является суперионной со стеклоподобной фононной структурой, что дает сверхнизкую λ и добротность ZT=1,5 при 1000 К.

Недавно сообщалось о высоком значении $ZT \approx 2{,}6$ при 850 К в нанокомпозитах $Cu_2Se/CuInSe_2$, такие высокие характеристики были приписаны сочетанию повышенной подвижности носителей и уменьшенной λ. По-видимому, наноструктурированный материал более стабилен, чем объемный $Cu_{2-x}Se$. Важно отметить, что такие фундаментальные исследования дают понимание явлений теплового переноса в проводниках быстрых ионов для того, чтобы в будущем эти материалы могли быть использованы в практических термоэлектрических приложениях (рис. 8.16).

8.4.1.5. Сложные тройные халькогениды

За последние два десятилетия охарактеризован ряд новых тройных халькогенидов-термоэлектриков – сложных структур с низкими значениями λ. В целом эти соединения имеют большие элементарные ячейки и невысокую теплопроводность, а универсальный химический состав позволяет оптимизировать их в широком диапазоне температур. Недавно описаны термоэлектрические свойства тройного соединения $CsBi_4Te_6$, который по составу подобен Bi_2Te_3, но имеет другую структуру. Показано, что этот полупроводник с узкой запрещенной зоной имеет $ZT \approx 0{,}8$ при 225 К (выше, чем $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$) при правильном дырочном легировании, что остается рекордным в температурном диапазоне 150–275 К. Также для Cl-легированного материала $AgBi_3S_5$ *n*-типа, принадлежащего к семейству павонитов (рис. 8.13, *д*), продемонстрирован $ZT \approx 1{,}0$ при 800 К. Высокая добротность объясняется сверхнизким λ_{ph} (менее 0,4 Вт/(м·К) при 800 К), вызванным двойными колеблющимися фононными модами атомов Ag и Bi. Аналогично $CsAg_5Te_3$, имеющий туннельную структуру (массив параллельных цепочек $AgTe_4$, рис. 8.13, *е*), демонстрирует $ZT \approx 1{,}5$ при 727 К, что объясняется сверхнизким значением $\lambda \approx 0{,}2$ Вт/(м·К), возникающим в результате согласованного движения атомов Ag.

ТЭ-материал $K_2Bi_8Se_{13}$ (рис. 8.13, *ж*) имеет низко-симметричную моноклинную туннелеподобную структуру и λ в диапазоне от 0,42 до 0,20 Вт/(м·К) при температурах 300–800 К. Многочисленные зоны проводимости вблизи уровня Ферми создают высокое значение *S* в этом материале при повышенных температурах, и при правильном электронном легировании $K_2Bi_8Se_{13}$ достигается значение $ZT \approx 1{,}3$ при 873 К. Подобные исследования вдохновляют на новые стратегии создания материалов с низкой λ и высокими термоэлектрическим сопротивлением и фактором добротности.

8.4.2. Кремний, кремний-германиевые сплавы и силициды

Кремний, кремний-германиевые сплавы (Si-Ge) и силициды имеют общую привлекательную черту: они основаны на известных материалах и в принципе совместимы с технологиями интегральной электроники. Кремний кристаллизуется в пространственной группе $Fd\bar{3}m$, известной алмазоподобной кубической структуре, и образует с германием твердые растворы во всем диапазоне составов, с неограниченным замещением Ge в узлах кристаллической решетки Si.

Силициды представляют собой широкий класс бинарных или многокомпонентных соединений, в которых кремний образует либо стехиометрические, либо нестехиометрические соединения с металлами. Известно большое количество силицидов, но только некоторая их часть рассматривается для термоэлектрических

применений. К настоящему времени всем требованиям для практического использования соответствуют Mg_2Si и так называемые высшие силициды марганца с общей формулой $MnSi_x$ (с $1{,}71 \le x \le 1{,}75$), поскольку помимо достигнутых значений *ZT*, важны устойчивость силицидов, их распространенность и вопрос токсичности их металлических составляющих.

8.4.2.1. Кремний и SiGe

Объемный рост слитков кремния и Si-Ge осуществляется с использованием стандартного метода Чохральского (сокр. CZ от Czochralski method, назван в честь польского ученого Яна Чохральского), а именно из расплавленного Si или Si-Ge путем зарождения кристалла с использованием соответствующим образом ориентированного монокристалла-затравки.

Чаще всего в термоэлектрических приложениях используются порошки Si или Si-Ge, которые получают разложением хлорсиланов SiH_nCl_{4-n}/GeH_nCl_{4-n}.

Легирование проводится при росте слитков по методу CZ с добавлением легирующих добавок в их элементарной форме или твердотельной диффузией. Si и Si-Ge термически стабильны вплоть до точки плавления и сохраняют (как монокристаллы) твердость ~ 10 ГПа при комнатной температуре, быстро уменьшающуюся до 1 ГПа при повышении температуры до 1000°C.

Невысокая стоимость и технологические ноу-хау, накопленные в производстве кремния за последние шестьдесят лет в микроэлектронной промышленности и в последнее время в фотоэлектрической энергетике, послужили стимулом для многочисленных исследований в области термоэлектрических применений сплавов Si и Si-Ge. Кремний имеет относительно высокий коэффициент мощности *PF* при высоких уровнях легирования.

Однако его относительно высокое значение $\lambda \approx 120$ Вт/(м·К) соответствует $ZT \approx 0{,}01$ при комнатной температуре. Несмотря на ограниченные характеристики, термоэлектрические генераторы на основе Si были разработаны для получения прототипов интегрированных микроТЭГ.

Повышение термоэлектрической эффективности Si достигалось за счет уменьшения λ без снижения σ, для чего успешно использовались сплавы SiGe.

Первые исследования сплавов SiGe проводились в 1964 г., когда удалось получить максимальные значения $ZT \approx 1$ и $ZT \approx 0{,}7$ для сплавов $Si_{0,70}Ge_{0,30}$ *n*-типа (легированные As или P) и *p*-типа (легированные B), соответственно, при 1100 K.

Совместный эффект легирования и поликристалличности дополнительно уменьшил λ; планировалось продолжить снижение λ путем сжатия субмикронных порошков $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ *n*-типа, но существенно изменить *ZT* не удалось из-за увеличения электрического сопротивления.

В 1988 г. обнаружено, что термоэлектрические свойства легированного бором нанокристаллического кремния улучшаются при длительном отжиге с выде-

лением SiB_3, что привело к увеличению подвижности дырок и плотности носителей более 10^{19} см$^{-3}$. Такие же результаты были получены для сплавов B:SiGe ($Si_{0,790}Ge_{0,197}B_{0,013}$). После отжига в течение 30 мин при 1273 К обнаруживалось снижение плотности носителей с $3{,}4\times10^{20}$ до $3{,}1\times10^{20}$ см$^{-3}$ с ростом ZT на 12%.

Отметим, что по получаемым ТЭ-характеристикам сплавы Si и SiGe не значительно продвинулись по эффективности с 1960-х по 2000-е гг. Только с появлением нанотехнологий произошли основные изменения характеристик указанных ТЭ-материалов.

Приведем несколько примеров определяющего влияния размерного эффекта на ТЭ-характеристики материалов. Было доказано, что наноразмерные ограничения приводят к значительному снижению λ в Si. Кремниевые нанопроволоки диаметром менее 100 нм, полученные электрохимическими методами или экстремальной литографией, имеют $ZT \approx 1$ при комнатной температуре и $\lambda < 5$ Вт/(м·К) из-за некогерентного рассеяния фононов на границах нанопроволоки.

Сопоставимые результаты получены также для нанослоев (т.е. тонких пленок толщиной менее 200 нм). Тот же подход был опробован для сплавов SiGe, и было обнаружено, что уменьшение их λ с 3,0 до 1,8 Вт/(м·К) не так важно, как в Si, поскольку дефекты замещения в Ge уже ограничивают длину свободного пробега фононов.

При этом SiGe-нанопроволоки улучшают значение термоэлектрической добротности в два раза – до $ZT \approx 0{,}46$ при 450 К. Нанотехнологический контроль λ также стал возможен и в объемном материале (рис. 8.18, *а–б*).

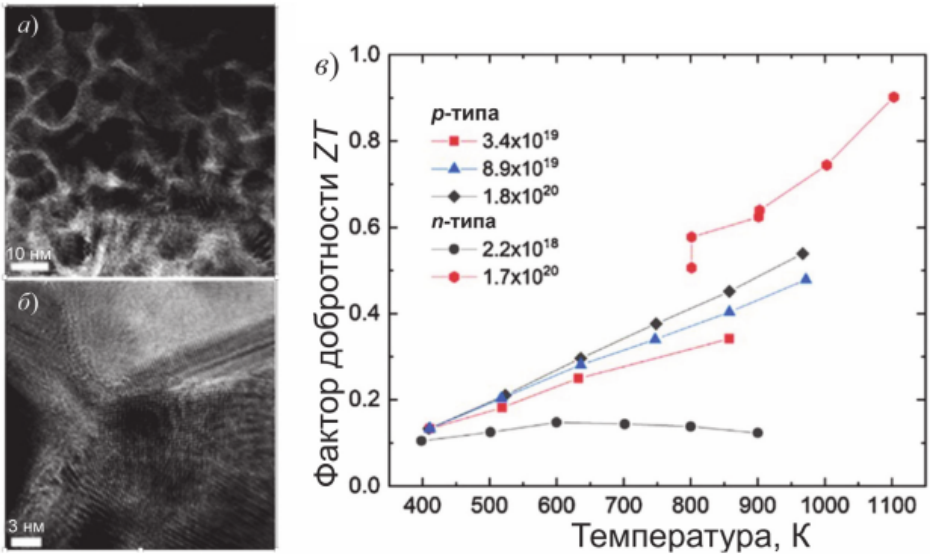


Рис. 8.18. ПЭМ-изображения при малом (*а*) и большом (*б*) увеличениях наногранул $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, изготовленных методом горячего прессования; *в*) значения ZT в зависимости от температуры для *p*- и *n*-типа (наногранулы $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ при высоких уровнях легирования; плотность легирующей примеси приведена в см$^{-3}$)

Рекордное значение $ZT \approx 1{,}3$ при 1173 К было зарегистрировано в 2008 г. для легированных фосфором гранул $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, полученных методом горячего прессования нанопорошков.

При конечных размерах зерен 10–20 нм такой материал оказался стабильным в условиях эксплуатации. Аналогичные результаты были получены для образцов, легированных бором, с $ZT \approx 0{,}95$ при 1173 К.

Значительные исследовательские усилия были направлены на отработку технологии получения кремниевых нанопроволок и изучение факторов, контролирующих уменьшение их λ; таким же образом исследовали нанослои/нанопленки и кремниевые мембраны с упорядоченным массивом нанометрических отверстий (дырчатый Si), для которых значения λ равны 1,5 и ≈ 2 Вт/(м·К), соответственно. Кремний показал хорошие результаты не только в виде 1D и 2D систем, в объемном Si также удалось улучшить *ZT*. Наночастицы Si, спрессованные методом искрового плазменного спекания (*англ.* spark plasma sintering, SPS) со средним размером кристаллитов от 40 до 80 нм, показали значения параметра добротности до $ZT \approx 0{,}32$ при 973 К в зависимости от температуры спекания. Было доказано одновременное увеличение *S* и σ в нанокристаллическом $Si_{0,91}B_{0,09}$. Одновременное увеличение двух транспортных коэффициентов (до $\sigma \approx 480$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$ и $S \approx 0{,}5$ мВ/К) за счет фильтрации энергии фононов привело к значению коэффициента мощности $PF \approx 15{,}9$ мВт/(м·К^2) при 350 К и, следовательно, к величинам *ZT*, превышающим 0,5. Высокий коэффициент мощности *PF* (≈ 4,4 мВт/(м·К^2) при 1073 К) достигнут также в Si и $Si_{0,99}Ge_{0,01}$-гранулах при осаждении насыщенной фосфором структурно когерентной фазы с внедренным микрокристаллическим кремнием. Уменьшение λ и увеличение *PF* привело к $ZT \approx 0{,}6$ при 1050 К. Интересно отметить, что использование для уменьшения λ не наноструктурированных тонких пленок монокристаллического кремния дает λ ≈ 4,7 Вт/(м·К), что приводит к $ZT \approx 0{,}2$ при 360 К (температура, при которой диффузия вакансий незначительна даже при длительной эксплуатации). Это еще раз подтвердило потенциал Si как низкотемпературной альтернативы теллуридам.

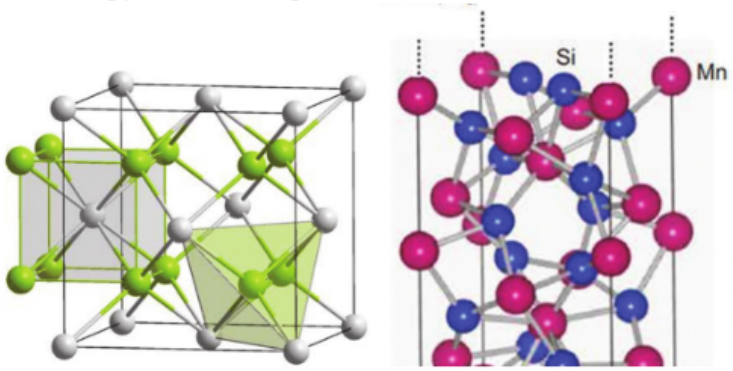
Используя модуляционное легирование SiGe-сплава, удалось получить улучшенный *PF* и $ZT \approx 1{,}3$ при 1173 К для смесей двух типов SiGe-наночастиц, один из которых сильно легирован бором. Кроме того, получены данные, что сплав $Si_{0,91356}Ge_{0,07944}P_{0,0070}$, механически легированный 1,3об.% наноразмерного Mo методом SPS, достигает $ZT \approx 1{,}0$ при 973 К.

8.4.2.2. Силициды

Силициды в основном получают в виде порошков твердофазной реакцией между кремнием и соответствующей металлической фазой. Стабильность силици-

дов широко изменяется в зависимости от вида металла, причем стабильность высших силицидов марганца $MnSi_x$ сохраняется до 950 К. Однако перспективный силицид магния Mg_2Si стабилен только до 850 К.

Исследования силицидов для термоэлектрических применений начались в 1958 г., когда изучали силициды переходных металлов. Mg_2Si привлек внимание исследователей из-за несложной технологии изготовления и широких возможностей сочетания его термических свойств и электронной структуры за счет образования твердотельных растворов с общей формулой $(Mg,Ca)_2(Si,Ge,Sn)$. Mg_2Si представляет собой полупроводниковый кристалл со структурой антифлюорита (пространственная группа *Fm3m*) (рис. 8.19).



а) *б*)

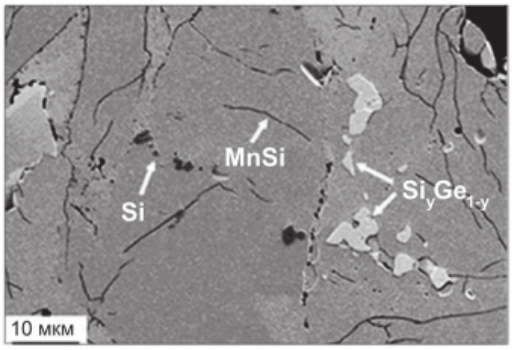
Рис. 8.19. Кристаллографические структуры:
а) Mg_2Si, указаны координационные сферы Mg (серые атомы) и Si (зеленые атомы);
б) несоразмерной фазы $MnSi_{1,71}$ при 295 К

Для Mg_2Si получены значения $ZT \approx 0{,}8$ еще в 1989 г., тогда же проводились подробные исследования термоэлектрических свойств $MnSi_x$ (с $1{,}71 \leq x \leq 1{,}75$). Для кристаллов $MnSi_x$ со сложной структурой из тетрагональных ячеек, состоящих из областей неодинакового состава, разделенных слоями MnSi, ориентированными нормально к оси *c* кристалла (рис. 8.19), определили значения $ZT \approx 0{,}3$ при 673 К.

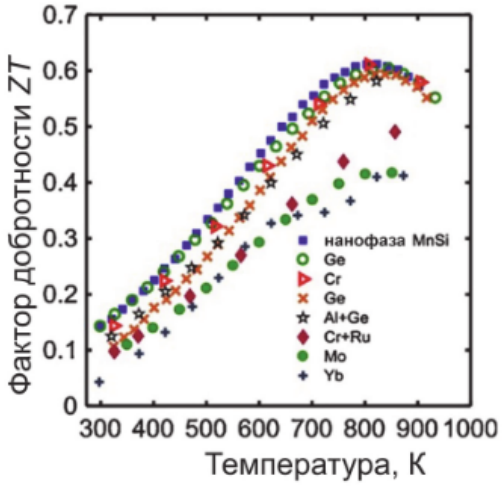
Эволюция характеристик силицидов Mg_2Si и $MnSi_x$ и улучшение самих материалов происходило одновременно. В 2011 г. путем частичной замены Si на Sn получены твердые растворы Mg_2Si–Mg_2Sn, для которых достигнуты пиковые $ZT \approx 1{,}2$ при 750 К. В тройных системах Mg_2Si–$Si_{0,88}Ge_{0,12}$ и $FeSi_2$–$Si_{0,88}Ge_{0,12}$ силициды образуют нановключения, которые уменьшают λ в диапазоне от 4 до 8 раз, тем самым увеличивая *ZT* по сравнению с $Si_{0,8}Ge_{0,2}$, несмотря на меньшую концентрацию Ge.

Что касается высших оксидов марганца, в 2009 г. сообщалось, что фазы $MnSi_{1.73}$, механически легированные MnSi и подвергнутые импульсному разрядному спеканию, показали $ZT \approx 0{,}47$ при 873 К. Добавление SiGe к поликристаллическому $MnSi_x$ привело к частичному замещению Ge на Si вместе с выделением

фаз SiGe (рис. 8.20, *а*). В основном из-за снижения фононной теплопроводности λ_{ph}, снижается и общая теплопроводность до $\lambda \approx 1{,}6$ Вт/(м·К) при 450°С, не влияя при этом на коэффициент мощности; максимальное значение $ZT \approx 0{,}5$ было достигнуто для соединения $MnSi_{1{,}733}$–0,02SiGe при 823 К. Использование нанокомпонентов и нановключений также привело к увеличению σ на 30% при неизменном S в $MnSi_x$ *p*-типа, при этом λ снижалась от 3,0 до 1,3 Вт/(м·К) и удалось получить $ZT \approx 0{,}62$ при 800 К. Нановключения являются не единственным способом увеличения ZT. Например, еще в 2011 г. показано, что $ZT \approx 0{,}65$ при 850 К при замене Si на Al в $MnSi_x$ с образованием твердого раствора $Mn(Al_{0{,}0015}Si_{0{,}9985})_{1{,}80}$.



а)



б)

Рис. 8.20. Включения Si_yGe_{1-y} в $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1{,}733}$ с x = 1,6% (*а*); ZT в зависимости от Т для образцов $MnSi_x$, легированных различными добавками (*б*)

Дальнейшие успешные теоретические и экспериментальные разработки появились в последние годы. Обнаружено, что легирование алюминием Al (концентрацией 2,0 мол.%) увеличивает максимальный ZT для Mg_2Si до 0,47 при 823 К,

при легировании сурьмой Sb (1,5 мол.%) возможно получить $ZT \approx 0{,}46$ при 810 К, а при легировании Mg_2Si 1,0 мол.% Al получен максимум $ZT \approx 0{,}50$ при 873К. Также получены значения $ZT \approx 1{,}4$ для Bi-легированного и $ZT \approx 1{,}2$ для Sb-легированного сплавов Mg_2Si при 800 К.

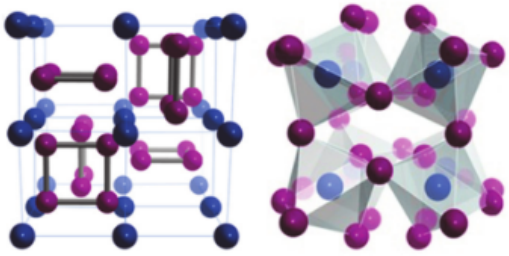
Исследования механической стабильности силицидов показали, что порошки Mg_2Si могут реагировать с водой/влагой, но такая реакция не приводит к росту трещин в материале, что важно для создания устройств на основе Mg_2Si, в которых микротрещины, вызванные механическими операциями во время изготовления, могли привести к выходу из строя ТЭГ. Результаты исследования влияния нановключений фазы Mg_2Si в SiGe-сплавы показали увеличение ZT: для нанокомпозитов $Si_{0,88}Ge_{0,12}$–Mg_2Si $ZT \approx 1{,}3$ при 1250 К.

На рисунке 8.20,*а* показаны характерные включения Si_yGe_{1-y} в $Mn(Si_{1-x}Ge_x)_{1,733}$ с x =1,6% и значения ZT в зависимости от температуры для образцов $MnSi_x$, легированных различными добавками (рис. 8.20, *б*). Сопоставимые величины достигнуты и для других $MnSi_x$. Определено, что наноструктурированные $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ *n*-типа и высшие силициды марганца *p*-типа показали максимальные значения ZT, соответственно $ZT \approx 1{,}1$ и $ZT \approx 0{,}6$ при 723 К. В 2017 г. было показано, что нанопроволоки Te, встроенные в $MnSi_x$, увеличивают ZT добротность от ZT ≈ 0,41 до ZT≈0,70 при 800 К.

8.4.2.3. Скуттерудиты

Скуттерудит – природный минерал основного состава $CoAs_3$, может содержать примеси Ni и Fe, обнаружен в Скуттеруде (Норвегия, 1845 г.), образуется в высокотемпературных гидротермальных условиях, твёрдость по шкале Мооса 6, плотность 6,8 г/см^3. Его общая формула – TPn_3, где T – переходный металл, а Pn – пниктоген (элементы 15 группы периодической таблицы Д.И.Менделеева, например P, As, Sb). Скуттерудиты имеют объемно-центрированную кубическую структуру кристаллической решетки (пространственная группа *Im3*) с 32 атомами в элементарной ячейке, содержащую переходный металл (T – Co, Rh или Ir; на рис. 8.21 выделен синим цветом) с шестью из восьми кубиков, наполненных пниктогеном, в почти квадратных прямоугольниках (фиолетовый цвет на рис. 8.21).

Связи Pn-Pn достаточно близки, чтобы считаться формальными; два незаполненных куба могут быть заполнены тяжелыми катионами/гостевыми атомами, которые действуют как раттлеры («погремушки») в структуре и ведут себя как независимые осцилляторы, взаимодействие которых с фононными модами кристаллической решетки приводит к существенному уменьшению фононного вклада в общую теплопроводность скуттерудитов. Раттлеры оптимизируют как электронные, так и тепловые свойства за счет настройки концентрации носителей и механизмов рассеяния фононов.



а) *б*)

Рис. 8.21. Кристаллическая структура скуттерудита (*а*), структура наполненного скуттерудита, представленная как искаженная структура перовскита: переходные металлы находятся в центре октаэдров, образованных атомами пниктогена (*б*)

Эти заполненные скуттерудиты могут быть описаны общей формулой $\square_1T_4Pn_{12}$ (где □ – редкоземельный, щелочноземельный или щелочной элемент).

Структуру скуттерудита также можно охарактеризовать как искаженный перовскит ReO_3 (рис. 8.21, *б*), в этом описании структуры скуттерудита «погремушка»/раттлер занимает пустое пространство между искаженными октаэдрами (отмечены серым цветом на рис. 8.21, *б*) и образует слабую связь [231, 244].

О слабой связи гостевых атомов с решеткой свидетельствует большие параметры теплового атомного смещения при комнатной температуре. Этот параметр характеризует среднеквадратичное смещение атомов относительно положения равновесия, связанное с тепловыми колебаниями, при этом для атомов слабее связанных с решеткой параметр теплового смещения будет больше.

Из всех скуттерудитов наиболее изучены в качестве термоэлектрических материалов соединения на основе сурьмы из-за их необычной энергетической зонной структуры, имеющей псевдо-щель вокруг уровня Ферми, высоких значений подвижности μ, атомной массы, σ и *S*.

Для монокристаллов скуттеридита были получены высокие значения: μ (3445 $см^2/(В·с)$) и концентрация носителей заряда для $CoSb_3$ $n \approx 10^{17}$ $см^{-3}$ при комнатной температуре. Эти значения возрастают при более высоких температурах и при легировании, достигая $ZT \approx 0{,}52$ при 873 К для монокристаллов сильнолегированного $CoSb_3$ *n*-типа.

Несмотря на то, что Sb не является распространенным элементом, скуттерудиты считаются одними из наиболее привлекательных термоэлектриков для изготовления модулей применительно к средним температурам (400–850 К), поскольку при этих температурах они показывают наибольшую эффективность. Кроме того, в зависимости от концентрации носителей заряда, которую можно контролировать с помощью химического замещения и коэффициента заполнения, твердые растворы скуттерудитов могут вести себя как полупроводники *n*- или *p*-типа с высокими коэффициентами мощности (>30 $мкВт/(см·К^2)$) и высокими значениями *ZT*. Например, $ZT = 1{,}3$ получен для *p*-типа $DD_{0.59}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{11.8}Sn_{0.2}$ и $ZT = 1{,}8$ – для *n*-типа $(Sr,Ba,Yb)Co_4Sb_{12}$ + 9,1 мас.% $In_{0,4}Co_4Sb_{12}$.

Основным недостатком монокристаллов скуттерудита является их высокое значение теплопроводности до $\lambda \approx 8{,}9$ Вт/(м·К) при 300 К. Поэтому большая часть усилий по увеличению *ZT* скуттерудитов в последние десятилетия была направлена на уменьшение теплопроводности λ с помощью известных стратегий, основанных на концепции электронно-кристаллического фононного стекла Слэка. Стратегия Слэка хорошо применима к скуттерудитам из-за их кристаллографической структуры: ячейки могут содержать гостевые атомы («погремушки», раттлеры), которые вносят вклад в уменьшение теплопроводности решетки путем рассеяния акустических фононов. Другие способы улучшения *ZT* в скуттерудитах заключаются в замещении атомов Co и/или Sb для генерации дефектов и легирования, а также в наноинженерии материалов – создание нановключений, нанокомпозитов или функциональных интерфейсов, которые помогают еще больше снизить λ из-за рассеяния фононов. Что касается замещения атомов Co и/или Sb, исследования последних десятилетий были сосредоточены на их замене ионами с большим числом электронов (для *n*- типа) или ионами с меньшим числом электронов (для *p*-типа). Более того, легирование также способствует уменьшению λ. Чаще всего в качестве примесей в позициях Co используют Fe (для *p*-типа) и Ni, Pd, и Pt (для *n*-типа), а в позициях Sb – Te, Ge, Sn и/или Se.

Процесс создания соединений $CoSb_3$ (легированных и нелегированных) основан на сочетании синтеза материала и уплотнения порошков. К настоящему времени исследованы различные методы: химический синтез, механическое сплавление, высокоэнергетическое шаровое измельчение, плавление–отжиг, высокотемпературный синтез, твердотельные реакции. Уплотнение порошковых материалов проводят методами плазменно-активированного спекания, горячего прессования, кручения под высоким давлением, искрового плазменного спекания и другими. Важно, что выбор методов синтеза и уплотнения играет решающую роль в конечных термоэлектрических свойствах материала, поскольку один и тот же материал, полученный различными способами, может иметь разные свойства. Это связано, например, с сегрегацией примесей на границах зерен, образованием разнообразных нановключений и/или степенью уплотнения структуры и может регулировать конечные свойства ТЭ-материала.

Новейшие работы по методам синтеза скуттерудитов в основном ориентированы на крупномасштабное производство и/или быстрое производство, например посредством использования микроволн или шаровой мельницы, с 2017 г. появляются сообщения о получении килограммовых количеств скуттерудитов *n*-типа для ТЭ-применений.

Для соединений скуттеридитов *n*-типа, легированных по позиции кобальта, достигнуты высокие значения фактора добротности $ZT \approx 0{,}6$ при 800 К в объемном материале $Co_{3,8}Ni_{0,2}Sb_{12}$ и $ZT \approx 0{,}9$ при 750 К в монокристаллическом $CoSb_3$, леги-

рованном одновременно Pt и Pd (по 5% каждого). При этом самые высокие значения *ZT* для скуттерудитов *n*-типа, легированных по позиции Sb, составляют *ZT* ≈ 0,95 при 800 К в объемном $CoSb_{2,8}Te_{0,2}$, и *ZT*≈1,1 при температурах выше 800 К для соединений $CoSb_{2,75}Ge_{0,05}Te_{0,2}$ и $CoSb_{2,75}Sn_{0,05}Te_{0,2}$.

Самое высокое зарегистрированное значение *ZT* для незаполненного скуттерудита – *ZT* ≈ 1,6 для пористой микроструктуры $CoSb_{2,75}Si_{0,075}Te_{0,175}$, содержащей нано- и микропоры, случайные по форме и ориентации. Этот тип структуры, по-видимому, создает эффективные механизмы рассеяния широкого спектра фононов, тем самым значительно уменьшая λ. Наконец, для одновременно легированного в позициях Co и Sb материала $Co_{3,9}Ni_{0,1}Sb_{11,5}Te_{0,4}Se_{0,1}$ получены значения *ZT* ≈ 1,1 при 725 К. При сочетании легирования с гостевыми атомами/раттлерами для снижения теплопроводности термоэлектрические свойства скуттерудитов улучшаются, например *ZT* ≈ 1,2 при 800 К, *ZT* ≈ 1 при 800 К и *ZT* ≈ 1,2 при 775 К достигнут в таких ТЭ-материалах, как $Ba_{0,3}Ni_{0,05}Co_{3,95}Sb_{12}$, $Ca_{0,18}Co_{3,97}Ni_{0,03}Sb_{12}$ и $Ca_{0,07}Ba_{0,23}Co_{3,95}Ni_{0,05}Sb_{12}$ соответственно. Сначала казалось, что предел эффективности был достигнут введением в структуру одного гостевого атома, потом применили так называемое множественное заполнение, которое оказалось эффективным в рассеянии более широкого числа фононных мод при использовании наполнителей с различным размером, массой и т.д. Некоторые интересные результаты получены для соединений $Ba_{0,08}Yb_{0,09}Co_4Sb_{12}$ (*ZT* ≈ 1,36 при 800 К), для $Ba_{0,14}In_{0,23}Co_4Sb_{11,84}$ (*ZT* ≈ 1,34 при 850 К) и $Ba_{0,18}Ce_{0,05}Co_4Sb_{12,02}$ (*ZT* ≈ 1,26 при 850 К). До сих пор лучший скуттерудит *n*-типа – это $Ba_{0,08}La_{0,05}Yb_{0,04}Co_4Sb_{12}$ с *ZT* ≈ 1,7 при 850 К, в котором используются три разных «гостевых» атома.

В случае скуттерудитов *p*-типа наибольшие значения *ZT,* достигнутые только путем легирования, никогда не превышали уровня 0,5. Первые многообещающие результаты для *p*-типа достигнуты добавлением Ce (раттлера) к скуттерудиту $FeSb_3$; они показали снижение теплопроводности на порядок величины. В дальнейшем были изучены разные комбинации наполнителей, среди которых Pr и Nd, La и Yb, Nd и Yb, а также Ce с *ZT* в диапазоне от 0,7 до 1,3 (наилучший результат, достигнутый для $DD_{0,59}Fe_{2,7}Co_{1,3}Sb_{11,8}Sn_{0,2}$). Для повышения коэффициентов заполнения скуттерудитв как *n*-, так и *p*-типа применяют разные методы: спекание под высоким давлением (HPS) или при одновременном использовании высокого давления и высокой температуры (HPHT) с использованием ячеек с алмазными наковальнями; прядение из расплава $R_yCo_4Sb_{12}$ (где R – Nd, Sm, Gd, Tb и Dy с ZT≈1,3) или переохлаждение, достигающее аналогичного *ZT* для $R_yCo_4Sb_{12}$ (где R – Ce, Ca, Nd, Sm, Gd, Yb, Dy).

В настоящее время обсуждается ряд новых идей по увеличению *ZT* скуттерудитов, например, введение микро- и нанопор, формирование иерархических структур или контроль границ зерен, микроструктура и тип которых играет важную роль в явлениях переноса. Нановключения в структуру могут быть получены различными методами: осаждением, ультразвуковым диспергированием, механическим перемеши-

ванием. Примеры улучшения *ZT* введением нановключений методом горячего прессования показали, что в микроструктурах типа ядро-оболочка в скуттерудитах, легированных 2% Ni, достигнуто *ZT*≈1,07 при 723 К, образование нано-островков InSb в соединении $In_{0,2}Ce_{0,15}Co_4Sb_{12}$ улучшает *ZT* до 1,43 при 800 К, а нановключения GaSb в сплаве $Yb_{0,26}Co_4Sb_{12}$/0,2GaSb повышают добротность до *ZT* ≈ 1,45 при 850 К или до ZT ≈ 1 сплаве $Nd_{0,6}Fe_2Co_2Sb_{11,7}Ge_{0,3}$ *p*-типа при 770 К. Заметим, что наночастицы (включения) играют ключевую роль в рассеянии фононов на границах зерен и влияют на механические свойства полученного нанокомпозита. При исследовании вопросов иерархического дизайна термоэлектрических наноструктурированных скуттерудитов было доказано, что фононы в них рассеиваются более интенсивно в широком диапазоне частот по сравнению с объемным скуттерудитом, легированым Te, что дает максимальное значение *ZT*≈1,1 при 820 К для $CoSb_{2,875}Te_{0,125}$.

Что касается инженерии границ зерен, показано, что расширение ячеек и заряды на границах/интерфейсах между скуттерудитами и оксидами могут способствовать разделению коэффициента мощности, контролируемого фазой скуттерудита, от теплопроводности, контролируемой интерфейсами, и позволяют достичь *ZT* выше 1. Например, для интерфейса нанокомпозита $CoSb_3/CoSb_2O_4$ резкое расширение решетки (с 0,64 нм до 0,71 нм) может наблюдаться на последних трех расстояниях направления <110> $CoSb_3$ при приближении к границе с оксидом $CoSb_2O_4$. Эта особенность, подтвержденная наблюдениями микрорамановского рассеяния, указывает на наличие эффективного интерфейса рассеяния фононов.

Использование нановключений Yb_2O_3 и присутствие УНТ на границах зерен может улучшить механические свойства и *ZT* до 1,43 при 875. Также показано, что модифицированные графеном границы зерен подходят для улучшения *ZT*. Все эти результаты открывают новое направление исследований и подчеркивают важность правильной наноинженерии границ зерен.

Предложения по функциональным материалам для термобатарей и/или термогенераторов для среднего температурного диапазона начинают достигать значений эффективности, близким к 10% в лабораторных масштабах, обеспечивая превосходную механическую стабильность при высоких температурах и воспроизводимость, аналогичную полученным для коммерчески доступных Bi_2Te_3-модулей, применяемых при температурах, близким к комнатной.

Критический аспект при изготовлении термоэлектрических модулей на основе скуттерудитов заключается в том, что скуттерудиты *p*-типа имеют существенно более высокий коэффициент теплового расширения, чем скуттерудиты *n*-типа. Таким образом, необходимо минимизировать разницу в коэффициентах теплового расширения между скуттерудитами *p*- и *n*-типа. Кроме того, модули на основе скуттерудитов должны быть инкапсулированы во избежание окисления при высоких температурах и серьезного повреждения самих устройств. Для этого используют эмалевое покрытие для предотвращения окисления в устройствах, работающих на открытом воздухе при температурах до 933 К.

Таким образом, скуттерудиты в настоящее время являются одними из лучших термоэлектрических материалов для применения в среднем диапазоне температур. Кривые зависимости *ZT* от температуры некоторых современных устройств на основе *p*- и *n*-типа скуттерудитов показаны на рис. 8.22.

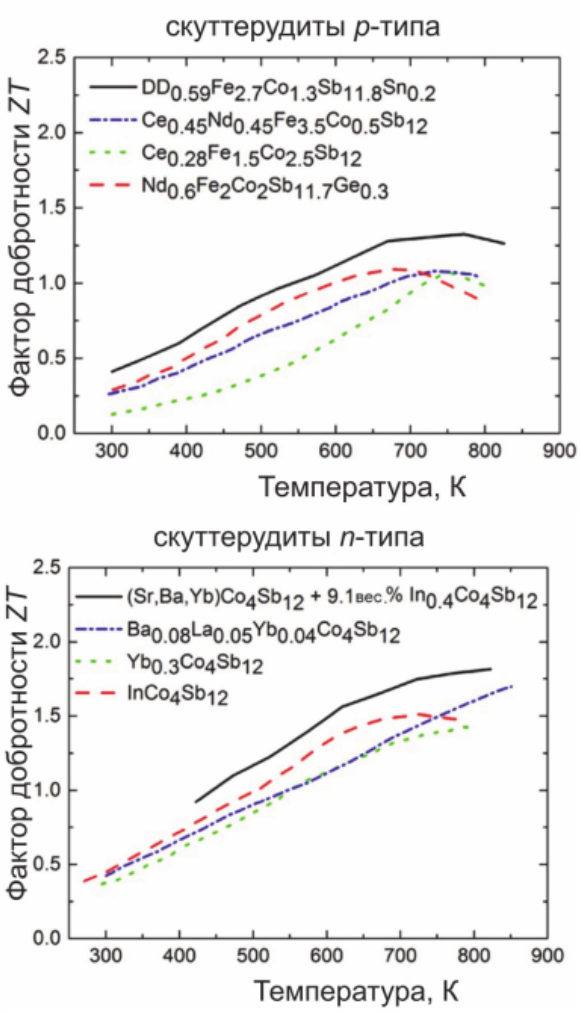


Рис.8.22. Кривые зависимости значений *ZT* от температуры некоторых современных устройств на основе скуттерудитов *p*- и *n*-типов

8.4.2.4. Фазы Цинтля

Понятие «фаза Цинтля» относится к большому и постоянно растущему классу интерметаллических соединений, которые подчиняются общему набору правил, описывающих их структуру и связь. В целом фазы Цинтля можно опреде-

лить как структуры, состоящие из ковалентно связанных полианионов, окруженных катионами, которые отдают свои валентные электроны для обеспечения общего баланса зарядов.

В фазах Цинтля отражается тенденция непереходных элементов достигать 8-электронную конфигурацию в полианионах и поликатионах различной сложности.

Хотя фазы Цинтля являются относительно новыми термоэлектриками, изучение их структуры и химических свойств началось еще в 1920-х гг. Фазы Цинтля названы в честь немецкого химика Эдуарда Цинтля, который, начиная с 1928 г., синтезировал и охарактеризовал ряд интерметаллических фаз, блестящих как металлы, но обладающих солеподобной кристаллической структурой – противоречие, которым были озадачены химики того времени. Строгая зависимость между числом валентных электронов, соответствующих каждому аниону, и образованным ковалентных связей приводит к появлению разнообразного спектра полианионных субструктур. К ним относятся изолированные нульмерные фрагменты, 1D-цепи, 2D-пластины и 3D-сети. Структуры нескольких фаз Цинтля показаны на рис. 8.23 и иллюстрируют диапазон размерностей полианионов. Соединение $Yb_{14}MnSb_{11}$ содержит изолированные нульмерные полианионы, $YbZn_2Sb_2$ образует двумерные анионные пластины Zn_2Sb_2, Ca_3AlSb_3 содержат цепочки соединенных углами тетраэдров, а Ga и Sb в $BaGa_2Sb_2$ образуют туннелеподобную трехмерную структуру, в которой находятся катионы.

Таким образом, более высокое соотношение катионов и анионов приводит к разделению полианионов на более мелкие единицы, что снижает размерность.

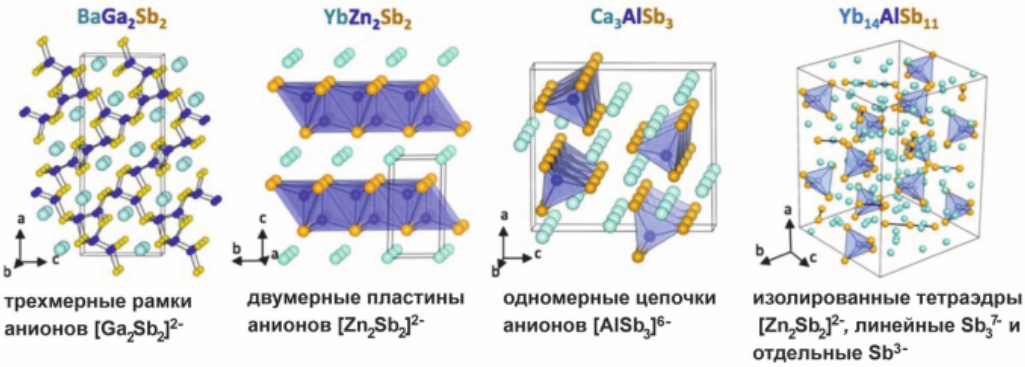


Рис. 8.23. Кристаллические решетки «фаз Цинтля»

Сложно четко определить, что является и что не является соединением Цинтля. Можно рассматривать фазы Цинтля как отличающиеся от других полупроводников наличием электроположительных катионов (например, Na^+, Ca^{2+}, Yb^{3+}) и предположением о полном переносе заряда (т.е. ионной связи) на анионные

субструктуры. Таким образом, некоторые интерметаллические клатратные соединения формально можно считать фазами Цинтля, поскольку они содержат электроположительные катионы, такие как Ba^{2+} или K^{+}, и подчиняются правилам подсчета электронов Цинтля-Клемма. Однако клатраты – это самостоятельный класс термоэлектрических материалов и будут рассмотрены ниже. Сплавы полу-Гейслера тоже не считаются фазами Цинтля, поскольку полный перенос заряда от катионов переходных металлов к анионам не реализуется (хотя подсчет электронов по Цинтлю еще можно применять).

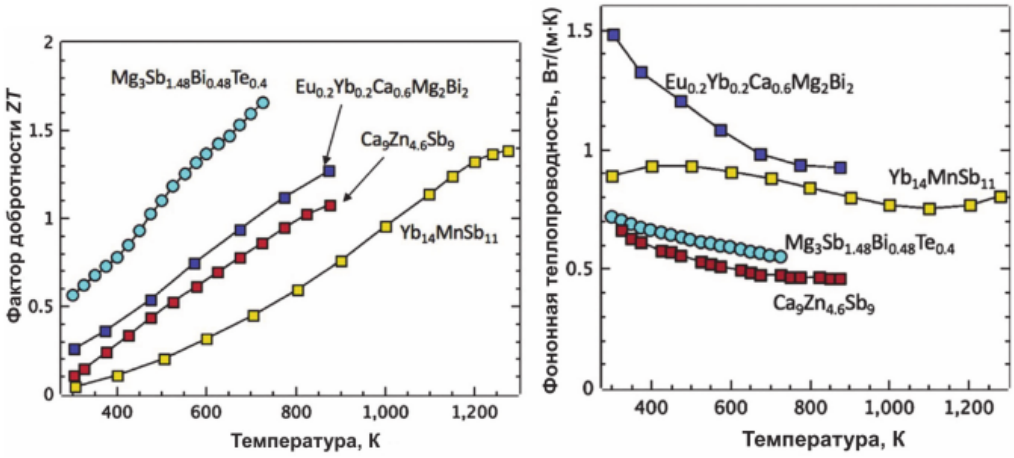
Наибольший интерес для термоэлектрических приложений представляют те фазы Цинтля, которые отличаются от точного валентного состава ($Yb_{14}Al_{1-x}Mn_xSb_{11}$), могут содержать внутренние дефекты (междоузлия, как в $Ca_9Zn_{4+x}Sb_9$, вакансии как в $Yb_{1-x}Zn_2Sb_2$) или ковалентно связанные полианионы, имеющие преимущественно ионный характер (Mb_3Sb_2). Большинство рассматриваемых здесь термоэлектрических фаз Цинтля относится к тройным пниктидам. В отличие от традиционных полупроводников, соединения Цинтля невозможно синтезировать прямым плавлением и отжигом составляющих элементов, поскольку во многих случаях плавление происходит неконгруэнтно, при очень высоких температурах и/или катионы обладают высокой реакционной способностью по отношению к ампулам из кремнезема (поэтому расплавленные образцы необходимо хранить в тигле из Al_2O_3). По этим причинам наиболее удобным и часто используемым методом синтеза объемных поликристаллических образцов Цинтля является прямой шаровой помол элементов в высокоэнергетическом смесителе/мельнице с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием в графитовых матрицах. Этот метод полностью твердотельный, что позволяет избежать всех проблем, связанных с плавлением, и подходит для приготовления больших партий объемных поликристаллических образцов Цинтля.

В этом процессе происходит растворение компонентов целевого соединения во флюсе с более низкой температурой плавления (например, Sn, ZnSb, MgBi), медленное охлаждение ниже температуры плавления целевой фазы с последующим центрифугированием для отделения расплавленного флюса от выращенных кристаллов. Солевая природа соединений Цинтля иногда приводит к тугоплавкости, получаются соединения с превосходной химической стабильностью и ТЭ-производительностью при высокой температуре. Например, в поликристаллическом $Yb_{14}MnSb_{11}$ обнаружено максимальное значение ZT при ~1273 К. Показатель качества образца поликристаллического $Yb_{14}MnSb_{11}$, состаренного в течение шести месяцев при 1325 К в динамическом вакууме (чтобы приблизиться к условиям, имеющимся в космических приложениях), не показал значительного ухудшения производительности. Пока опубликовано немного отчетов о ресурсных испытаниях фаз Цинтля. Некоторые термоэлектрики на основе фаз Цинтля стабильны при повторных измерениях до 1000 К (например, цепочечные), а другие могут быть стабильны только до ~800 К (например, слоистые соединения AM_2Sb_2). Также пока немного известно о меха-

нических свойствах, тепловом расширении, и химической устойчивости этих материалов при высоких температурах. Большой интерес к фазам Цинтля как к термоэлектрическим материалам начался в 2005 г., когда было сообщено о многообещающих термоэлектрических свойствах соединения $Ca_xYb_{1-x}Zn_2Sb_2$ *p*-типа с пиком $ZT \approx 0{,}55$ при 750 К. Вскоре после этого в $Yb_{14}MnSb_{11}$ найден пик $ZT \approx 1{,}0$ при 1200 К, который демонстрирует исключительно низкую λ_{ph} (0,5 Вт/(м·К), что стало существенным улучшением по сравнению с высокотемпературным материалом *p*-типа $Si_{0,8}Ge_{0,2}$. Разработка $(Ca,Yb)Zn_2Sb_2$ и $Yb_{14}MnSb_{11}$ вызвала рост исследований изоструктурных антимонидов со слоистым типом структуры $CaAl_2Si_2$ и $Ca_{14}AlSb_{11}$, многие из которых являются узкозонными полупроводниками с перспективными значениями *ZT*. Большая часть исследований термоэлектрических фаз Цинтля с 2005 г. посвящена выявлению новых соединений и типов структур, которые обладают необходимой комбинацией полупроводниковых свойств, перестраиваемой концентрации носителей и низкой фононной теплопроводности λ_{ph}.

Современные термоэлектрики Цинтля можно разделить на следующие структурные группы: соединения, образующие цепи (Ca_3AlSb_3, $Ca_5In_2Sb_6$, Sr_3GaSb_3), соединения с ленточными структурами с частично заполненными междоузлиями ($Yb_9Mn_{4,5}Sb_9$), слоистые соединения ($CaMg_2Bi_2$, $SrZnSb_2$), соединения, образующие туннели ($BaGa_2Sb_2$, $KGaSb_4$), а также соединения с изолированными полианионами ($Yb_{14}MnSb_{11}$, $Yb_{11}GaSb_9$).

Достижение высокого значения *ZT* требует использования материалов с низкой эффективной массой носителей, высокой вырожденностью зоны, малыми деформационными потенциалами (пониженное электрон-фононное рассеяние) и низкой «стеклоподобной» теплопроводностью λ_{ph} (рис. 8.24).



а) *б*)

Рис. 8.24. Температурные зависимости фактора добротности и фононной теплопроводности для фаз Цинтля

(квадратными символами обозначены образцы *p*-типа, кружками – образцы *n*-типа)

8.4.3. Клатраты

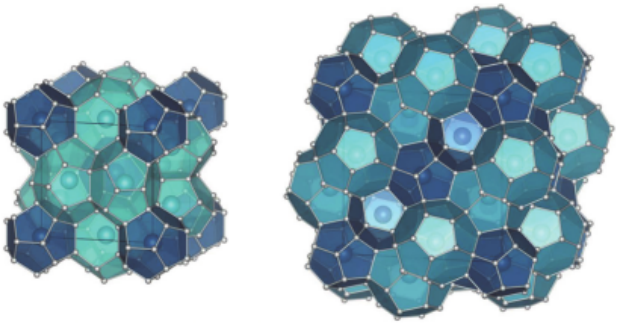
Структура и химический состав играют важную роль в определении электрических и теплопереносных свойств ТЭ-материалов а, следовательно, термоэлектрической производительности (и фактора добротности). Особенно это касается интерметаллических клатратов – материалов со сложными кристаллическими элементарными ячейками, образованными десятками и сотнями атомов, в которых заметное геометрическое расположение атомов напрямую связано с необычным тепловым переносом в сочетании с химической гибкостью, что позволяет получить широкий спектр электропроводящих свойств.

Большинство клатратов состоят из атомов одного или двух элементов, образующих внутри ячейки полиэдры (многогранники) одного или нескольких типов (хозяева), при этом между ними остаются обширные полости. В этих полостях помещаются другие атомы одного или двух типов (гости), которых в формуле соединения меньшинство. В отличие от скуттерудитов, это не внедренные атомы, без них клатрат не существует, но связь их с атомами полиэдров тоже слабая, они также участвуют в локальных тепловых колебаниях и резонансно рассеивают низкочастотные решеточные фононы, что приводит к понижению решеточной теплопроводности. Некоторые клатраты, будучи полупроводниками, тем не менее имеют очень низкую решеточную теплопроводность, приближающуюся к теплопроводности аморфных тел.

Термин «клатрат» охватывает множество соединений включения, классифицированных по общему основному принципу структурной особенности: каркас хозяина из атомов одного или двух элементов, образующих внутри ячейки полиэдры (многогранники) одного или нескольких типов, который может включать/инкапсулировать атомные или молекулярные гости другого типа. Однако клатратные материалы, пригодные для термоэлектрических приложений, составляют существенно меньшее подмножество этой обширной коллекции кристаллических твердых тел типа гость–хозяин. Термины «неорганические клатраты» и «интерметаллические клатраты» часто используются как синонимы (хоть и несколько неточно) для описания таких соединений, в которых ковалентно связанные атомы, обычно тетраэдрически координированные, формируют относительно жесткие рамки, состоящие из координационных многогранников с общими гранями, которые могут инкапсулировать различные гостевые атомы. Таким образом, клатрат – это соединение включения, в котором одна из составляющих полностью окружена другой без образования сильной связи.

Существует много возможных типов структур, в которые могут кристаллизоваться клатратные композиции, каждая с характерной многогранной ячейкой, из которых геометрически сложен каркас. При этом большинство известных клатратных соединений принимает структурные типы I, II, VIII или IX с идеальными

структурными формулами $G_8[E_{46}]$ (кубическая пространственная группа $Pm\bar{3}n$), $G_{24}[E_{136}]$ ($FD\bar{3}m$), $G_8[E_{46}]$ ($I\bar{4}3m$) и $G_6[E_{25}]$ ($P4_132$), соответственно (G – гостевой атом, E – каркасный атом). На сегодняшний день всесторонне изучена клатратная кристаллическая структура типа I (рис. 8.25). Большинство типов неорганических клатратных структур являются кубическими или псевдокубическими, поэтому эффекты анизотропии в поликристаллических клатратных материалах, используемых в термоэлектрических модулях, допустимы. Четырехкоординированная среда связывания для атомов каркаса подобна той, что обнаруживается в аллотропах с алмазной структурой углерода, кремния, германия и олова, поэтому элементы 14 группы являются основными составляющими каркаса (хотя углеродные клатраты пока не синтезированы). Поскольку эффективные радиусы «свободного пространства» каркасных клеток клатратов часто намного больше по сравнению с ионным радиусом гостя, гостевые атомы обычно подвергаются тепловому движению с большой амплитудой (так называемому дребезжанию). Эта ключевая особенность таких материалов влияет на фононный механизм теплопроводности и термоэлектрические характеристики клатратов.



а) *б*)

Рис. 8.25. Структуры клатратов типа I (*а*) и типа II (*б*):
два разных каркасных полиэдра, в которых заключены гостевые атомы
(атомы каркасов отмечены серым цветом), E20 и E24 для типа I или E20 и E28 для типа II
(выделены темно-синим и светло-синим цветом соответственно);
гостевые атомы показаны сферами внутри полиэдров

Первыми изученными интерметаллическими клатратами стали бинарные соединения I типа Na_8Si_{46} и II типа Na_xSi_{136} типа II ($0<x<24$), обнаруженные в 1960-е гг., через несколько лет после того, как была охарактеризована соответствующая кристаллическая структура аналогичных газовых гидратов (ледяных клатратов), позже были описаны бинарные составы клатратов на основе германия. По состоянию на 2018 г. экспериментально синтезировано около 300 различных неорганических/ интерметаллических клатратных составов (исключая размерные). Геометрическое расположение атомов в различных типах структур клатратов лежит в основе химического разнообразия: в настоящее время почти половина стабильных элементов периодической таблицы образуют клатраты. Замечательная химическая

гибкость этих типов структур является одной из причин, по которой неорганические клатраты продолжают активно исследоваться на предмет их применения в качестве термоэлектрических материалов, и допускает широкое разнообразие свойств электропереноса, при этом клатраты (от металлов до полупроводников и полуизолирующих материалов) готовятся путем регулирования гостевых и каркасных компонентов и их состава. Клатраты интерметаллидов представляют собой термодинамически стабильные фазы, которые можно получить традиционными способами в прямых реакциях элементов.

Интерметаллические клатраты, соответствующие требованиям термоэлектрических приложений, – это конгруэнтно плавящиеся соединения, которые можно получать из расплавов. Некоторые составы, хоть и стабильны, не плавятся конгруэнтно, а другие – только термодинамически метастабильны. Поэтому существует широкий выбор путей синтеза клатратных материалов в зависимости от состава, включая прямое плавление, рост во флюсе, метод Бриджмена, метод Чохральского, термическое разложение, искровое плазменное спекание, реакции высокого давления/высокой температуры, а также новые подходы на основе прекурсоров, разработанные для композиций, которые невозможно получить традиционными методами.

Несмотря на метастабильные составы, термическая стабильность термоэлектрических клатратов относительно высока. Например, поскольку энергия химической связи Si–Si (226 кДж/моль), температуры плавления стабильных кремниевых клатратов самые высокие, часто превышающие 1200 К. Общая термическая и химическая стабильность клатратов зависит от состава, что в сочетании с температурным диапазоном оптимальных термоэлектрических характеристик определяет температурный диапазон потенциального применения.

Несмотря на слабый интерес к таким соединениям на раннем этапе, ситуация изменилась благодаря двум важным событиям в 1990-е гг.: 1) открытие сверхпроводимости при 12 К в $Na_2Ba_6Si_{46}$ и 2) введение американским физиком Гленом Слэком понятия «фононного стекла» и концепции электронно-кристаллического дизайна термоэлектрических материалов (концепция Слэка «фононное стекло – электронный кристалл», ФСЭК, *англ*. PGEC). Слэк предположил, что каркасные полупроводники с открытой структурой и слабосвязанными гостевыми атомами должны иметь очень низкую λ_{ph}, возможно, даже приближающуюся к теоретическому значению минимальной теплопроводности твердых тел, поэтому могут оказаться хорошими кандидатами на термоэлектрические технологии.

Слэк рассматривал особые вещества, которые могут хорошо проводить электричество (кристаллический проводник) и плохо проводить тепло (стекло). В таких соединениях слабо связанные атомы или молекулы, способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема (ратлеры), используются для снижения теплопроводности за счет эффективного рассеяния фононов,

что не оказывает существенного влияния на электропроводность, определяемую ковалентно-связанным каркасом. Таким образом, появляется возможность независимо оптимизировать тепло- и электропроводящие свойства, повышая тем самым термоэлектрическую добротность материала.

В частности, Слэк отметил, что структура электронно-кристаллического фононного стекла наблюдается в тройных интерметаллических клатратах с составами, сбалансированными по заряду, поскольку эти соединения являются полупроводниками (на основе простых принципов подсчета электронов).

На момент предложения идеи Слэка о том, что интерметаллические клатраты потенциально станут термоэлектрическими материалами, было известно около шестидесяти различных интерметаллических клатратных составов, и можно было ожидать, что некоторые из них будут полупроводниками, но практически не были известны их термоэлектрические характеристики. Только в 1998 г. было сообщено о первых систематических термоэлектрических исследованиях тройного клатрата $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ типа I. Результаты подтвердили гипотезу Слэка: теплопроводность $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ не только низкая ($\lambda_{ph} \sim 1$ Вт/(м·К) при комнатной температуре), но и вклад фононной теплопроводности λ_{ph} демонстрирует характерный температурный профиль свойств стекла, включая универсальную зависимость $\sim T^2$ вплоть до диапазона температур милликельвинов. Более того, $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ действительно является полупроводником с относительно хорошими значениями как S, так и σ, и эти свойства могут быть оптимизированы по концентрации носителей, варьируя соотношение Ga-Ge. Получено значение $ZT \approx 0{,}25$ при 300 К, а затем было найдено значение ZT более 0,8 при повышенных температурах в неоптимизированных композициях.

Термоэлектрические характеристики и стеклоподобная теплопроводность инициировали непрекращающийся научный интерес к интерметаллическим клатратам. В контексте термоэлектриков большинство экспериментальных и теоретических работ по клатратам за последние 20 лет было мотивировано двумя основными целями: (1) понимание микроскопических механизмов очень низкого и иногда стеклообразного λ_{ph} и (2) обнаружение новых клатрат-композиций, которые имеют даже лучшие термоэлектрические характеристики, чем известные на данный момент. Первая цель важна с точки зрения фундаментальной науки, но также способствует разработке новых высокоэффективных термоэлектрических материалов с очень низким λ.

Отметим, что не все клатраты интерметаллидов имеют стеклоподобную λ_{ph} – некоторые показывают температурную зависимость как для обычного кристалла. Тем не менее λ_{ph} интерметаллических клатратов, особенно выше комнатной температуры, чрезвычайно мала. Механизмы, используемые для описания стеклоподобного теплового транспорта при низких температурах и низких λ_{ph} в клатратах, многочисленны и разнообразны, включая резонансное рассеяние фононов, акустические фононы на колебательном атоме гостя, уменьшенные скорости фононов

из-за предотвращения пересечения создаваемых гостевыми модами, эффектов, связанных с локализацией распространяющихся каркасных фононов из-за взаимодействия гость–хозяин, рассеяние на туннельных состояниях, связанных с позиционным беспорядком гостевых атомов. Вероятно, различные механизмы могут в разной степени влиять на разнообразие исследованных композиций клатратов.

Несмотря на большие различия в низкотемпературном тепловом транспорте, картина, которая объясняет низкую λ_{ph} интерметаллидов-клатратов при температурах выше 300 К, при которых зафиксированы лучшие термоэлектрические характеристики: большое количество атомов в элементарной ячейке, локализация фононов и пониженная температура Дебая из-за взаимодействия атома-гостя с каркасом (избегание эффекта пересечения) и общее усиленное ангармоническое фонон-фононное рассеяние может существенно снижать тепловой поток в клатратах.

Один из наиболее важных выводов из исследований свойств интерметаллических клатратов заключается в том, что динамика решетки и тепловой перенос в кристалле могут быть спроектированы посредством структуры и химической связи при сохранении хороших электрических свойств.

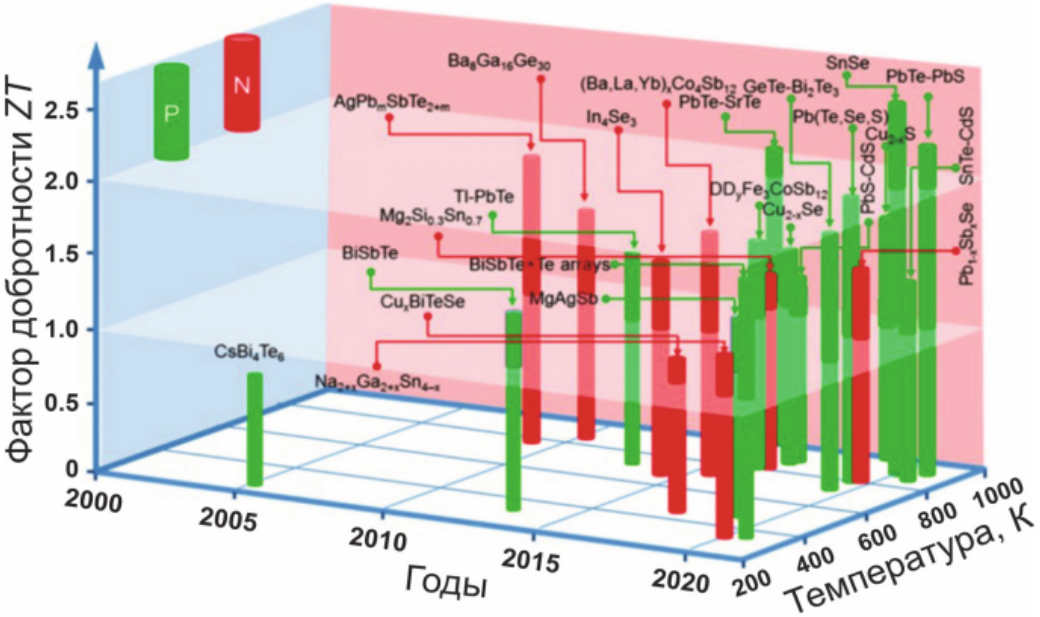


Рис. 8.26. Диаграмма температурной зависимости *ZT* для ТЭ-материалов *p*- и *n*-типов

Как итог настоящего раздела на рис. 8.26 представлена диаграмма температурной зависимости *ZT* для материалов *p*- и *n*-типов. Хорошо видно, что уже существуют ТЭ-материалы с *ZT* выше 2, а некоторые переступили и этот рубеж.

8.5. Функциональные ТЭ-наноматериалы

Как показывают экспериментальные и теоретические исследования последних лет, низкие размерности и малые масштабы позволяют радикально изменить ситуацию для повышения величины *ZT*. В частности, для низкоразмерных (наноразмерных) материалов:

- увеличивается плотность числа состояний носителей, благодаря эффектам квантового пленения (конфайнмента), что приводит к возрастанию величины *S* при практически неизменной электропроводности σ;
- преобладание граничного рассеяния для переносчиков тепла (как правило, фононов) ведет к заметному уменьшению теплопроводности λ по сравнению с уменьшением электропроводности σ (за счет заряженных носителей).

В связи со сказанным начались поиски новых низкоразмерных наноматериалов и наноструктур, которые позволяют значительно модифицировать свойства, приводя к величинам *ZT* >1 (рис. 8.27). Как уже сказано выше, электронный конфайнмент в наноструктурах может значительно менять плотность числа состояний заряженных носителей, как показано качественно на рис. 8.28.

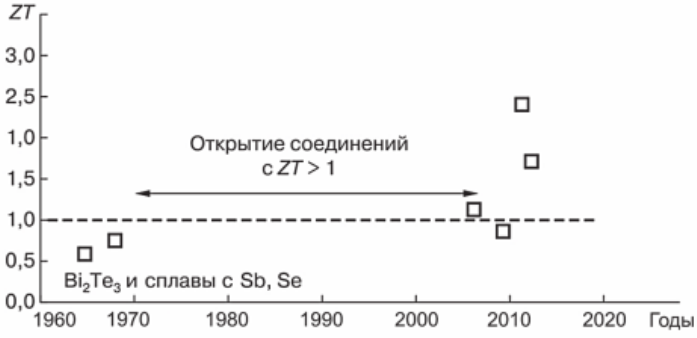


Рис. 8.27. Зависимость изменения величины *ZT* при температуре *T* ≈ 300 K для различных материалов по годам

Теплопроводность в наноструктурах может быть значительно уменьшена (см. гл. 4) из-за эффектов граничного рассеяния фононов и изменения дисперсии фононов в наноструктурах. При этом величина электропроводности уменьшается заметно слабее.

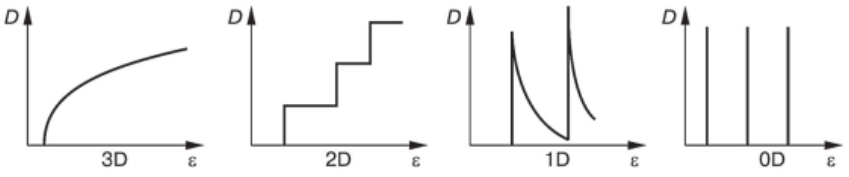


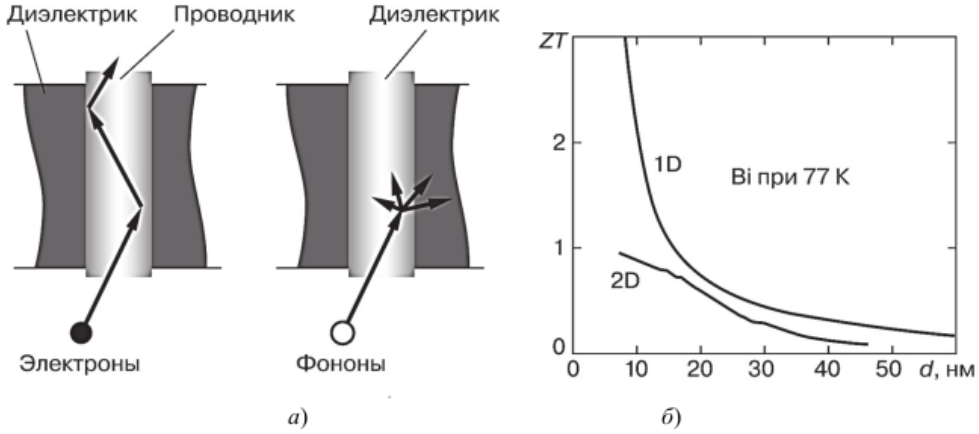
Рис. 8.28. Плотности числа состояний носителей для различных размерностей

8.5.1. Термоэлектрический перенос в низкоразмерных системах

Особенности термоэлектрического переноса в низкоразмерных системах состоят, прежде всего, в существовании различных пространственных масштабов, которые сравниваются с характерным масштабом образца *d*. Для 2D-систем (например, квантовых ям) *d* есть ширина ямы. Для квантовых проволок или точек, *d* – диаметр.

Имеют место два основных механизма управления с помощью масштаба *d*: первый – уменьшение фононной теплопроводности при минимизации снижения электропроводимости, второй – эффекты размерного квантования, которые могут использоваться для увеличения величины $S^2\sigma$. Конечно, возможны и другие механизмы, например за счет беспорядка и дефектов в твердом теле, роль которых в низкоразмерных системах более важна, чем в объемном материале.

На рисунке 8.29 показаны характерные механизмы рассеяния электронов и фононов в квазиодномерных наноструктурах, а также поведение величины *ZT* для Bi-нанопроволок при низких температурах. Далее будут описаны как основы разработки и создания новых низкоразмерных ТЭ-материалов, так и примеры исследованных систем, а также рассмотрены явления, отвечающие за особенности поведения наноматериалов в устройствах термоэлектрики.



а) *б*)

Рис. 8.29. Характерные механизмы рассеяния в одномерных наноструктурах (проводящих (*а*) и непроводящих (*б*) нанопроволоках), а также зависимость величины *ZT* от диаметра Bi-нанопроволоки при *T* = 77K (*в*)

В режиме диффузионного переноса электропроводность и электронная и фононная теплопроводности определяются соответствующими длинами свободного пробега электронов и фононов Λ_e, Λ_{ph}. Обе эти величины обычно измеряются десятками или сотнями нанометров. Поскольку для практического использования важно, чтобы σ росла, а λ_{ph} снижалась, необходимо, чтобы величина *d* ограничи-

вала λ_{ph}, но не σ. Это приводит к соотношению $\Lambda_e < \Lambda_{ph}$. Такой механизм реализуется, например, в сплавах $PbSe_xTe_{1-x}$, в которых рассеяние индуцирует сильное уменьшение Λ_{ph}, но слабое – Λ_e, а следовательно, и σ.

Квантовые размерные эффекты могут увеличить коэффициент Зеебека S, но не изменяют электронную плотность и, следовательно, электропроводность. Плотность же электронных состояний $g(\varepsilon)$ сильно зависит от размерности системы (рис. 8.27). Коэффициент Зеебека S пропорционален производной электронной плотности состояний по энергии, т.е. $S \sim \left(\frac{\partial g}{\partial \varepsilon}\right)$, поэтому он растет, если имеются все более острые пики в распределении $g(\varepsilon)$. Этот эффект может частично компенсироваться некоторым уменьшением Λ_e.

Если система не имеет внутреннего беспорядка, то описание остается стандартным. Но если для малых диаметров нанопроволоки возникают даже одиночные дефекты, они могут локализовать волновую функцию электронов, мешая переносу. В этом случае обычная зонная картина твердого тела нарушается и в переносе доминируют локальные эффекты, которые характеризуются фазовой когерентностью L_θ электронов (см. гл. 4). Эффекты локализации обычно видны в экспериментах по магнитосопротивлению, когда $L_\theta \sim d$ и возникает новая длина $l_H = \sqrt{\hbar / 2eH}$ (где H – напряженность магнитного поля), которая описывает размер волновой функции на уровне Ландау. Так как $L_\theta \sim d$ только при низких температурах, при комнатной температуре в термоэлектрических материалах с $d > 5$ нм эффекты локализации не наблюдаются.

8.5.2. Плотность состояний и энергетические зоны в различных измерениях

Если длина волны электронов $\tilde{\lambda}_e \ll \Lambda_e$, то классическая зонная картина остается справедливой, и энергетические состояния электронов описываются блоховскими функциями. В любом направлении, в котором электрон движется свободно, он характеризуется своим волновым вектором (импульсом) $\vec{k}$. Дисперсионное отношение для электронов имеет тогда вид $\varepsilon = \hbar^2 k_I^2 / 2m_I^*$, где индекс I определяет направление движения и m_I^* – эффективная масса носителей. В 3D-телах имеем

$$\varepsilon_{3D} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_z^*}. \qquad (8.5)$$

Трехмерная поверхность равной энергии, согласно уравнению (8.5), в $\vec{k}$–пространстве есть в общем случае эллипсоид с осями, обратно пропорциональными эффективным массам в каждом направлении; эту поверхность обозначим $\Sigma(\varepsilon)$. Поверхность, соответствующая энергии Ферми тогда есть $\Sigma(\varepsilon_F)$.

В квантовых ямах шириной d меньших, чем длина волны электрона, движение электрона в направлении, нормальном к стенке невозможно (пусть это направление z). Для бесконечно высоких стенок, как известно из квантовой механики, имеем набор подуровней $\varepsilon_n = \hbar^2\pi^2 n^2 / 2m_z^* d^2$, где n = 1,2,3… . В этом случае дисперсионное соотношение имеет вид

$$\varepsilon_{2D} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2m_z^* d^2}. \qquad (8.6)$$

Тогда квазиэнергетическая поверхность $\Sigma(\varepsilon)$ и поверхность Ферми $\Sigma(\varepsilon_F)$ представляют собой эллипсы в плоскости (k_x, k_y).

В квантовых проволоках диаметром d электрон может свободно двигаться только вдоль проволоки, так что в двух направлениях имеет место конфайнмент (удержание) электронов, а в третьем, например, x, электрон движется свободно. В этом случае вдоль направлений y,z энергия квантуется двойным набором уровней $\varepsilon_{n,m}$. Тогда имеем

$$\varepsilon_{1D} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \varepsilon_{n,m} = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2m_y^* d^2} + \frac{\hbar^2\pi^2 m^2}{2m_z^* d^2}. \qquad (8.7)$$

В этом случае квазиэнергетическая поверхность $\Sigma(\varepsilon)$ и поверхность Ферми $\Sigma(\varepsilon_F)$ представляют собой цилиндры с осью в направлении k_x.

Наконец, для случая квантовых точек, имеющих диаметры сфер порядка d, движение электронов полностью связано, и возникает набор квантовых чисел $\varepsilon_{n,m,l}$

$$\varepsilon_{0D} = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2m_y^* d^2} + \frac{\hbar^2\pi^2 m^2}{2m_z^* d^2} + \frac{\hbar^2\pi^2 l^2}{2m_z^* d^2}. \qquad (8.8)$$

Процессы переноса в рассмотренных квантовых структурах определяются суммой вкладов каждого электрона на каждом электронном уровне энергии и числом электронов на этом уровне. Если уровни определяются импульсом, они представляют собой квазиконтинуум, и эти суммы можно записать в форме интегралов вида $\int_0^\infty g(\varepsilon)X(\varepsilon)d\varepsilon$.

Функция $X(\varepsilon)$ содержит функцию распределения носителей, вероятность рассеяния и число носителей (заряда и энергии). Фактор $g(\varepsilon)$ есть плотность числа состояний носителей, так что величина $g(\varepsilon)d\varepsilon$ задает число носителей в единице объема с разрешенными волновыми векторами в заданной энергетической зоне в интервале энергий (ε, $\varepsilon + d\varepsilon$). Таким образом, можно получить общую формулу для плотности числа состояний

$$g(\varepsilon) = \int_{\Sigma(\varepsilon)} \frac{d\Sigma}{4\pi^3} \frac{1}{\left|\nabla\varepsilon(\vec{k})\right|}, \qquad (8.9)$$

где $\Sigma(\varepsilon)$ – квазиэнергетическая поверхность, $\nabla\varepsilon(\vec{k})$ – градиент энергии по волновому вектору.

Зависимость плотности числа состояний носителей от обратной величины $\nabla\varepsilon(\vec{k})$ может приводить к расхождению $g(\varepsilon)$ в низкоразмерных системах. Именно этот факт важен для термоэлектрических материалов малой размерности, что будет показано ниже. Используя дисперсионные соотношения для энергии в разных измерениях, можно записать

$$g(\varepsilon)_{3D} = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}}{\hbar^3 \pi^2}\sqrt{2\varepsilon} \tag{8.10}$$

$$g(\varepsilon)_{2D} = \sum_n g_n(\varepsilon), \qquad g_n(\varepsilon) = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^*}}{\hbar^2 \pi d}, \text{если } \varepsilon > \varepsilon_n,$$

$$g_n(\varepsilon) = 0, \text{если } \varepsilon \le \varepsilon_n, \tag{8.11}$$

$$g(\varepsilon)_{1D} = \sum_{n,m} g_{n,m}(\varepsilon), g_{n,m}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{m_x^*}}{\hbar \pi d^2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n,m}}}, \text{если } \varepsilon > \varepsilon_{n,m},$$

$$g_{n,m}(\varepsilon) = 0, \text{если } \varepsilon \le \varepsilon_{n,m}, \tag{8.12}$$

$$g(\varepsilon)_{0D} = \sum_{n,m,l} g_{n,m,l}(\varepsilon),$$

$$g_{n,m,l}(\varepsilon) = \frac{1}{d^3}, \text{если } \varepsilon = \varepsilon_{n,m,l},$$

$$g_{n,m,l}(\varepsilon) = 0, \text{если } \varepsilon \ne \varepsilon_{n,m,l}. \tag{8.13}$$

Из приведенных соотношений видно, что g(ε) ~$1/d^D$, где D – размерность системы.

Плотность носителей также зависит от плотности числа состояний и от функции их распределения

$$n = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^\infty \left[\int_0^\varepsilon g(\varepsilon') d\varepsilon'\right]\left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon =$$

$$= A\int_0^\infty g(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_A)\left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right) d\varepsilon, \tag{8.14}$$

где для 3D: $A = 2/3$, $\varepsilon_A = 0$; для 2D: $A = 1$, $\varepsilon_A = \varepsilon_n$; для 1D: $A = 2$, $\varepsilon_A = \varepsilon_{nm}$.

В общем случае термоэлектрические материалы – это полупроводники с узкой запрещенной зоной. И тогда полученные соотношения необходимо исправить для электронов и дырок в полупроводниках с учетом непараболической зонной модели. Последнее обстоятельство важно только для получения количественных характеристик, качественную картину оно не меняет.

8.5.3. Приближение времени релаксации

Для получения характеристик переноса можно воспользоваться кинетическим уравнением Больцмана в приближении времени релаксации (см. гл.4). Если выбрать только упругие столкновения, то время релаксации зависит от энергии носителей как $\tau(\varepsilon) = \tau_0 \varepsilon^{\alpha - 1/2}$, где α – параметр рассеяния, который для различных механизмов рассеяния имеет определенный вид:

- для рассеяния электронов на акустических фононах $\alpha = 0$;
- для рассеяния электронов на нейтральных включениях $\alpha = 1/2$;
- для рассеяния электронов на ионизованных примесях $\alpha = 2$.

Если предположить, что носители имеют только одну разрешенную зону, дисперсионные соотношения представлены в форме выражений (8.10)–(8.13), фононы находятся в равновесии, магнитное поле не изменяет дисперсионных соотношений и градиент температуры, и электрическое поле слабо меняет функцию распределения носителей, то можно получить замкнутые соотношения для электропроводности $\sigma = en\mu$ в различных измерениях (табл. 8.2). В таблице введено обозначение $\eta = \varepsilon_F/(k_B T)$, а интегралы Ферми записаны как

$$F_n = \frac{1}{n!}\int_0^\infty \frac{\xi^n}{\exp(\xi - \eta) + 1} \mathrm{d}\xi. \tag{8.15}$$

Для определения электропроводности $\sigma = en\mu$ нужно знать подвижность носителей μ. При переносе в направлении x эта величина есть $\mu = |e|\tau/m_x$, и ее можно выразить через длину свободного пробега $\Lambda_e = v\tau$ как $\mu = |e|\Lambda_e/vm_x$. Теплопроводность складывается из электронной и фононной составляющих $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$. Электронная теплопроводность связана с электропроводностью через число Лоренца L_0 законом Видемана–Франца: $\lambda_e = L_0 \sigma T$. Для свободных электронов в вакууме $L_0 = (\pi^2/3)(k_B/e)^2$; для электронов, которые испытывают только упругие столкновения, эта величина вычисляется так же.

Коэффициент Зеебека S чувствителен к деталям зонной структуры и эффекту низкой размерности. Приведенные в табл. 8.2 выражения для S получены в рамках приближения времени релаксации. Однако существует иной подход, который не связан с концепцией зонной структуры.

В рамках развитого Моттом подхода необходимы только плотность состояний и функция распределения. При этом соотношения (8.10)–(8.13) могут быть несправедливы. Так же как плотность состояний $g(\varepsilon)$ связана с заполнением электронами уровней между энергиями ε и $\varepsilon + \mathrm{d}\varepsilon$, можно электрическую проводимость тех же электронов считать независящей от механизмов ограничения $g(\varepsilon)$. Тогда электропроводность есть интеграл по всей внутренней области энергии, заданной распределением Ферми–Дирака

$$\sigma = \int \sigma(\varepsilon)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\mathrm{d}\varepsilon\,. \tag{8.16}$$

Таблица 8.2

Параметры носителей в системах различных размерностей

Параметр	3D-система (объемный материал)	2D-система (квантовая яма)	1D-система (квантовая проволока)
$g(\varepsilon)$	$g(\varepsilon)_{3D} = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}}{\hbar^3 \pi^2}\sqrt{2\varepsilon}$	$g(\varepsilon)_{2D} = \sum_n g_n(\varepsilon)$, $g_n(\varepsilon) = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^*}}{\hbar^2 \pi d}$, если $> \varepsilon_n$, $g_n(\varepsilon) = 0$, если $\varepsilon \le \varepsilon_n$	$g(\varepsilon)_{1D} = \sum_{n,m} g_{n,m}(\varepsilon)$, $g_{n,m}(\varepsilon) = \frac{\sqrt{m_x^*}}{\hbar \pi d^2}\frac{1}{\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{n,m}}}$, если, $\varepsilon > \varepsilon_{n,m}$ $g_{n,m}(\varepsilon) = 0$, если $\varepsilon \le \varepsilon_{n,m}$
n	$\frac{(2k_B T)^{3/2}\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}}{2\pi^2 \hbar^3} F_{1/2}$	$\frac{k_B T \sqrt{m_x^* m_y^*}}{\pi \hbar^2 d} F_0$	$\frac{\sqrt{2k_B T m_x^*}}{\pi \hbar d^2} F_{-1/2}$
$\mu m_x / \tau_0 e^2$	$\frac{2}{3}\left(\frac{3}{2}+\alpha\right)\frac{F_{1/2+\alpha}}{F_{1/2}}(k_B T)^{(2/3)(3/2+\alpha)}$	$(1+\alpha)\frac{F_\alpha}{F_0}(k_B T)^{(1+\alpha)}$	$2(1/2+\alpha)\frac{F_{-1/2+\alpha}}{F_{-1/2}}(k_B T)^{2(1/2+\alpha)}$
enR_H	$\pm\frac{3}{2}\frac{(3/2+2\alpha)}{(3/2+\alpha)^2}\frac{F_{1/2+2\alpha}F_{1/2}}{F_{1/2+\alpha}}$	$\pm\frac{(1+2\alpha)}{(1+\alpha)^2}\frac{F_{2\alpha}F_0}{F_\alpha}$	$\pm\frac{1}{2}\frac{(1/2+2\alpha)}{(1/2+\alpha)^2}\frac{F_{-1/2+2\alpha}F_{-1/2}}{F_{-1/2+\alpha}}$
eS / k_B	$\pm\left[\frac{(5/2+\alpha)}{(3/2+\alpha)}\frac{F_{3/2+\alpha}}{F_{1/2+\alpha}} - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right]$	$\pm\left[\frac{(2+\alpha)}{(1+\alpha)}\frac{F_{1+\alpha}}{F_\alpha} - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right]$	$\pm\left[\frac{(3/2+\alpha)}{(1/2+\alpha)}\frac{F_{1/2+\alpha}}{F_{-1/2+\alpha}} - \frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right]$
$L_0(e/k_B)^2$	$\frac{(7/2+\alpha)}{(3/2+\alpha)}\frac{F_{5/2+\alpha}}{F_{1/2+\alpha}} - \left[\frac{(5/2+\alpha)}{(3/2+\alpha)}\frac{F_{3/2+\alpha}}{F_{1/2+\alpha}}\right]^2$	$\frac{(3+\alpha)}{(1+\alpha)}\frac{F_{2+\alpha}}{F_\alpha} - \left[\frac{(2+\alpha)}{(1+\alpha)}\frac{F_{1+\alpha}}{F_\alpha}\right]^2$	$\frac{(5/2+\alpha)}{(1/2+\alpha)}\frac{F_{3/2+\alpha}}{F_{-1/2+\alpha}} - \left[\frac{(3/2+\alpha)}{(1/2+\alpha)}\frac{F_{3/2+\alpha}}{F_{-1/2+\alpha}}\right]^2$
$eN / R_H \sigma k_B$	$\frac{(5/2+2\alpha)}{(3/2+2\alpha)}\frac{F_{3/2+2\alpha}}{F_{1/2+2\alpha}} - \frac{(5/2+\alpha)}{(3/2+\alpha)}\frac{F_{3/2+\alpha}}{F_{1/2+\alpha}}$	$\frac{(2+2\alpha)}{(1+2\alpha)}\frac{F_{1/2+2\alpha}}{F_{2\alpha}} - \frac{(2+\alpha)}{(1+\alpha)}\frac{F_{1+\alpha}}{F_\alpha}$	$\frac{(3/2+2\alpha)}{(1/2+2\alpha)}\frac{F_{1/2+2\alpha}}{F_{-1/2+2\alpha}} - \frac{(3/2+\alpha)}{(1/2+\alpha)}\frac{F_{1/2+\alpha}}{F_{-1/2+\alpha}}$

В этом случае коэффициент Зеебека может быть выражен следующим образом

$$S = (k_B / e\sigma)\int_0^\infty \sigma(\varepsilon)\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right)\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)d\varepsilon \qquad (8.17)$$

В вырожденном газе (например, в металлах и сильно легированных полупроводниках) имеет место соотношение Мотта

$$S = (\pi^2 k_B^2 T / 3e)\left(\frac{d\{\ln[\sigma(\varepsilon)]\}}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \qquad (8.18)$$

Это соотношение справедливо в случаях проводимости через зонные состояния, локализованные состояния и другие механизмы.

Результаты вычислений, полученные по приведенным соотношениям, показывают, что с уменьшением размерности системы величина максимума *ZT* растет (рис. 8.28). Впервые, как отмечалось выше, на это обратила внимание группа Дрессельхаус в 1993 г. [237, 238], что сразу привлекло внимание к новым низкоразмерным термоэлектрическим материалам.

Как уже говорилось, особенности низкоразмерных материалов связаны с видом плотности числа состояний (рис. 8.27), и из соотношения Мотта (8.18) следует, что коэффициент Зеебека чувствителен к изменению электропроводности с энергией. Резкие отклонения в плотности числа состояний приводят к возрастанию *S* при заданных плотности носителей и проводимости. Однако область энергий Ферми, выше которого величина *ZT* оптимальна, в низкоразмерных системах более узкая, чем в объемных, поэтому критичным являются также и оптимальные уровни легирования.

8.6. Последние достижения в исследованиях ТЭ-материалов

Подведем итоги главы 8. На рисунке 8.30 представлена общая схема поиска перспективных термоэлектрических материалов. Среди базовых факторов отметим следующие: поиски материалов с максимальным значением фактора добротности *ZT*, который зависит от коэффициента Зеебека (или Пельтье), температуры материала, удельного электросопротивления и теплопроводности.

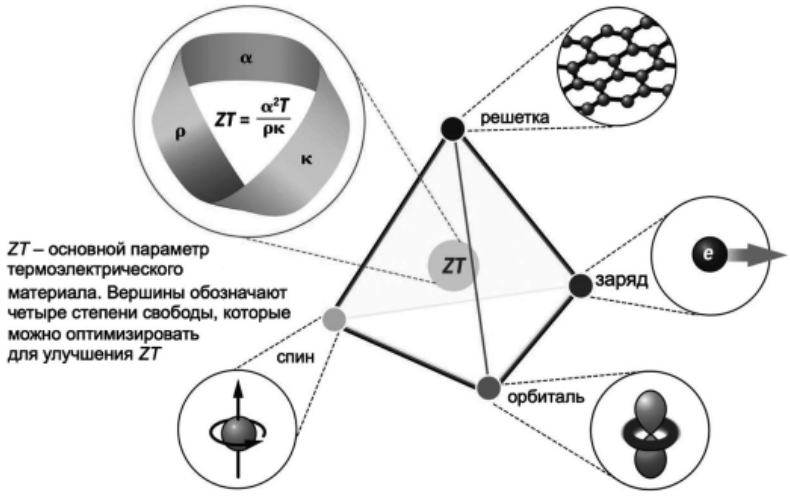


Рис. 8.30. Общая схема поиска перспективных термоэлектрических материалов по базовым характеристикам, которая охватывает зарядовые, спиновые, орбитальные и решеточные степени свободы структуры материала

На эти параметры влияют: структура кристаллической решетки и ее особенности, электронная зонная структура материала, подвижность заряда и электропроводность (механизмы рассеяния электронов и дырок), фононные моды (коллективные колебания кристаллической решетки) и механизмы их рассеяния, спиновые степени свободы (для сложных материалов).

8.6.1. Характеристики термоэлектрических материалов

Основные характеристики ТЭ-материалов – это три комбинаторных материальных параметра. Основной параметр – безразмерный фактор добротности ZT, который определяет «эффективность» материала.

В частности, максимальная выработка термоэлектрической электроэнергии задается эффективностью ТЭ материала (коэффициентом полезного действия) η, равным

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h}\left[\frac{\sqrt{1+ZT_m}-1}{\sqrt{1+ZT_m}+\left(\frac{T_c}{T_h}\right)}\right]. \tag{8.29}$$

Это, по существу, эффективность Карно – отношение разницы температур между горячим и холодным концом $\Delta T = T_h - T_c$. Коэффициент производительности ZT термоэлектрического охлаждения (тоже фактор добротности) имеет немного другое выражение, но схожее с (8.29). Определение ZT

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho\lambda} = \frac{S^2 T}{\rho(\lambda_e+\lambda_{ph})} = \frac{PF}{\lambda}, \tag{8.30}$$

где S – коэффициент Зеебека (т.е. термоЭДС), ρ – удельное электросопротивление, λ – теплопроводность, PF – коэффициент мощности, T – температура, К, λ_{ph} – решеточная (фононная и магнонная) теплопроводность, λ_e – теплопроводность носителей заряда. Значение S положительно для проводимости p-типа (дырочной) и отрицательно для проводимости n-типа (электронной).

Через уравнения (8.29) и (8.30) проблема преобразования тепловой энергии и охлаждения смещается к оптимизации трех макроскопически измеримых транспортных параметров (ρ, S и λ) как единой группы для оптимизации. Большинство современных термоэлектрических материалов имеют их максимальные значения ZT между 1 и 2,5 из-за взаимозависимых величин ρ, S и λ. Заметим, что ZT_m в уравнении (8.29) – это среднее значение ZT в температурном интервале между T_c и T_h, тогда как T в уравнении (8.30) относится к определенной температуре. Большое значение ZT_m в широком диапазоне температур более важно, чем всплеск ZT в конкретных ситуациях для конкретных материалов. С точки зрения эффективности значение ZT_m от ~3 до 4 необходимо для того, чтобы термоэлектрики могли конкурировать с другими технологиями получения энергии.

Второй комбинаторный параметр материала – фактор качества ТЭ-материала (т.е. фактор B). Коэффициент B получен из уравнения (8.30), но определен с учетом микроскопической зонной структуры и транспортных параметров. Например, для однозонного невырожденного полупроводника имеем

$$B \approx \mu_e m_*^{1,5} T^{2,5} / \lambda_{ph} \tag{8.31}$$

где m_* – эффективная масса носителей, а μ_e – подвижность носителей в невырожденном (классическом) пределе. Для данного механизма рассеяния и при любой энергии Ферми ε_F чем выше значение B, тем больше величина ZT. Фактор B демонстрирует важность разделения μ_e, определяющей электропроводность, и коэффициента Зеебека S, определяющего m_* при минимизации λ_{ph}. На практике уравнение (8.31) остается полезным показателем для предварительного отбора и оптимизации более сложных ТЭ-материалов.

Третий комбинаторный материальный параметр – коэффициент совместимости ТЭ-материалов α

$$\alpha = \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{ST}, \tag{8.32}$$

где α – параметр конструкции устройства, определяемый по макроскопически измеримым параметрам (ρ, S и λ). Он объясняет, как извлечь максимальную эффективность из материала путем оптимизации его геометрической формы, композиционного градиента или сегментация ножек ТЭ-устройства из разных материалов. Для полноты рекомендуется, что все три комбинаторных материальных параметра (ZT, B и α) оценивались при исследовании и подборе ТЭ-материалов для конкретных применений.

8.6.2. Общие аспекты процесса ТЭ-преобразования

Хотя каждый ТЭ-материал специфичен, процесс термоэлектрического преобразования или охлаждения, воплощенный в материале, можно обобщить в контексте линейной неравновесной термодинамики связанных диссипативных процессов. Процесс термоэлектрической конверсии представляет собой не более чем тепловую машину, использующую электроны и дырки в качестве рабочего тела.

Величины S и ZT материала определяют энтропию и производство энтропии в процессе термоэлектрического преобразования, соответственно.

Величина коэффициента Зеебека S определяет среднюю энтропию, переносимую носителями заряда, в пределе теплового равновесия. Чтобы проиллюстрировать связь между коэффициентом Зеебека, микроскопической зонной структурой и параметрами переноса, приведем приближенную формулу, полученную из теории металлов и полупроводников, – соотношение Мотта для вырожденной статистики носителей заряда и однозонной проводимости

$$S = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\left\{\frac{D(\varepsilon)}{n(\varepsilon)} + \frac{1}{\mu_e}\frac{d\mu_e}{d\varepsilon}\right\} \text{ при } \varepsilon = \varepsilon_F, \quad (8.33)$$

где e – электрический заряд, $D(\varepsilon)$ – зависящая от энергии электронная плотность состояний, $n(\varepsilon)$ – зависящее от энергии число состояний, k_B – постоянная Больцмана, $\mu_e(\varepsilon)$ – энергозависимая подвижность носителей. Несмотря на ограниченную применимость, уравнение (8.33) показывает, что чем больше $D(\varepsilon)$ вблизи уровня Ферми, тем сильнее энергетическая зависимость $\mu_e(\varepsilon)$, и тем выше $|S|$. Эти аргументы имеют место и для более сложных материалов и служат ориентиром по их внутренней структуре и переносу носителями (фононами, электронами и дырками) энергии.

Обобщая изложенное, отметим, что перспективные ТЭ-материалы базируются на основных физических и технологических принципах, среди которых:

– механизмы, активируемые дефектами, размерными эффектами, критическими явлениями, ангармонизмами решетки воплощают новейшее состояние понимания и манипулирования взаимодействием заряда, особенностей кристаллической решетки, орбиталями атомов и спиновыми степенями свободы в ТЭ-материалах;

– дефекты возникают из-за нарушения трансляционной и/или вращательной симметрии кристаллической решетки; инженерия дефектов направлена на устранение двух или более неблагоприятно взаимозависимых зонных структур и транспортных свойств в направлении более высоких эксплуатационных характеристик ТЭ-материала;

– легирование полупроводников оптимизирует концентрацию носителей для повышения фактора добротности и коэффициента мощности ТЭ-материалов, в то время как точечные дефекты рассеивают теплонесущие фононы, подавляя λ_{ph}; дефекты также могут активировать «спящие» степени свободы;

– имеется примерно шесть механизмов, допускающих несовершенства в виде точечных дефектов (собственные точечные дефекты, резонансные уровни, сходимость зон), линейных дефектов (дислокации), планарные дефекты (межфазное преимущественное рассеяние) и объемных дефектов (модуляционное легирование);

– внутренние точечные дефекты определяют правильную причинно-следственную цепочку поведения носителей заряда и тепла; на примере эталонного материала Bi_2Te_3 можно показать, что легирование атомами Sb в позиции Bi и легирование атомами Se в позиции Te приводит соответственно к высоким *p*-типу и *n*-типу производительности ТЭ-материала;

– легирующие примеси (внешние точечные дефекты) сначала способствуют формированию внутренних точечных дефектов (антиструктурных дефектов, междоузлий и вакансий), а далее внутренние точечные дефекты непосредственно определяют концентрацию носителей, тем самым увеличивая качественные и количественные характеристики ТЭМ;

– роль собственных точечных дефектов в важном классе полупроводниковых соединений V_2VI_3 (где V – элементы V группы Sb и Bi, а VI – элементы VI группы S, Se и Te) и их производных состоит в том, что внутренние точечные дефекты могут быть композиционно, механически, и термически связанными;

– резонансные уровни (RL) относятся к уровням примесей, находящихся в зоне проводимости или валентной зоне основного материала, и вызывают пик плотности электронных состояний, который центрируется на резонансной энергии;

– сходимость полос: легирование для активного выравнивания электронных зон для более высокой степени вырождения зон приходится на схемы конвергенции полос (вырождение зон), задача состоит том, чтобы улучшить $|S|$ без существенного ухудшения σ;

– топологические дефекты/дислокации – это 1D-дефекты, заключающиеся в том, что дислокация не может быть зафиксирована какой-либо локальной перестановкой атомов; процессы пластической деформации, такие как горячая ковка и экструзия, как известно, способствуют формированию дислокаций; плотные массивы дислокаций и точечных дефектов внутри каждого зерна сильно рассеивают фононы в широком диапазоне длин волн, что приводит к очень низким значениям λ_{ph} и, таким образом, самым высоким значениям ZT;

– механизм формирования плотных массивов дислокаций и кинетика дислокаций под действием температурного градиента – важный метод улучшения параметров ТЭ-материалов;

– межфазные границы-интерфейсы и границы зерен являются 2D планарными дефектами (в идеале интерфейс должен включить механизм эффективного рассеяния фононов: 1) рассеивание фононов более эффективно, чем носителей заряда, 2) рассеивание носителей заряда низкой энергии более эффективно, чем высокоэнергетических носителей заряда, 3) рассеивание неосновных носителей заряда более эффективно, чем основных носителей заряда; когерентные или полукогерентные границы зерен сохраняют μ, тогда как грубые границы зерен эффективно подавляют λ_{ph}; в наноструктурированном Bi_2Te_3, например, граница раздела предпочтительнее дефектов и более эффективно рассеивает фононы;

– модуляционное легирование: точечные дефекты настраивают концентрацию носителей так же эффективно, как они рассеивают носители заряда и ухудшают подвижность; модуляционное легирование было разработано для 2D-структур путем отделения носителей заряда от зональных легирующих примесей с помощью разделительных слоев; носители заряда, отданные зональными легирующими примесями, необратимо переносятся в матрицу хозяина с высокой подвижностью (т.е. имеет место канал проводимости); таким образом, подвижность сохраняется; схема модуляционного легирования эффективна при температурах, при которых преобладает рассеяние ионизированных примесей;

– размерные эффекты (пониженная размерность) составляют основу парадигмы ТЭ-нанокомпозитов и низкоразмерных ТЭ-материалов; классические и

квантовые размерные эффекты относятся к средней длине свободного пробега, ограниченной рассеянием, и к изменению дисперсионного соотношения, вызванному конфайнментом (связыванием носителей в низкоразмерных системах); например, тепло, переносимое фононами с широким, зависящим от температуры спектром энергии и импульса; подавление λ_{ph} за счет ограничения среднего фононного значения свободного пробега в широком диапазоне температур требует полномасштабной иерархии микроструктур;

– в контексте классического размерного эффекта λ_{ph} имеет минимум, т.е. аморфный предел, когда средняя длина свободного пробега фононов становится сравнимой с межатомным расстояние и тепло переносится случайными блуждающими модами Эйнштейна;

– минимум фононной теплопроводности λ_{ph} выражается как

$$\lambda_{min} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B n_a^{\frac{2}{3}} \sum_j v_j \left(\frac{T}{\theta_j}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_j}{T}} \frac{x^3 \exp(x)}{[exp(x)-1]^2} \mathrm{d}x, \qquad (8.34)$$

где частота обрезания фононных мод есть $\theta_j = (6\pi^2 n_a)^{\frac{1}{3}} \mathrm{v}_j \left(\frac{\hbar}{k_B}\right)$, n_a – плотность атомов, $\hbar$ – приведенная постоянная Планка (постоянная Планка h, деленная на 2π), а v_j – скорость звука для каждой моды поляризации;

– квантово-размерный эффект носителей заряда используется для создания необходимых плотностей числа состояний, благоприятных для высокого $|S|$; когда длина волны Бройля носителя заряда λ_d сопоставима с физическим размером материала в одном или нескольких направлениях, носители заряда сильно ограничиваются в этих направлениях и их размерность, таким образом, уменьшается;

– большая часть улучшений свойств ТЭ-нанокомпозитов определяется влиянием межфазного рассеяния фононов, переносящих тепло, а не увеличенной плотностью числа состояний носителей заряда, что предполагает доминирование классического размерного эффекта над квантовым размерным эффектом;

– ангармонизм, как отмечалось ранее, – это фактор уменьшения λ_{ph}, т.е. в процессах рассеяния фононов необходимо ограничивать среднюю длину свободного пробега фононов в пространстве, тогда как ангармонизм ограничивает время жизни фононов; ангармонизм изначально задает низкий уровень λ_{ph} через фонон-фононнные взаимодействия;

– в таких соединениях, как скуттерудиты и клатраты, атом-гость в ячейке часто колеблется/дребезжит с большим ангармоническим смещением на низких частотах, в этом случае взаимодействия между акустическими фононами и низколежащими оптическими фононами являются основными составляющими низких значений λ_{ph};

– тепловое расширение и параметр Грюнайзена γ – это макроскопическая и микроскопическая мера ангармонизма, соответственно; большие и сложные элементарные ячейки со слабыми или асимметричными химическими связями и тяжелыми элементами проявляют сильный ангармонизм;

– при высоких температурах, где механизм рассеяния фононов в основном – процесс переброса, применимо соотношение

$$\lambda_{ph} = \frac{MV^{\frac{1}{3}}\theta_D^3}{\gamma^2 T}, \quad (8.35)$$

где M – средняя атомная масса, V – средний объем атома, θ_D – температура Дебая, и γ – объемный (усредненный по моде) параметр Грюнайзена. Большая часть твердых тел имеет значение γ между 1 и 2, но для некоторых материалов параметр Грюнайзена может быть большим; появляются новые возможности и методы металлургии и нанотехнологий для создания инженерной ангармоничности;

– в некоторых материалах с фазовым переходом аморфное состояние оказалось более гармоничным, чем его кристаллический аналог, где резонансная связь действовала как усилитель ангармоничности; всегда считалось, что ангармонизм достаточно устойчив к структурным дефектам, потому что он определяется природой химических связей (т.е. всей занятой валентной зоной), тогда как примеси в основном действуют локально и влияют на валентность края зоны; сегодня доказано, что ангармонизм можно контролировать, например магнитным полем в InSb; активный контроль ангармоничности – это большой вызов, открывающий широкие возможности для создания перспективных ТЭ-материалов.

В последние годы появились новые направления в термоэлектричестве и ТЭ-материалах. ТЭ-технологии расширяют горизонты своих эффектов и возможностей. Теперь эти эффекты и механизмы включают в себя не только заряды (электроны и дырки) и колебания решетки (фононы). Обнаружено влияние орбитальных степеней свободы легирующей примеси, которое может иметь решающее значение для схемы резонансных уровней. Кроме того, спиновая энтропия носителей заряда является вероятным источником большого значения $|S|$, например, обнаруженного в соединении $Na_xCo_2O_4$.

Далее приводятся три механизма влияния спиновых эффектов. Экспериментально исследовано новое явление, которое получило название спиновый эффект Зеебека (СЭЗ). Механизм СЭЗ связан с эффектом Рашбы, в рамках которого происходит расщепление электронной зоны за счет спин-орбитального взаимодействия (СОВ) в кристаллах без центра инверсии. Эффект Рашбы определяет наличие острого пика в плотности электронных состояний, что приводит к большему снижению $\varepsilon_{F,}$ чем случай спинового вырождения. Острый пик в плотности электронных состояний вблизи энергии Ферми ε_F, приводит к увеличению $|S|$, что напоминает квантово-размерный эффект. Эффект Рашбы – ключевой механизм многих спин-орбитальных явлений, таких как спиновый эффект Холла, топологические изоляторы, киральная магноника и спиновая интерференция.

Одним из признаков эффекта Рашбы является то, что экстремумы результирующей полосы расположены за пределами направления высокой симметрии в зоне Бриллюэна. Например, в ТЭ-материале $BiTe_x$ (x = I, Br или Cl) наблюдается эффект Рашбы. Внутреннее электрическое поле, вызванное эффектом Рашбы, может способствовать ангармонизму.

– топологические состояния – в отличие от классического описания вещества (локальная и трансляционная симметрия) топологический порядок возникает

в результате дальнего запутывания квантовых состояний; в частности, часто ТЭ-материалы характеризуются объемной запрещенной зоной и топологически защищенными проводящими краевыми (поверхностными) состояниями; чтобы быть топологическим изолятором, материал должен удовлетворять нескольким критериям: а) наличие большого спин-орбитального взаимодействия, б) нечетное количество полос инверсии между зоной проводимости и валентной зоной, в) изменение знака симметрии молекулярных орбиталей. Поскольку тяжелые элементы обнаруживают большой эффект спин-орбитального взаимодействия и низкую λ_{ph}, то топологические изоляторы и ТЭ-материалы должны содержать тяжелые элементы и иметь объемную запрещенную зону. Поэтому многие эталонные ТЭ-материалы, такие как BiSb, Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3, оказались топологическими изоляторами. Краевые состояния топологических изоляторов пространственно защищены от обратного рассеяния и невосприимчивы к дефектам. Обнаружена сильная энергозависимость времени жизни краевых состояний в топологических изоляторах, аномальный коэффициент Зеебека и размерная зависимость значений *ZT*. Высокую добротность показали ТЭМ *n*-типа толщиной в несколько пятислойных атомных тонких пленок Bi_2Te_3, когда система переходит из топологически тривиального режима в топологически нетривиальный. Также экспериментально показано, что чередующаяся стековая структура топологически нетривиальных квантовых спиновых слоев Холла $[(RhBi_4)_3I]^{2+}$ и топологически тривиальных диэлектрических слоев $[Bi_2I_8]^{2-}$ в слабом топологическом изоляторе $Bi_{14}Rh_3I_9$ проявляет минимальное значение фононной теплопроводности λ_{ph}.

Спиновый эффект Зеебека (СЭЗ) концептуально отличается от обычного зарядового эффекта Зеебека (ЗЭЗ): спин-зависимый эффект Зеебека – это спин-поляризованный эффект, а СЭЗ относится к поперечному спиновому напряжению, связанному с неравновесной спиновой перекачкой/инжекцией, вызванной продольной разницей температур и неоднородными колебаниями между электронами проводимости и магнонами. В связи с этим, развивается новая область – спиновая калоритроника, включающая эффект магнонно-электронного увлечения в твердотельных преобразованиях тепловой энергии в электрическую. В этой новой развивающейся области исследований появляется понимание того, что СЭЗ имеет некоторые преимущества перед ЗЭЗ в преобразовании энергии. Во-первых, геометрия потока СЭЗ напоминает эффект Нернста–Эттингсхаузена; градиент температуры и, как следствие, электрическое поле пространственно-развязаны.

8.6.3. Перспективные материалы для ТЭ

Остановимся на других перспективных возможностях и материалах. Механизмы термоэлектричества заложены в свойствах материалов и, следовательно, материалы определяют новые перспективы и поиск. На сегодняшний день вырожденные полупроводники остаются краеугольным камнем высокопроизводительных ТЭ-материалов. Для достижения высокого коэффициента *B* в уравнении (8.31), были

разработаны критерии поиска химических веществ для выявления перспективных ТЭ-материалов:

1) высоко-симметричная кристаллическая структура вызывает высокое вырождение верхней энергетической зоны, что усиливает плотность энергетических состояний носителей на уровне Ферми без существенного ухудшения подвижности носителей заряда;

2) небольшая разница электроотрицательности между составляющими материал химическими элементами приводит к образованию ковалентной химической связи, которая обеспечивает высокую подвижность носителей заряда за счет подавления локализации и оптического фононного рассеяния носителей заряда;

3) сложная элементарная ячейка с тяжелыми атомами и сильным ангармонизмом обеспечивает низкую собственную теплопроводность решетки. Эффект сильного спин-орбитального взаимодействия тяжелых элементов желателен для эффекта Рашбы и топологических состояний.

ТЭ-материалы, приведенные в предыдущих разделах, соответствуют этим критериям. Далее рассмотрим некоторые перспективные ТЭ-материалы, среди которых SnSe и оксиды, не совсем соответствующие принятым критериям.

ТЭ-материал SnSe характеризуется сильным ангармонизмом и низким λ_{ph} – нетипичное сочетание свойств в простом бинарном соединении, не содержащем тяжелых элементов (например, Pb, Bi, Sb или Te). Кроме того, SnSe имеет низкосимметричную кристаллическую решетку; пространственные группы ниже и выше смещения фазового перехода смещения около 800 К – от *Pnma* до *Cmcm*, соответственно. Несмотря на отчетливую кристаллическую структуру, SnSe напоминает PbTe по силе ангармонизма и сегнетоэлектрической неустойчивости. В дополнение к высокой производительности монокристаллаов SnSe *p*-типа, легированных Na, были достигнуты высокие показатели для монокристаллов SnSe *n*-типа, легированных Bi. Безусловно, SnSe является перспективным для будущих ТЭ-приложений. Оксиды считались неподходящими термоэлектрическими материалами, потому что, во-первых, имеют большую разницу электроотрицательностей между составляющими элементами, что ведет к сильной локализации и рассеянию носителей заряда оптическими фононами и, следовательно, низким значениям подвижности μ_e, и, во-вторых, большая энергия связи и небольшая атомная масса кислорода приводят к высокой скорости звука и, следовательно, к высокому значению фононной теплопроводности λ_{ph}. Однако исследования оксидов Na_xCoO_2, ZnO и гомологического ряда Раддлесдена–Поппера $A_{m+1}B_mO_{3m+1}$ стали примерами перспективности оксидов для ТЭ-применений.

Оксидные ТЭ-материалы доступны, имеют возможность настройки составов и термическую стабильность. Высокая рабочая температура (>900 К) обеспечивает высокую эффективность Карно в уравнении (8.29), что компенсирует их умеренные значения *ZT*. Исследование термоэлектрических свойств многих оксидов со сложной структурой соответствует концепции «фононное стекло – электронный кристалл». Сложную кристаллическую структуру оксидов можно рас-

сматривать как состоящую из различных строительных модулей, каждый из которых функционирует как фононное стекло или электронный кристалл. Таким образом, электрический и тепловой транспорт могут быть оптимизированы по отдельности в соответствующем модуле.

Подобно оксидам, соединения полу-Гейслера (*англ.* Half-Heusler, HH) также работают в высокотемпературном режиме. Соединения полу-Гейслера являются вариантом соединений Гейслера (общая формула X_2YZ) и имеют общую формулу XYZ (X – переходный металл, благородный металл или редкоземельный элемент; Y – переходный металл или благородный металл, Y также может быть заменен редкоземельным или щелочноземельным металлом; и Z – элемент основной группы), т.е. содержат вакансии в позиции X. Материалы HH состоят из трех переплетенных гранецентрированных кубических подрешеток.

Многие материалы HH характеризуются узкими запрещенными зонами, что делает их пригодными для термоэлектрических применений, но лишь немногие соединения HH были подробно изучены с позиции их термоэлектрических свойств, очевидно, что в этой области еще много возможностей для разработки перспективных материалов.

Соединения HH содержат элементы с с высокой температурой плавления, такие как Hf (2504 K), Zr (2128 K), Ti (1941 K), Ni (1728) или Co (1768 K), в сочетании с элементами с относительно низкой температурой плавления, такими как Sn (505 K) или Sb (904 K). Поэтому для синтеза соединений HH необходим метод высокотемпературного легирования.

Соединения HH характеризуются механической прочностью и термической стабильностью. Одной из проблем соединений HH является отсутствие баланса между характеристиками n-типа и p-типа, необходимы материалы p-типа с более высокими характеристиками. Легирование таких материалов способствует увеличению фактора добротности, например сильное легирование Hf привело к ZT~1,5 при 1200 K в соединения FeNbSb p-типа с высокими механической прочностью и термической стабильностью. В легированном Ti сплаве $FeV_{0,6}Nb_{0,4}Sb$ p-типа низкая энергия деформации и низколегированное рассеяние использовалось для смягчения эффективных масс, которые в противном случае были бы слишком высокими.

На протяжении десятилетий скуттерудиты, такие как $CoSb_3$, были эталоном для среднетемпературных ТЭ-материалов благодаря своим каркасным структурам для заполнения гостевыми атомами. Предел доли заполнения является основным ограничением характеристик ТЭ-материала.

Например, Cu_2Se имеет открытую структуру и является смешанным электронно-ионным проводником выше ~400 K, а каналы диффузии Cu содержат многомасштабные формы беспорядка, которые создают подобие плохо теплопроводящей фононной жидкости. Электро-миграция ионов Cu^+ под градиентом температуры будет снижать их число, поэтому включение небольшого количества In в решетку Cu_2Se способствует локализации Cu^+ ионов, что приводит к рекордно высокому значению ZT_m ~1,5 в широком температурном диапазоне и к максимальному

значению $ZT \sim 2{,}6$ при 850 К в нанокомпозитах $Cu_2Se–CuInSe_2$. В металлических халькогенидах со слоистой структурой для преодоления полупроводниковой щели и разрыва Ван-дер-Ваальса требуется легирование и интеркаляция, соответственно. Совместный эффект легирования Br, интеркаляции Cu и нановключений привела к $ZT \sim 1{,}1$ при 723 К в $In_4Se_{2,5}$.

Несмотря на умеренные значения ZT, некоторые материалы являются многообещающими в долгосрочной перспективе, поскольку они содержат элементы, демонстрирующие собственные низкие λ_{ph} и возможности оптимизации.

Например, алмазоподобные соединения включают большое количество высших мультикомпонентных соединений, составляющими элементами которых являются тетраэдрически координированные в кубической решетке цинковой обманки или некубической структуре халькопиритов. Они, как правило, имеют низкую собственную λ_{ph} из-за искаженных тетраэдров структуры и хорошие термоэлектрические характеристики при средней температуре.

Еще один пример – тетраэдриты. Например, в тетраэдрите $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ атомы Cu занимают две различные кристаллографические позиции в соотношении 50 на 50.

Кристаллическая структура $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ может рассматриваться как PGEC, образованный, во-первых, полиэдрической полостью, состоящей из групп CuS_3 и SbS_3, которые управляют тепловым переносом, и, во-вторых, каркасом группам CuS_4, который определяет электрический перенос. Совместное легирование $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ элементами Ni и Zn привело к $ZT \sim 1$.

В последние годы особую роль в термоэлектричестве приобретают органические ТЭ-материалы, особенно композиты на основе проводящих полимеров поли-3,4-этилендиокситиофена (PEDOT) и полианилина (PANI), которые постепенно формируют технологии недорогих, гибких, пригодных для печати и растягивающихся ТЭ-модулей.

Подробно с такими материалами и их приложениями можно познакомиться в литературе [230–232, 235–238, 240–247].

Исследование ТЭ-материалов является прикладной областью фундаментальных исследований, объединяющей физику, химию, материаловедение и машиностроение. Высокая производительность материалов базируется на оптимальном сочетании иерархических компромиссов, например, структурного порядка и беспорядка, фазовой стабильности и нестабильности, сходимости и расщепления зон, эффективной массы и подвижности, ковалентности и ионности химических связей. Хотя исследование ТЭ-материалов ориентировано на практическое применение, именно фундаментальная физика, химия и материаловедение фактически продвигают исследования. Новейшие концепции, такие как топологические состояния, эффект Рашбы, спиновый эффект Зеебека, резонансные уровни, резонансная связь и ангармоничность, удерживают область исследования ТЭ-материалов на переднем крае науки.

ГЛАВА 9. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

9.1. Термоинтерфейсные материалы

9.1.1. Термоменеджмент и термостабилизация электронных и энергетических устройств

Быстрая миниатюризация и, как следствие, повышение мощности диссипации энергии, тепловых потоков и температуры, а также излучение электромагнитных волн в плотно упакованных электронных системах должны обеспечиваться одновременным управлением теплом и защитой от электромагнитных помех, что имеет решающее значение для перспективных систем энергетического, электронного и оптоэлектронного оборудования. Развитие информационных технологий невозможно без миниатюризации, повышения плотности числа элементов в единице объема, увеличения скорости передачи сигналов. Но на этом пути встает важнейшая проблема – перегрев компонентов и самих устройств (тепловые потоки в перспективных транзисторах и видеокартах могут достигать значений 200–300 Вт/см^2).

Уменьшение размеров элементов в электронике неизбежно приводит к возрастанию удельной мощности, что определяет возможность продолжения действия закона Мура и предъявляет повышенные требования к тепловому управлению (термоменеджменту) до такой степени, что теплопроводность становится ограничивающим фактором на пути увеличения возможностей технологического роста плотности числа элементов. На рисунке 9.1 представлены тренды возрастания максимального теплового потока и максимальной мощности тепловыделения от электронных блоков с течением времени. Видно, что уже в ближайшие годы максимальная величина теплового потока от электронных блоков может достичь значения 250 Вт/см^2, а мощность тепловыделения – 400 Вт.

Быстрый прогресс в полупроводниковой технологии приводит к более точным производственным процессам и инновационным трехмерным методам укладки чипов, а также внедрению новых полупроводниковых материалов третьего поколения, таких как нитрид галлия (GaN) и карбид кремния (SiC), широко применяемых в базовых станциях 5G, сверхбыстрых зарядных станциях и потребительской электронике. Совершенствование процессов и разработка новых материалов привели к повышению производительности чипов и к значительным проблемам с накоплением тепла. Недостаточное рассеивание тепла может поставить под угрозу надежность и стабильность функционирования электронных устройств, потенциально угрожая их долговечности. Согласно консервативным прогнозам международных маркетинговых агентств, глобальный рынок термоменеджмента к 2026 г. превысит 17,8 млрд долл.

(рынок ТИМ 2026 г. – почти 9,9 млрд долл. (рис. 9.2), по оптимистическим прогнозам, соответственно, – 20,9 млрд долларов (ТИМ – до 11,4 млрд долларов). При этом на долю России приходится всего около 0,03% рынка систем термоменеджмента и ТИМ. Отметим, что начиная с 2014 г. ТИМ среди всех технологических решений термоменеджмента являются узким местом, поэтому выросла необходимость активно развивать новые материалы.

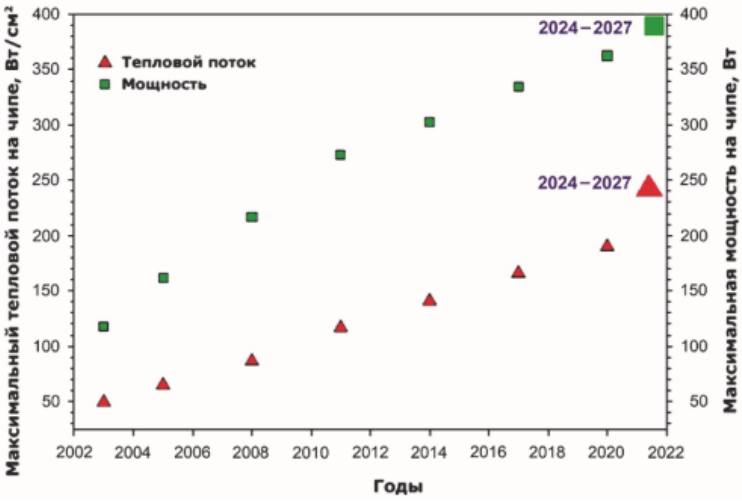


Рис. 9.1. Тенденции роста максимальных тепловых потоков и мощностей тепловыделения в энергетических и электронных блоках

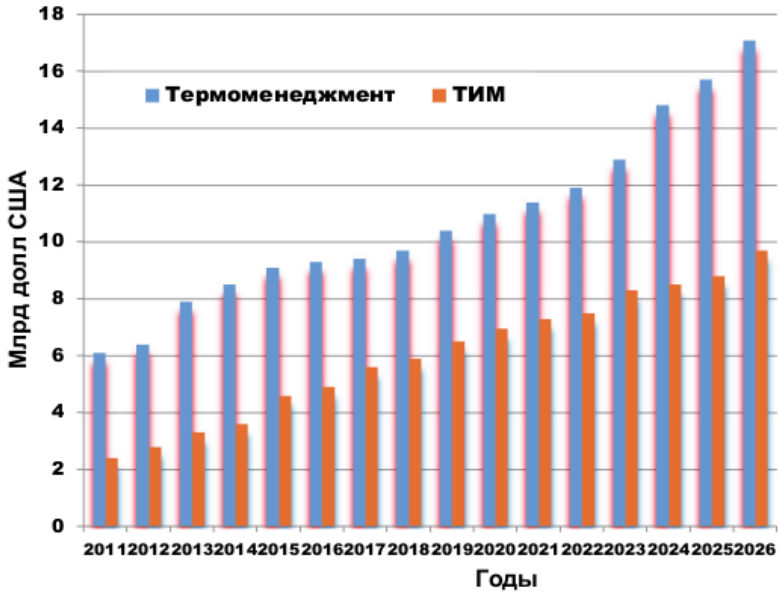


Рис. 9.2. Прогноз развития рынка систем термоменеджмента и ТИМ

Важный аспект управления температурой или тепловыми потоками заключается в повышении теплопроводности на границах между материалами, которые могут стать критическими для теплопроводности и в настоящее время основным ограничением дальнейшего масштабирования производительности.

Тенденции роста максимальных тепловых потоков и мощностей тепловыделения в энергетических и электронных блоках сохраняются, что говорит о необходимости подготовки все новых и новых решений в области термостабилизации энергетических и электронных устройств.

Согласно прогнозам, к 2050–2070 гг. интернет-трафик вырастет до 1000–5000 Тбит/сек (рост в 50–100 раз!). При этом потребление энергии IT-технологиями увеличится до 30–40% от всей мировой вырабатываемой мощности (рис. 9.3) [248, 252, 253, 255].

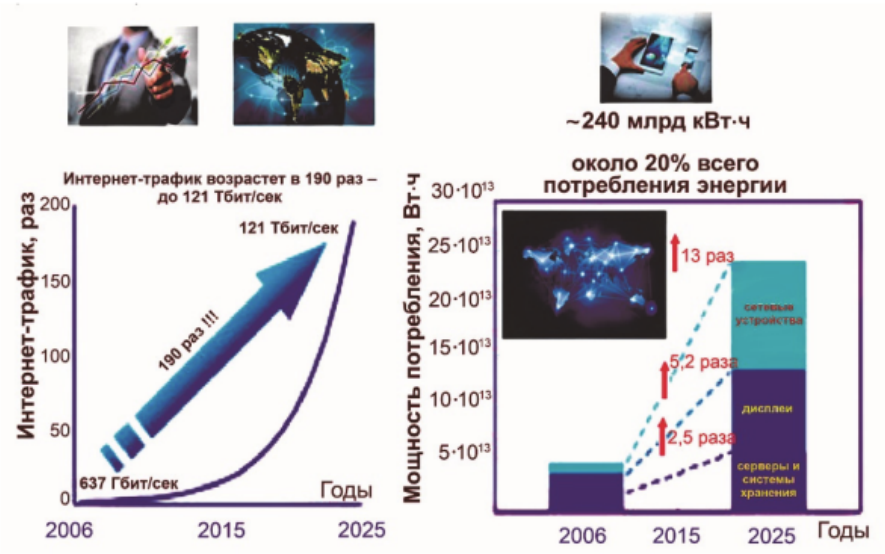


Рис. 9.3. Тренды развития информационных технологий и энергопотребления

Важными в микро- и наноэлектронике остаются так называемые «горячие точки» (*англ.* hot spots) – малые (наноразмерные) области внутри электронных компонентов, которые перегреваются выше определенного порога, приводя к снижению работоспособности устройств, уменьшению ресурса работы и даже к потере работоспособности (рис. 9.4).

Решение разнообразных проблем тепловой стабилизации энергетических и электронных устройств составляет область фундаментальных и прикладных исследований, которая получила название термоменеджмент (рис. 9.5), современное развитие которого обычно разделяют на пассивный и активный термоменеджмент.

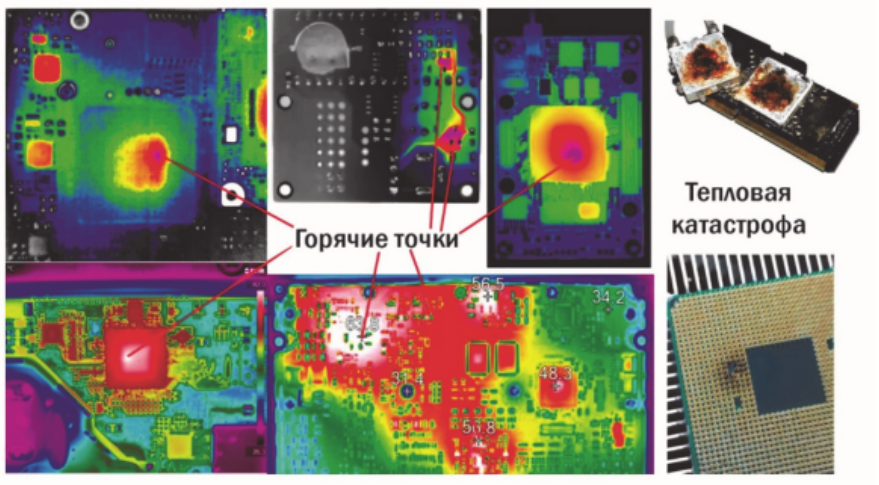


Рис. 9.4. Горячие точки в электронике и оптоэлектронике и «тепловая катастрофа»

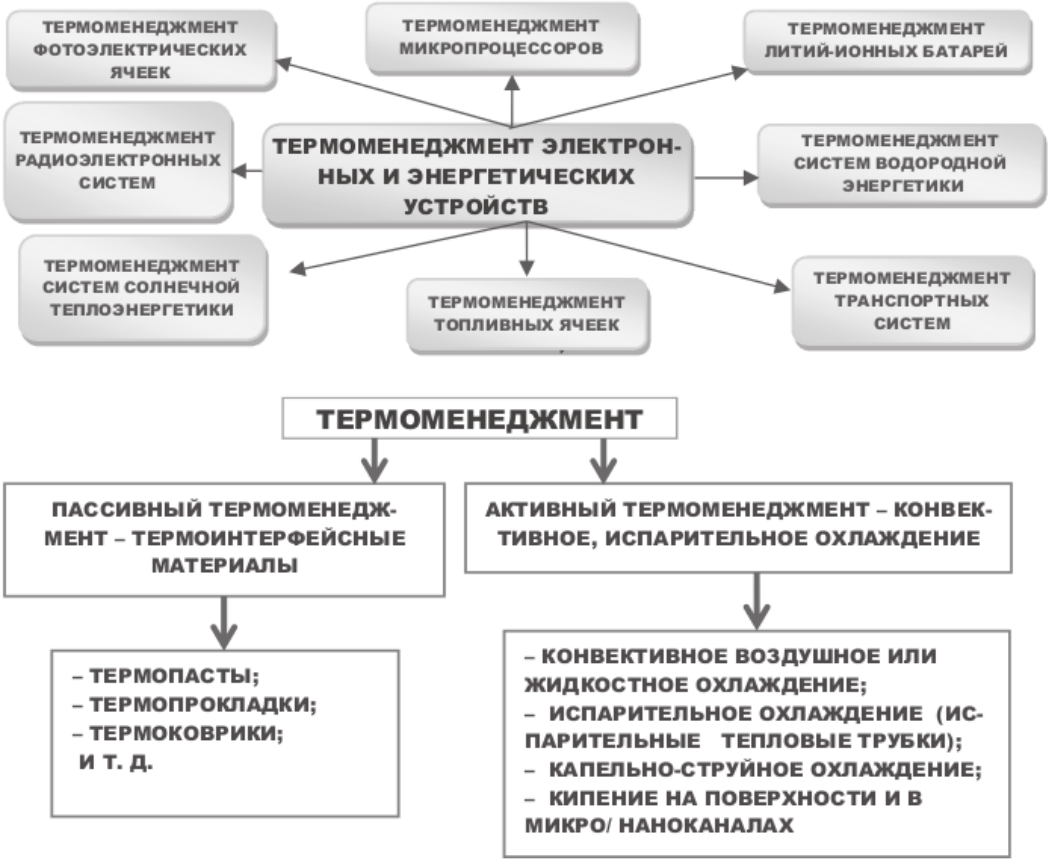
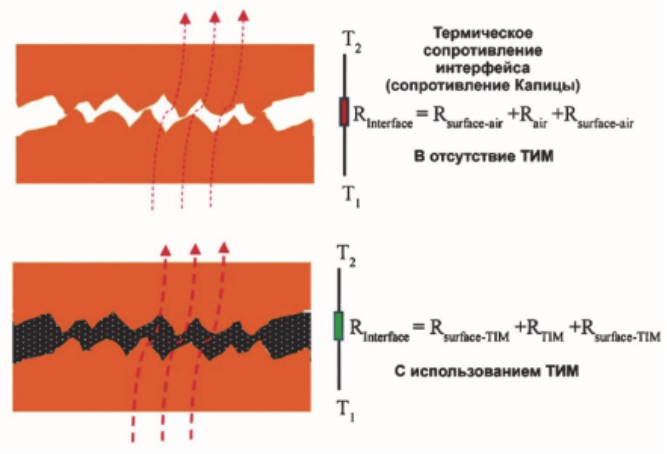


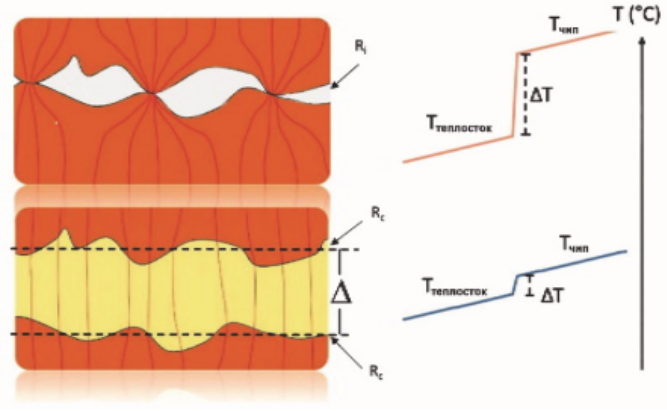
Рис. 9.5. Пассивный и активный термоменеджмент

9.1.2. Термоинтефейсное (граничное) сопротивление и термоинтерфейсные материалы (ТИМ)

Из-за шероховатости и морфологии две твердые поверхности при соединении будут иметь ограниченный фактический контакт друг с другом малой частью видимой площади поверхности. Остальная область контакта (зазора) будет заполнена воздухом, а поскольку теплопроводность воздуха 0,026 Вт/(м·К) на четыре порядка ниже, чем у металлов, теплоотдача через интерфейс по воздуху пренебрежимо мала. В этом случае тепловой поток будет проходить через фактические точечные контакты, что представляет собой серьезное тепловое узкое место («бутылочное горло») даже для подложек с очень низкой шероховатостью; этот процесс показан на рис. 9.6 как перепад температуры на интерфейсе.



а)



б)

Рис. 9.6. Схема термосопротивлений через интерфейс без ТИМ и с ТИМ (*а*), б) на интерфейсе без ТИМ будет очень концентрированный тепловой поток, вызывающий большой перепад температуры, ТИМ заполняет пустоты и уменьшает перепад температуры на интерфейсе

Недостаточное рассеивание тепла может поставить под угрозу надежность и стабильность работы электронных устройств во время их работы. Чтобы преодолеть сопряженный интерфейс между контактирующими поверхностями электронного оборудования (например, между чипами и радиаторами), устранить воздушные зазоры и улучшить передачу тепла между ними, были разработаны термоинтерфейсные материалы.

На рисунке 9.7 представлена зависимость теплового интерфейсного сопротивления для традиционных ТИМ (коммерчески доступных термопаст) от их толщины при 75°С, при этом сопротивление прямо пропорционально толщине слоя ТИМ. Все приведенные термопасты обеспечивают удовлетворительные характеристики (тепловое сопротивление до 13 и 33 мм^2·К/Вт для Δ 25 и 100 мкм, соответственно), но ни одна из них не достигает значения сопротивления ниже 3мм^2·К/Вт (пунктирная линия), при котором термоинтефейсный материал полностью перестает быть узким местом при применении в электронике (например, для чипов транзисторов и/или диодов).

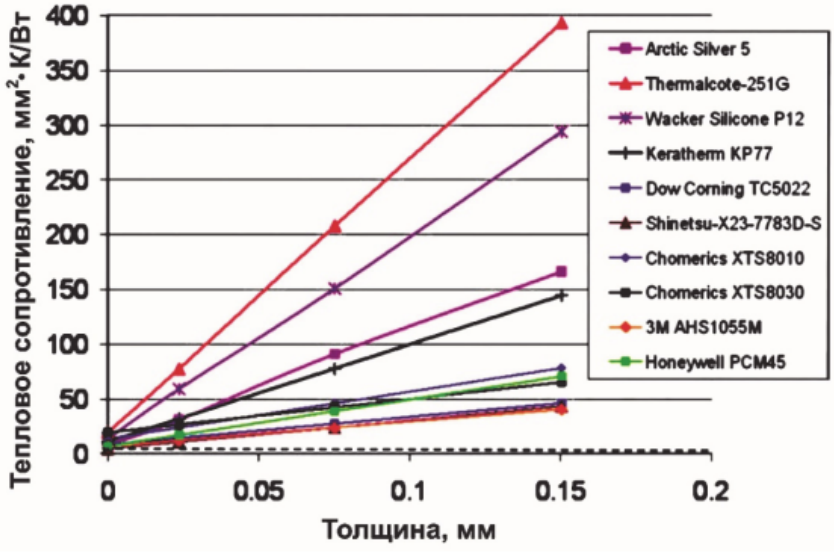


Рис. 9.7. Зависимость теплового интерфейсного сопротивления для традиционных ТИМ от их толщины

Термоинтерфейсный материал помещается между двумя сопрягаемыми поверхностями и заполняет пустоты между ними для увеличения эффективной площади контакта и тепловой проводимости (рис. 9.8).

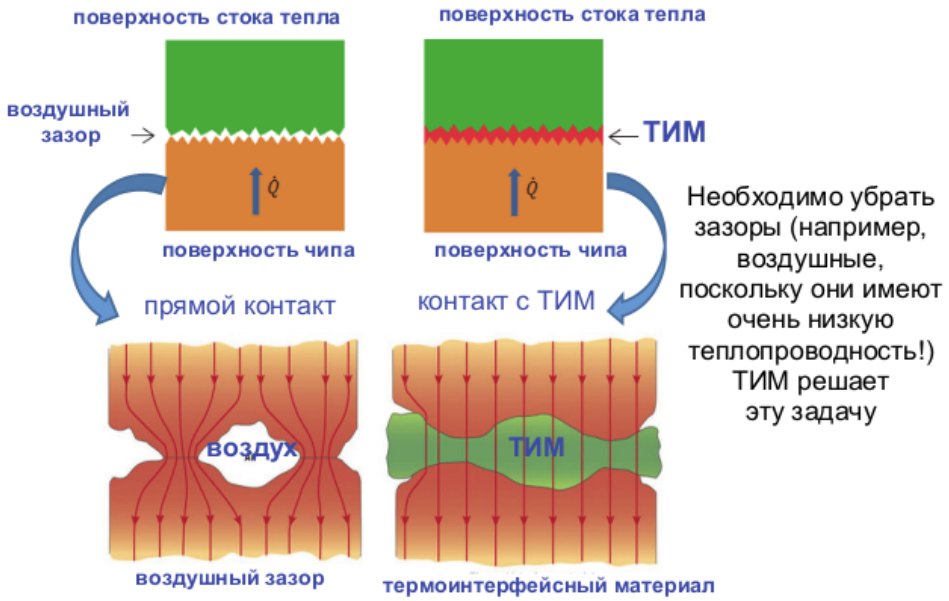


Рис. 9.8. Механизм работы ТИМ

В корпусах электроники ТИМ обычно используется на всех границах/интерфейсах между двумя твердыми материалами. Эти интерфейсы возникают между тепловыделяющим кристаллом и встроенным теплорастекателем, а также между теплорастекателем и радиатором.

Эти два приложения ТИМ, обозначенные как ТИМ1 и ТИМ2, соответственно, показаны на рис. 9.9. Существуют также пакеты с одним ТИМ, соединяющим матрицу непосредственно с радиатором, и пакеты с более чем двумя ТИМ между чипом и радиатором [256, 294, 295].

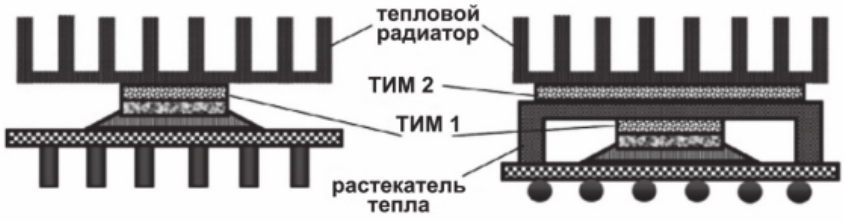


Рис. 9.9. Схемы устройств с одним и двумя ТИМ

Тепловые характеристики ТИМ оцениваются по сопротивлению термоинтерфейса ($R_{\text{ТИМ}}$), которое связано с механизмом переноса тепла (например, электронами или фононами), через интерфейс. $R_{\text{ТИМ}}$ связано с падением температуры (ΔT) на границе раздела в соответствии с законом Фурье как $\Delta T = R_{\text{ТИМ}} \cdot Q$,

где Q – тепловой поток. Минимизация $R_{\text{ТИМ}}$ является главной целью разработки перспективных ТИМ. Тепловое сопротивление интерфейса можно разделить на резистивные компоненты; для ТИМ обычно

$$R_{\text{ТИМ}} = \Delta/\lambda_{\text{ТИМ}} + R_{c1} + R_{c2}\,, \qquad (9.1)$$

где Δ – эффективная толщина зазора в интерфейсе (Δ = толщина линии склеивания, *англ.* bond line thickness, BLT), т.е. толщина слоя ТИМ, $R_{\text{ТИМ}}$ – полное сопротивление термоинтерфейса, R_{c1} и R_{c2} –контактные сопротивления на границе раздела между ТИМ и двумя подложками. В зависимости от вида ТИМ и области применения различные члены уравнения 9.1 (описывающего механизм переноса тепла) будут иметь большее или меньшее влияние на общую производительность, поэтому при выборе или проектировании материалов теплового интерфейса важно определить какие параметры следует оптимизировать для увеличения тепловой проводимости по интерфейсу. ТИМ, как правило, изготавливается из соответствующего требованиям материала, который может заполнить пустоты между двумя поверхностями, тем самым увеличивая эффективную площадь контакта. Существуют пакеты с одним ТИМ, соединяющим матрицу непосредственно с радиатором, и варианты с более чем двумя ТИМ между чипом и радиатором.

При проектировании ТИМ необходимо оптимизировать следующие параметры:

а) R_c – между подложкой и ТИМ присутствует контактное сопротивление (в зависимости от теплового контакта) и определяет, насколько хорошо ТИМ прилегает к поверхности подложки и заполняет пустоты. Кроме того, на R_c влияет податливость (пластичность) ТИМ, а также насколько хорошо он смачивает контактирующие поверхности, поэтому может зависеть от приложенного давления для некоторых типов ТИМ.

Также существует тепловое граничное сопротивление между двумя разнородными материалами, даже если они атомарно гладкие, из-за рассеяния фононов или электронов на границе раздела. Этот эффект получил название теплового сопротивления Капицы;

б) Δ – толщина интерфейса ТИМ является мерой того, насколько разделены две поверхности (насколько велика толщина ТИМ). Поскольку у ТИМ, как правило, значительно меньшая теплопроводность, чем у любого из контактирующих материалов подложки, желательно минимизировать толщину интерфейса. Кроме того, чем ниже эта величина, тем меньше используется термоинтерфейсного материала и, следовательно, ниже стоимость. В идеале ТИМ заполняет только пустоты в исходном интерфейсе. Но на практике очень тонкий интерфейс может привести к образованию пустот из-за неравномерности ТИМ-покрытия, а также к проблемам надежности при термоциклировании из-за несоответствия коэффициентов теплового расширения.

Для ТИМ в жидкой форме толщина интерфейса зависит не только от количества материала, но и от вязкости материала и давления сжатия.

Кроме того, для многокомпонентного ТИМ с включенными твердыми частицами наполнителя размер наполнителей может ввести ограничение на толщину интерфейса. Для ТИМ в виде термопрокладок толщина интерфейса ограничена технологиями обработки и механическими требованиями;

в) теплопроводность ТИМ – $\lambda_{ТИМ}$ – определяет, насколько хорошо материал проводит тепло. Важно, что высокая $\lambda_{ТИМ}$ пропорциональна Δ, т. е. для очень малой толщины зазора контактное сопротивление преобладает над сопротивлением, обусловленным теплопроводностью, но для толстых слоев ТИМ теплопроводность становится критическим параметром.

Идеальный термоинтерфейс должен состоять из материала, сочетающего низкую толщину Δ с высокой теплопроводностью $\lambda_{ТИМ}$ и низким сопротивлением теплового контакта R_c.

9.1.3. Основные направления пассивного термоменеджмента – ТИМ

Современные тренды развития пассивного термоменеджмента связаны с новой архитектурой электронных устройств – переходом от планарных технологий (*англ.* printed circuit board, PCB – технология печатных плат) к технологиям с 2.5D и 3D архитектурами.

Технология использования ТИМ для этих случаев различается. В настоящее время используются два типа ТИМ: ТИМ1, как правило, используется между кремниевой матрицей и растекателем тепла, а ТИМ2 – между растекателем тепла и радиатором (рис. 9.10) [260, 285, 290, 300].

Формально картина тепловых полей около «горячих точек» выглядит, как показано на схеме рис. 9.11.

Согласно анализу современного состояния термоинтерфейсных материалов, можно указать следующие важнейшие проблемы ТИМ [252, 259, 260, 266].

Основные практические характеристики ТИМ:

– высокая теплопроводность (до 8 Вт/м·К);
– низкое тепловое сопротивление (до 0,03 мм^2·К/Вт);
– оптимальное смачивание поверхности и низкое контактное сопротивление;
– адгезионные свойства;
– электрическая проводимость;
– коэффициент термического расширения;
– механические свойства (эластичность, прочность и т.д.);
– дегазация;
– способность заполнять микроскопические пустоты и полости;
– простой монтаж и широкий технологический диапазон;
– длительная стабильность и надежность;
– температурный диапазон использования;
– стоимость.

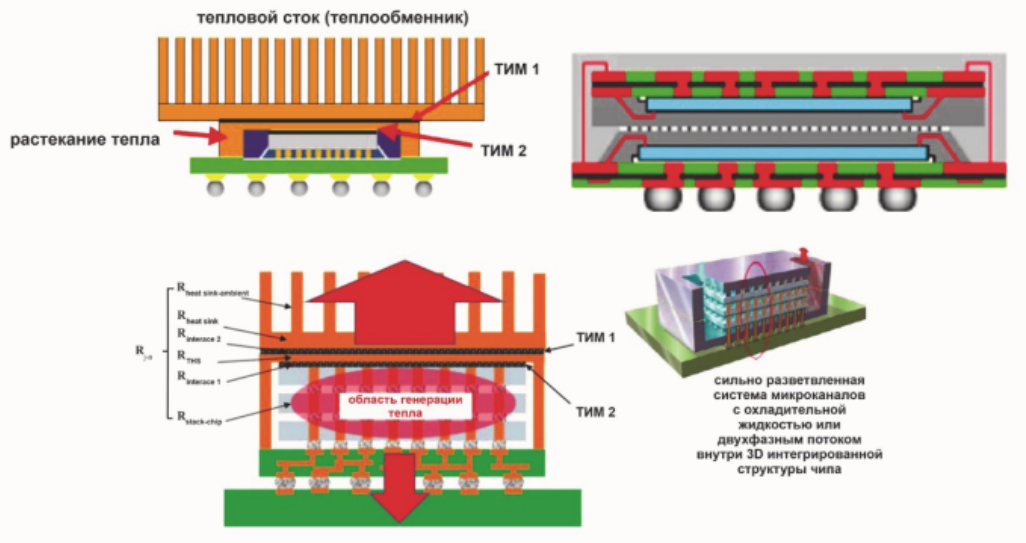


Рис. 9.10. Планарная архитектура (слева) и 3D-архитектура микрочипов (справа)

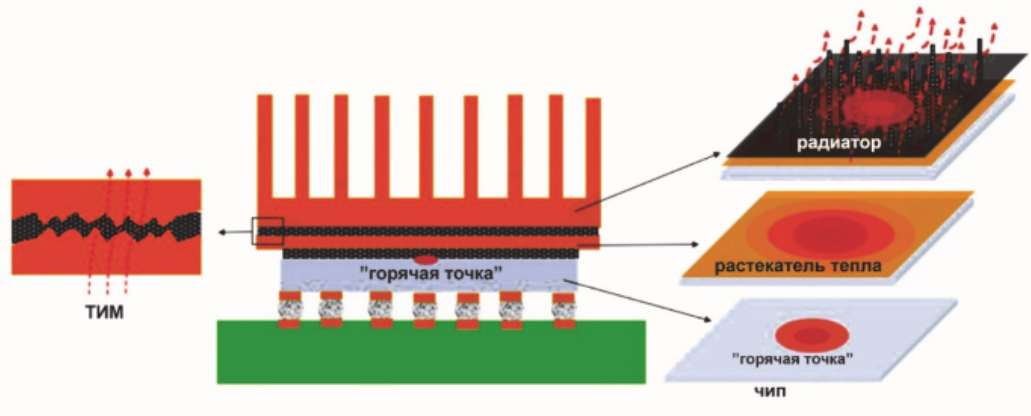


Рис. 9.11. Картина тепловых полей около «горячих точек» (в присутствии ТИМ) чипа высокой мощности

Традиционные и новые материалы для ТИМ представляют значительный класс различных веществ. Ниже приведены некоторые примеры часто использующихся сегодня материалов и их теплопроводность (табл. 9.1).

Основные материалы для термоинтерфейсов:

– полимерные композиты (например, эпоксидные смолы с микрокомпонентами в виде микросфер или микропроволок);

– металлополимерные композиты;

– нанокомпаунды и модифицированные полимерные пасты;

– нанокомпозиты на основе полимеров и нанокомпонентов (фуллерены, наноалмазы, углеродные и неуглеродные нанотрубки, нанопроволоки, графен и графеновые структуры и т.п.);

– низкотемпературная и высокотемпературная керамика печатных плат (LTCC и HTCC PCB), например на основе Al_2O_3, AlN, BN и т.п.);

– гибридные микро- и наноструктуры (полимер-металл, полимер-нанокомпозит, …);

– регулярные наноструктурные термоинтерфейсы («лес» нанопроволок или нанотрубок на поверхности базовых подложек);

– и т.д.

Таблица 9.1

Теплопроводность основных видов включений в ТИМ

Материал	**Теплопроводность, Вт/(м·К)**
Графен	4500–6000
Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ)	3200–3500
Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ)	2800–3000
Малослойный графен (FLG)	1000–2500
Алмаз	2000
Графит	100–600 (в плоскости)
Гексагональный нитрид бора (h-BN)	250–300
Ag	427
Cu	393
Au	315
Al	237
BeO	218
AlN	170–230
Si	139
Al_2O_3	39
SiC	31
ZnO	21
SiO_2	1

9.1.4. Современные коммерческие ТИМ

Современные коммерческие ТИМ можно разделить на несколько категорий, каждая из которых имеет различные свойства и приложения. Краткое описание свойств различных ТИМ приведено в табл. 9.2.

Таблица 9.2

Основные свойства коммерческих ТИМ

Тип	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Δ, мкм	Термическое сопротивление интерфейса, мм²·К/Вт	Возможность удаления	Поглощение нагрузки	Многоразовость	Заменяемость
Термопасты	0,4–4	20–150	10–200	Да	Хорошо	Нет	Средняя
Термопрокладки	0,8–3	200–1000	100–300	Нет	Хорошо	Да	Отличная
Материалы на фазовых переходах	0,7–1,5	20–150	30–70	Да	Хорошо	Нет	Средняя
Термогели	2–5	75–250	40–80	Нет	Средняя	Нет	Средняя
Теплопроводящие клеи	1–2	50–200	15–100	Нет	Средняя	Нет	Низкая
Припои	20–80	25–200	<5	Нет	Плохо	Нет	Низкая

В частности, известны следующие типы ТИМ:

– ***термопасты/термосмазки*** – состоят из суспензии теплопроводящих наполнителей (ZnO, Al_2O_3, BeO, BN, AlN, SiO_2, графита, меди, серебра, алмаза или их сочетания, физический размер частиц влияет на общую толщину зазора) в силиконе, синтетическом масле или ином полимере и исторически давно используются в термоменеджменте. Термопасты хорошо прилегают к подложкам и могут образовывать тонкие эффективные толщины зазора в интерфейсе, что приводит к термосопротивлению термоинтерфейса $R_{ТИМ}$ ~ 8–10 (К·мм²)/Вт для самых эффективных из них. Они имеют низкую стоимость по сравнению с другими ТИМ. Поскольку термопасты находятся в жидкой форме, они обладают эффектами вытекания, высыхания со временем, загрязнения интерфейса.

– ***термопрокладки*** – так же как термопасты, термопрокладки состоят из теплопроводных наполнителей в полимерной матрице (мягкие материалы, такие как силикон, пена, полиимид и т.п.). При этом в случае термопрокладок полимерная матрица сильно сшита, что приводит к твердому состоянию, с которым намного легче обращаться. С другой стороны, это ведет к соответствующим недостаткам толстого зазора в интерфейсе (Δ~200–1000 мкм) и требует высокого давления

для правильного подстраивания под неровности поверхностей. Для соответствия подложкам очень важна мягкость материала прокладки, поскольку высокие доли наполнителя теплопроводящих частиц повышают жесткость композита, т.е. необходим компромисс между мягкостью основы и долей и фракцией наполнителя.

– ***материалы с фазовым переходом (МФП)*** – остаются твердыми при комнатной температуре, но переходят в жидкое состояние при превышении определенных рабочих температур (большинства электронных устройств), более эффективно заполняя зазоры. МФП объединяют лучшие свойства термопаст и термопрокладок. Они, как правило, состоят из матричного материала с температурой плавления между комнатной и рабочей температурой, что позволяет обрабатывать указанные материалы как термопрокладки, а плавление в процессе эксплуатации дает лучшее соответствие подложкам, образуя тонкую толщину зазора Δ, подобную термопастам. Также возможно иметь МФП с температурой плавления выше рабочей температуры, в этом случае ТІМ перекомпоновывается во время обработки и сохраняет твердость в процессе эксплуатации.

– ***гели*** – еще один тип ТИМ, представляющий собой гелевые матрицы, состоящие из силиконового полимера, который слабо сшит, что позволяет им находиться как в жидком, так и в твердом состоянии. Такие гели наносятся и распределяются как жидкости, но впоследствии отверждаются, образуя прочные твердые структуры, что исключает вытекание с сохранением при этом низкого модуля поглощения напряжения.

– ***теплопроводящие клеи*** – действуя как клей и как проводник тепла, теплопроводные клеи (ТПК) образуют химические связи с подложками и устраняют необходимость внешнего давления или крепления. Как и упомянутые выше ТИМ, они состоят из теплопроводного наполнителя в полимерной матрице (обычно в виде эпоксидной смолы). Как и гели, ТПК распределяется в виде жидкости и отвердевает, образуя твердое вещество. ТПК похожи на гели, но более жесткие, и обеспечивают более прочную адгезию между подложками. Также существуют твердые версии ТПК, которые могут работать как двухсторонний скотч.

– ***припои*** – ТИМ-припои оплавляются после нанесения для образования металлических связей между подложками. Припои наносятся либо в виде паяльной пасты, либо в виде преформы-фольги. Поскольку ТИМ-припои состоят из металла, присущая им тепловая проводимость намного больше, чем ТИМ на полимерной основе. Вместе с жидкой формой, которая может заполнять пустоты и смачивать подложки во время оплавления, может быть достигнуто очень низкое тепловое сопротивление интерфейса. Основные проблемы ТИМ-припоев – высокая электропроводность, которая способствует стеканию зарядов и образованию пустот при плавлении, и высокий модуль упругости паяных соединений, что приводит к растрескиванию под напряжением. Также можно отметить высокую стоимость и сложность обработки.

Указанные категории в целом составляют большую часть текущего рынка ТИМ, при этом есть общий стимул для создания ТИМ с лучшими тепловыми характеристиками, надежностью и более низкой ценой. В следующих разделах будут рассмотрены возможности улучшения существующих ТИМ, а также совершенно новые, разделенные на соответствующие категории [252, 259].

Теплофизические проблемы термоинтерфейсных материалов, особенно новых и модифицированных, следующие:

– теплоемкость – недостаточно данных;

– термостабильность в широком диапазоне температур (от комнатных до 350–400°C) – мало данных;

– деградация и «время жизни» под действием электромагнитного излучения, сильных электрических и магнитных полей – мало данных;

– адгезионные свойства в широком диапазоне давлений и температур – недостаточно данных;

– совместимость при различных температурах и давлениях с другими материалами – мало данных;

– граничное термическое сопротивление в контакте с другими материалами – мало данных;

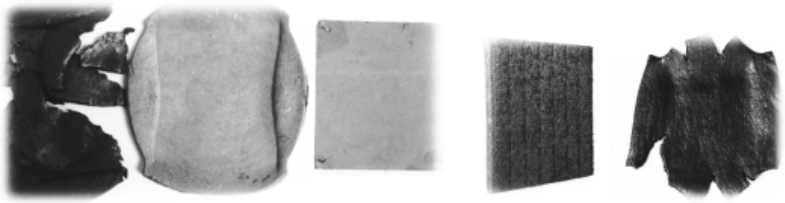
– свойства поверхности, в частности, поверхностная проводимость и диффузия – мало данных;

– ……

На выбор и функционирование ТИМ влияют различные факторы (рис. 9.12). В частности, важнейшим является фактор обеспечения необходимой температуры энергетического или электронного устройства (сегодня его значимость оценивается в 55%). Вторым по важности фактором является вибрация (20%) – ТИМ должны выдерживать достаточно длительные вибрационные нагрузки без механического разрушения (или без разрушения адгезионного соединения). Определенное влияние также оказывают влажность (15%) и пыль (6%).

Рис. 9.12. Влияние различных факторов на функционирование ТИМ

Также для некоторых типов углеродных наноструктур важную роль играют термические деформации, стабильность и разрушение (рис. 9.13). Подобные ТИМ подвергают специальному тестированию, поскольку совместимость их с большинством материалов требует дополнительного анализа. Подробный анализ современных ТИМ проводится ниже.



а) *б*)

Рис. 9.13. Деформационная нестабильность при сжатии наноструктур (*а*) и термодеформационная нестабильность при сжатии и нагреве наноструктур (*б*)

9.1.5. Современные методы активного термоменеджмента – системы термостабилизации и охлаждения

Активный термоменеджмент (рис. 9.5) в основном использует процессы и механизмы, связанные с генерацией и движением жидких сред (газ, жидкость, пар и т.п.). К процессам и системам активного термоменеджмента относят конвективные системы воздушного или жидкостного охлаждения, тепловые трубки (испарительное охлаждение и конденсация в замкнутом объеме), прямое испарительное охлаждение с поверхности и системы распылительного (струйно-капельные системы) охлаждения (подробно с подобными системами и физическими механизмами тепломассообмена в них можно познакомиться в литературе [260, 266, 270, 288, 291, 293]).

9.1.5.1. Сравнительная характеристика активного термоменеджмента

Эффективность активных систем термоменеджмента определяется, прежде всего, величинами коэффициентов теплоотдачи. На рисунке 9.14 приводится сравнение коэффициентов теплоотдачи различных механизмов активного охлаждения. Видно, что для случая вынужденной конвекции наиболее высокий коэффициент теплоотдачи имеют жидкие металлы. Однако использование жидких металлов в системах термостабилизации энергетических и электронных устройств сдерживается высокой сложностью обеспечения их гидродинамики на малых масштабах. Для систем конденсации и кипения лидирующими остаются вода и водяной пар, хотя сегодня активно используются и специальные жидкости, включая органические, спирты и т.п. [260, 290, 298, 300].

Рис. 9.14. Сравнение коэффициентов теплоотдачи для различных компонентов систем охлаждения

9.1.5.2. Распылительное охлаждение

Капельное испарение используется в различных приложениях, включая струйную печать, охлаждение горячих точек в электронике, микрофлюидику на основе капель, картирование ДНК. Характеристики испарения капель зависят от смачиваемости поверхности, гистерезиса контактного угла и шероховатости поверхности. Понимание процессов испарения капель и определение скорости испарения, картины течения в капле, а также изменение угла контакта и радиуса контакта необходимы для разработки эффективных устройств струйно-капельного охлаждения.

Капля жидкости, взвешенная в воздухе, равномерно испаряется со скоростью, пропорциональной ее радиусу, и размер капли непрерывно уменьшается. Характеристики испарения капли, лежащей на подложке, подвержены влиянию смачиваемости, а также шероховатости основания подложки (см. гл. 6).

Значительный интерес в последнее десятилетие вызывает изучение супергидрофобных поверхностей. Супергидрофобность может быть создана тщательным дизайном морфологии поверхности, а также путем химической модификации поверхности с использованием покрытий с низкой энергией связи. Такие свойства, как очень большой угол контакта (>150°), низкое значение гистерезиса контактного угла и малый угол скатывания, делают эти поверхности полезными в таких приложениях как водонепроницаемая одежда и широкий ряд других перспективных направлений, включая их использование в технологии на основе микрофлюидики (устройства «лаборатория на кристалле», микроэлектромеханические системы (MEMS) и микроматрицы-биочипы). В последнее время показано, что испарение на супергидрофобной поверхности может происходить в трех отдельных

режимах (модах): мода ПКЛ, мода ПКУ, а также смешанный режим, в котором изменяется как контактный угол, так и контактный радиус. Кроме того, в настоящее время установлено, что испарение капли зависит от гистерезиса контактного угла поверхности, а не от начального угла смачивания капли, как считалось ранее. Режим испарения помогает определить различные физические параметры капли (высоту, радиус контакта и угол контакта) во время испарения, а также скорость потери массы и общее время испарения. Оценка полного времени испарения полезна в таких приложениях, как биосенсоры и распылительное охлаждение, где необходим точный контроль испарения.

Как уже отмечалось, одним из эффективных способов термостабилизации, доказавшим свои возможности, является распылительное (или струйно-капельное) охлаждение. Этот процесс состоит в генерации потока капель в виде монодисперсного потока или конусного распыла и взаимодействии последнего с энергетическими или электронными блоками (рис. 9.15). Несмотря на то, что на первых этапах развития данного метода, имели место многочисленные трудности, в последние годы он считается надежным методом, который может обеспечить рекордные значения коэффициента теплоотдачи и снимаемые тепловые потоки. Развитию указанного метода посвящены многие исследования как фундаментального, так и технологического характера. Особо следует сказать, что рассматриваемый метод в последние годы получил новое развитие в связи с использованием, в том числе, как новых систем генерации капель охлаждаемой жидкости, так и новых более эффективных материалов для охлаждения.

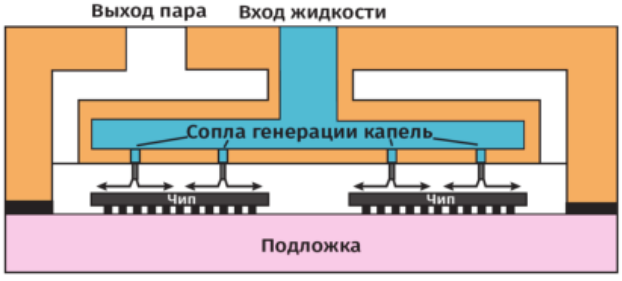


Рис. 9.15. Распылительное охлаждение чипов процессоров

9.1.6. Современные функциональные термоинтерфейсные материалы

9.1.6.1. Теплоперенос в пассивных функциональных термоинтерфейсных наноматериалах

Разработка и создание новых перспективных ТИМ невозможно без понимания главных особенностей свойств подобных материалов. На рисунке 9.16 показана тенденция поведения термического сопротивления указанных материалов от величины загрузки (фактора заполнения) высоко теплопроводящими включениями.

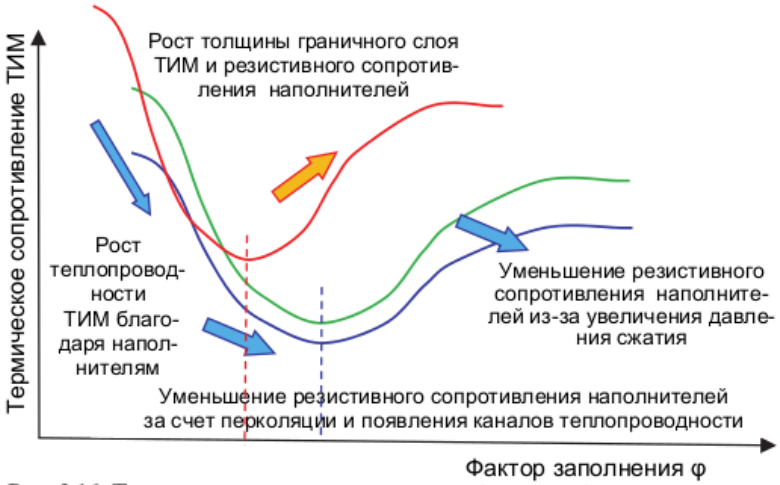


Рис. 9.16. Термическое сопротивление как функция фактора заполнения

Основной особенностью снижения сопротивления и повышения эффективности теплопереноса является рост концентрации наполнителей, который усиливается при возникновении перколяционной сети проводящих частиц, как показано на рис. 9.17. При этом отрицательным фактором является рост толщины граничного слоя ТИМ и резистивного теплосопротивления наполнителей. Последний эффект может быть преодолен увеличением давления сжатия и уменьшением толщины слоя ТИМ.

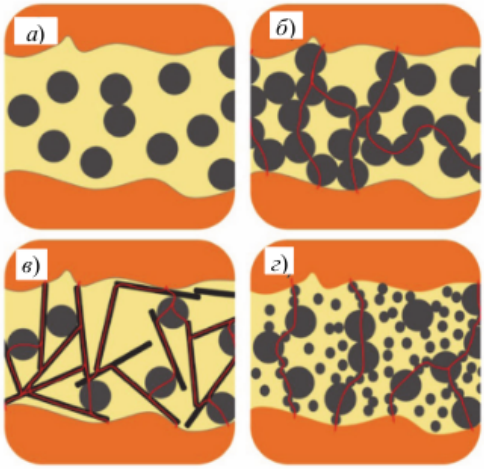


Рис. 9.17. Иллюстрация эффекта перколяции в матрице за счет увеличения концентрации включений, их геометрии и морфологии: *а*) матрица с включениями ниже порога перколяции ($\phi<\phi_*$), *б*) вблизи и выше порога перколяции ($\phi>\phi_*$), *в*) комбинация включений с высоким аспектным соотношением может приводить к перколяции при более низкой концентрации включений, *г*) комбинация включений различных размеров может приводить к перколяции при более низкой общей концентрации включений

Конкуренция отмеченных эффектов является базой для поиска и разработки новых перспективных ТИМ нового поколения.

Анализ различных типов коммерческих термоинтефейсных материалов приведен в разных обзорах (например, [285, 304]), поэтому основное внимание будет уделено новым перспективным решениям.

9.1.6.2. Различные типы перспективных термоинтерфейсных материалов

А. Структурированные углеродные ТИМ

Чрезвычайно высокая теплопроводность чистого углеродного материала делает его очевидным кандидатом для высокоэффективных ТИМ. Один из подходов заключается в использовании углеродных компонентов, таких как алмаз, графит, графен, углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродное волокно из пеков (вязкоупругие материалы, состоящие из ароматических углево-дородов) в качестве наполнителей в полимерной матрице для формирования многокомпонентных паст и эпоксидных смол с более высокой теплопроводностью, чем может быть обеспечено при использовании обычных материалов наполнителей, таких как металлы и керамика, которые имеют значительно меньшую теплопроводность. С появлением новых методов изготовления, в частности производства новых нанокомпонентов и наноматериалов, возникла новая категория структурированных углеродных ТИМ.

Структурированные углеродные ТИМ, которые первыми оказались в центре внимания, были изготовлены из углеродных нанотрубок (УНТ). Интерес по отношению к материалам УНТ-ТИМ связан с высокой собственной теплопроводностью и с их механической совместимостью. Согласно теоретическим представлениям, одностенная нанотрубка (ОУНТ, SWNT) может иметь теплопроводность выше 3,7·104 Вт/(м·К), тогда как многостенные нанотрубки (МУНТ, MWNT) – до 3000 Вт/(м·К) при комнатной температуре. Согласно результатам исследований механических свойств, УНТ имеют низкий поперечный модуль упругости и способны адаптироваться к значительным внешним нагрузкам без каких-либо постоянных атомных изменений. Таким образом, они потенциально могут поглощать напряжения, вызванные несоответствием коэффициента теплового расширения полупроводника и металлов в корпусе электронного устройства. Установлено, что вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ, *англ.* VACNT) идеально подходят для ТИМ, поскольку обеспечивают максимальную тепловую проводимость и механическую податливость.

Важно отметить, что УНТ можно выращивать в массивах с относительно высокой плотностью. Желательны густые «леса» ВОУНТ, поскольку чем больше количество УНТ, связанных термически, тем ниже объемное термическое сопротивление. Другими преимуществами УНТ являются их хорошая химическая стабильность и низкий коэффициент термического расширения. Самые ранние варианты УНТ-ТИМ были изготовлены непосредственно на кремниевых пластинах

[267, 279]. Было продемонстрировано, что УНТ-ТИМ – жизнеспособная технология ТИМ при изготовлении отдельно стоящих лесов УНТ на Si; измерение теплового сопротивления на установке ASTM D5470 ТИМ-тестер показало хорошие результаты. В частности, минимальное термосопротивление ~0,2 $см^2 \cdot К/Вт$ было измерено при нагрузке 0,445 МПа. Это значение подтвердили разные исследователи, хотя отмечалось, что оно близко к значениям типичных коммерчески доступных термопаст и значительно больше, чем для бессвинцовых припоев.

Ограниченное использование УНТ как ТИМ, по сравнению с тем, что можно было бы ожидать, учитывая их исключительно высокую собственную теплопроводность, во многом связано с высоким тепловым контактным сопротивлением между УНТ и подложкой. Таким образом, поскольку отсутствует химическая связь или особое взаимодействие между УНТ и подложкой на атомном или молекулярном уровне, тепловое граничное сопротивление можно сделать предельно малым, хотя другие факторы, включая качество УНТ, сравнительно невысокую объемную плотность и степень запутанности, также следует учитывать, так как все эти факторы могут влиять на объемную теплопроводность. Еще один ключевой практический вопрос, который необходимо решить при рассмотрении структур УНТ в качестве ТИМ заключается в том, что они изготавливаются в особых условиях: высокие температуры (>700°C), длительное время нагрева (>5 мин) и воздействие агрессивных веществ (например H_2, NH_3 и плазма), что сводит на нет возможность роста УНТ непосредственно на поверхностях полупроводниковых электронных устройств. Таким образом, для практической реализации в электронных блоках технология переноса УНТ должна быть доступна при умеренных температурах. При этом хорошая адгезия и низкое контактное сопротивление интерфейса между отдельными УНТ и подложками дают в результате «синтезированный сэндвич», что является ключевым требованием, в том смысле, что возможность переноса и контактное сопротивление необходимо рассматривать в комплексе. Вышеуказанные соображения определяют текущие исследования УНТ-ТИМ, в которых используются современные технологии для производства недорогих, высококачественных и надежных систем переноса тепла. Массивы ориентированных углеродных нанотрубок с низким контактным сопротивлением между УНТ и подложками переноса недавно синтезировали на Cu подложках. Получено термическое граничное сопротивлени 0,277 $см^2 \cdot К/Вт$ для герметизированного эпоксидной смолой УНТ-ТИМ при монтажном давлении 1,1 МПа; с медным уплотнением УНТ-ТИМ эта величина примерно в два раза выше при том же давлении для стандартных сборок ТИМ. В другом варианте были выращены массивы ВОУНТ на тонких графитовых подложках. Измерения показали, что полностью углеродная атомная конфигурация, образованная без катализатора, имеет ковалентную связь на стыке УНТ-графен, что приводит к измеримому сокращению

теплового граничного сопротивления до ~0,06 $см^2$·К/Вт. Важно отметить, что большинство УНТ-ТИМ показали стабильность при термоциклировании и высокотемпературном отжиге, тем самым демонстрируя потенциал для долгосрочной надежности в применении.

Были предложены структурированные углеродные ТИМ с использованием других соединений углерода. 3D графеновые монолиты рассматривались из-за высокой внутренней теплопроводности графена и высокой гибкости при сжатии. Однако в них имеет место повышенное термическое сопротивление из-за высокой пористости. Недавно был изготовлен сверхэластичный графен/аэрогель УНТ гидротермальным методом с последующей сублимационной сушкой. 3D-каркас был построен из графеновых листов, «запутанных» с УНТ, которые связали графеновые листы вместе, чтобы предотвратить их скольжение под сжимающей нагрузкой, что дает структуру сверхэластичных свойств. Образцы графен/УНТ-ТИМ были исследованы с помощью тестера ASTM D5470 TIM и показано эффективное термическое сопротивление в диапазоне 0,136–0,195 $см^2$·К/Вт при умеренном давлении. Показатели теплопереноса были сравнимы с лучшими опубликованными для графен-ТИМ, например, с вертикально выровненными функционализированными многослойным графеном.

Также рассматривался вертикально ориентированный графит, как высокопроизводительный ТИМ. Здесь графитовые нанопластинки были сжаты в гибкие листы и залиты в припой с плоскостью высокой теплопроводности, т.е. в направлении базового теплообмена. Впечатляющие значения ~0,01 $см^2$·К/Вт были зарегистрированы при склеивании при температуре 230°C и монтажном давлении ~0,2 МПа. Были исследованы припаянные графитовые ТИМ, а также изготовлены композитные листы и материалы, такие как графитовые сетки в процессе оплавления и формирования паяльной сетки из бесфлюсовой припойной пудры. Тесты на установке ASTM D5470 показали, что термическое сопротивление находится около ~0,05 $см^2$·К/Вт при давлениях ниже 0,1 МПа. Были изготовлены и исследованы наноструктурированные маты из графеновых нанопластинок, углеродных нанотрубок и нановолокон. Графен был представлен как структура со сравнительно большой площадью поверхности внутри композита для уменьшения фононного рассеяния. Низкое термическое сопротивление ~0,01 $см^2$/кВт было получено при нагрузке 0,56 МПа. Применение припоя и низкая температура плавления сплавов хорошо известны в материалах теплового интерфейса для более требовательных областей применения, которые требуют эффективных материалов теплового интерфейса с высокой теплопроводностью и термическим сопротивлением всего 0,05 $см^2$/кВт. На данный момент лучшее соотношение цены и качества и термическое сопротивление имеют капли жидкой ртути на позолоченной кремниевой

матрице, которая показала сопротивление всего 0,00253 см^2/кВт. Тем не менее ртуть нецелесообразна в качестве ТИМ из-за проблем безопасности.

Большой интерес вызывают жидкие металлы в качестве ТИМ. Сообщалось о низком тепловом сопротивленим (~0,02 см^2/кВт) с эффективной теплопроводность 31 Вт/(м·К) для жидкометаллического сплава, а также о низком тепловом сопротивлении ~ 0,017 см^2/кВт для медной фольги, покрытой сплавом InBiSn толщиной 130 мкм при 68,9 кПа. Изучение термических свойств сплавов 75,5% Ga, 24,5% In и 51% In, 32,5% Bi и 16,5% Sn в соответствии со стандартом ASTM D5470 показало тепловое межфазное сопротивление для чистого InBiSn около 0,005 см^2/кВт.

Благодаря низкой стоимости, простоте применения и приемлемой теплопроводности термопасты/смазки и, в меньшей степени, клеи и эпоксидные смолы стали решением для уменьшения большого термического контактного сопротивления в электронных блоках и устройствах. Имеющиеся последние обзоры позволяют оценить последние достижения в области ТИМ с УНТ и гибридными добавками [279, 280, 298]. Безусловно, эта тема может еще принести много неожиданных положительных результатов при разработке и создании перспективных ТИМ.

Б. Двумерные (2D) слоистые материалы с анизотропной теплопроводностью

Уникальные транспортные свойства двумерных материалов, таких как атомарно-тонкие пленки, сделали их предметом теоретических и экспериментальных исследований для термоменеджмента электроники следующего поколения. Получение и идентификация однослойного графена (*англ.* single layer graphene, SLG) и малослойного графена (*англ.* few-layer graphene, FLG, до 10 слоев) вызвали бум исследований их физических свойств, методов синтеза и обработки, а также оценки их работоспособности в электронных устройствах для термостабилизации. Теплоперенос внутри графена в различных технологически значимых формах также стал областью интенсивных исследований, отчасти из-за высокой теплопроводности в базисной плоскости, которая составляет величину λ~1500–2000 Вт/(м·К) при комнатной температуре. Трехмерный углеродный аллотроп, состоящий из сложенных листов графена, как показали измерения, имеет теплопроводность вблизи комнатной температуры в диапазоне λ~1500–4600 Вт/(м·К). Тем не менее устранение межслоевого рассеяния фононов в подвешенном графене, как обнаружено, приводит к более высокому значению теплопроводности для графена в базовой плоскости, чем для графита, поскольку установлена тенденция увеличения теплопроводности с уменьшением толщины слоя для малослойного графена (толщиной меньше десяти слоев). Несмотря на высокую теплопроводность подвешенных однослойных и многослойных листов графена, имеет место сравнительно низкое значение поперечной теплопроводности (поперек плоскости графена). С другой стороны, для

использования в качестве теплостока в электронных устройствах толщину или количество слоев возможно потребуется увеличить, чтобы получить достаточную тепловую проводимость для эффективного перераспределения тепла. Кроме того, за использование многослойного графена (multi-layer graphene, MLG, больше 10 атомных слоев) в качестве нанонаполнителя для повышения теплопроводности композита говорит тот факт, что объемная доля нанонаполнителя может быть ограничена другими требованиями, такими как механическая податливость и удобство применения в конкретных устройствах. Теория эффективной среды показывает, что желательно увеличить отношение поверхности к объему за счет уменьшения толщины слоя MLG, поскольку теплопроводность не уменьшается с уменьшением толщины. На основании экспериментальных данных получена оценка средней длины свободного пробега фононов в однослойном графене внутри матрицы, которая составляет при комнатной температуре величину Λ_{ph}~ 90–100 нм, что намного меньше, чем Λ_{ph}~ 300–600 нм для подвешенного однослойного графена. Оксидная оболочка или полимерный остаток матрицы значительно подавляют тепловой транспорт, как в однослойном, так и в многослойном графене. Эффекты подложки могут также уменьшать значение теплопроводности для графеновых слоев. Помимо эффектов подложки, рассеяние на узорчатых («сморщенных») краях графеновых нанолент (нанохлопьев) может приводить к дополнительному снижению теплопроводности.

Недавно удалось значительно улучшить значения подвижности электронов в графене на атомарно плоском гексагональном нитриде бора (h-BN) по сравнению с графеном, нанесенным на аморфный оксид. Теплопроводность в базовой плоскости малослойного h-BN, загрязненного остатками полимера, увеличиваются с толщиной слоя, подобно тенденции, выявленной для MLG. Поскольку длина свободного пробега фононов в h-BN несколько меньше, чем у графита в базисной плоскости, теплопроводность 11-слойного загрязненного образца h-BN уже достигает 380 Вт/(м·К) при 300 К. Теплопроводность снижается до значения 250 Вт/(м·К) при уменьшении толщины слоя примерно до 5 слоев. Для сравнения, в поперечной плоскости (параллельной оси c) теплопроводность h-BN составляет ~ 1,5–2,5 Вт/(м·К) при 300 К. Приведенные значения теплопроводности базовой плоскости выше для h-BN на два порядка, чем для слоя аморфного оксида, который в настоящее время используется в технологии «кремний на изоляторе» (англ. silicon on insulator, SOI – использование трёхслойной подложки со структурой кремний-диэлектрик-кремний). Следовательно, если h-BN, который является диэлектриком, использовать для замены, это может значительно улучшить боковое распространение тепла и уменьшить возникновение горячих точек. Более того, атомарно-плоский интерфейс и аналогичные двумерные кристаллические структуры между графеном и h-BN в гетероструктуре потенциально могут приводить к

различному плоскостному и межплоскостному переносу фононов по сравнению с графеном, нанесенным на аморфную подложку.

В последнее время в дополнение к h-BN и графену, которые имеют большую и исчезающе малую ширины запрещенной зоны соответственно, силицен, германан, $MoSe_2$, MoS_2 и другие двумерные слоистые материалы с разными значениями ширины запрещенной зоны вызвали значительный интерес к приложениям для термоменеджмента электронных устройств. Хотя теплопроводность 2D слоистых материалов может быть исключительно высокой, ее значение в поперечной плоскости может быть более чем на порядок ниже. Например, в поперечной плоскости теплопроводность графита ~ 6 Вт/(м·К), более чем в 300 раз ниже, чем 2000 Вт/(м·К) в продольной плоскости для высококачественного графита. Сильно анизотропная теплопроводность связана с анизотропной дисперсией фононов в этих двумерных материалах со слабыми ван-дер-ваальсовыми связями между слоями. В последние годы интерес к двумерным материалам для термоменеджмента значительно вырос.

B. Сети теплопроводящих наноструктур и композиты

Был предпринят ряд усилий по изучению наночастиц, нанопроволок, нанотрубок, нанопластинок и 2D-слоев для улучшения тепловой работоспособности ТИМ, а также полимерных материалов, используемых в качестве неполных заполнителей в стеках 3D-чипов или гибких электронных подложках. По сравнению с вертикальными массивами УНТ или металлическими нанопроволоками, создание полимерных нанокомпозитных материалов для ТИМ путем загрузки матрицы микро-наполнителями и нано-наполнителями с высокой теплопроводностью широко распространены. Такие полимерные нанокомпозиты также могут быть использованы в качестве подложки для гибкой электроники или как подкладочные слои в 3D упаковке. По сути, цель применения этих композитов состоит в том, чтобы значительно повысить эффективную теплопроводность λ_{eff} полученного композитного материала по сравнению с его чистой матрицей λ_m. Для сферических частиц с теплопроводностью λ_p в матрице и пренебрегая межфазным термическим сопротивлением, можно рассчитать λ_{eff} через выражение Максвелла–Гарнетта.

Как отмечалось выше, в настоящее время исследованы различные микро- и нанонаполнители, включая оксид алюминия, диоксид кремния, нитрид бора, нитрид алюминия, карбид кремния, графит, алмаз, графеновые нанопластинки и нанохлопья, углеродные нанотрубки, углеродные волокна и малослойные двумерные материалы. В ряде исследований сообщается о значительном увеличении теплопроводности для композитов при высокой доле наполнителя по сравнению с базовым матричным материалом. Однако учитывая низкую теплопроводность использованных матриц (в основном полимеров), эффективная теплопроводность остается, как правило, менее 10 Вт/(м·К), чаще в диапазоне 0,5–2,0 Вт/(м·К) даже

при большой доле наполнителя. Среди немногих исключений получено значение теплопроводности 32,5 Вт/(м·К) для 78,5 об.% нитрида бора, добавленного в полимер полибензоксазин.

В ряде исследований указывалось, что повышение теплопереноса ограничивается высоким тепловым сопротивлением интерфейсов нанонаполнителей, таких как УНТ, графеновые пластинки и металлические наноструктуры, которые часто образуют ван-дер-ваальсовы «склеенные» сети после увеличения доли наполнителя выше порога перколяции [266, 286].

Другие факторы, уменьшающие теплопроводность, связаны с агломерацией, структурной деформацией, дефектами и взаимодействием с граничным интерфейсом или внешней средой. Одной из проблем для этих материалов, содержащих частицы, является то, что, хотя теплопроводность растет с увеличением содержания наполнителя, реологические свойства композита также изменяются, при этом вязкость резко возрастает при высоких значениях доли наполнителя.

Еще одно перспективное направление заключается в создании трехмерных пористых пенопластов с высокой теплостойкостью, на основе наполнителей из металлов, графита или некоторых диэлектриков, таких как BN или AlN. В принципе твердые материалы из вспененного материала аналогичны сетям микрочастиц/наночастиц (которые ранее обсуждались), но как единая связанная структура без границ раздела частица-частица. Таким образом, в отличие от композитов со случайно распределенными структурами наполнителя, где высокие тепловые сопротивления на ван-дер-ваальсовых границах определяют эффективную теплопроводность композитов, трехмерные пористые матрицы не требует высокой загрузки наполнителя для достижения порога перколяции, и термосопротивления интерфейсов минимизированы в ковалентно-связанные сети. Эти типы 3D-ТИМ матриц также улучшают распространение тепла, особенно если поры пропитаны вторичными компонентами, такими как материалы с фазовым переходом. Измерения эффективной теплопроводности показали, что непропитанные ультратонкие пенографитовые материалы (*англ.* unimpregnated ultra-thin graphite foam materials, UGFM) дают значение 0,27–3,44 Вт/(м·К).

Таким образом, трехмерные пористые материалы, обладающие высокой теплопроводностью, но являющиеся электрическими изоляторами, такие как h-BN пены, вероятно, были бы более желательны, чем металлические или графитовые. Вместе с тем теплопроводность существующих ультратонких пенопластов h-BN и графита не превышает 10 Вт/(м·К), причем материалы имеют большой размер пор ~ 500 мкм. В таблице 9.3 представлены современные данные по исследованиям ТИМ с графеновыми и гибридными графеновыми наполнителями.

Таблица 9.3

ТИМ на основе графеновых и гибридных графеновых наполнителей

Матрица	Наполнитель	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Метод измерения
эпоксидная смола	графен MLG, 20 мас.%	1,5	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 10 мас.%	5,1	LFA
эпоксидная смола	графен FLG, 11,4 об.%/43,6 об.%	1,9/8,0	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 2,7 об.%/44,3 об.%	0,49/11,4	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 55 об.% (3 нм/12 нм)	3,3/8,0	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 10 мас.%	0,67	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 30 мас.%	4,9	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 8 мас.%	1,18	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 10 мас.%	3,35	LFA
эпоксидная смола	графен MLG, 5 мас.%/10 мас.%	2,8/3,9	LFA
эпоксидная смола	Графен MLG, 25 об. %	6,75	ASTM
эпоксидная смола	графен MLG, 24 об. %	12,4	DSC
эпоксидная смола	графен MLG, 10,1 мас.%	4,0	TPS
полиамид	восстановленный графен, 5 мас.%	0,41	LFA
полиамид	восстановленный графен, 8 мас.%	5,1	TPS
полиуретан	восстановленный графен, 1 мас.%	0,8	LFA
коммерческий ТИМ	графен MLG, 2 мас.%/ 4 мас.%/ 6 мас.%	0,7/0,75/0,8	ASTM
коммерческий ТИМ	графен FLG, 2 об.%	14,0	LFA
эпоксидная смола	графен MLG 21,8 об.% + h-BN 21,8 об. %	6,5	LFA
LFA – laser flash analisis, ASTM – American Society for Testing and Materials TPS – transient plane source, DSC – differential scanning calorimetry			

На рисунке 9.18 представлены современные данные по теплопроводности ряда гибридных графеновых материалов при различных объемных долях наполнителей и температурах.

Показано повышение теплопроводности в 23 раза при 10 об.% добавлении графена и многослойного графена в матрицу оптимизированного гибридного нанокомпозита, при этом слабая температурная зависимость выгодна для применения графен-содержащих композитов в качестве ТИМ [259].

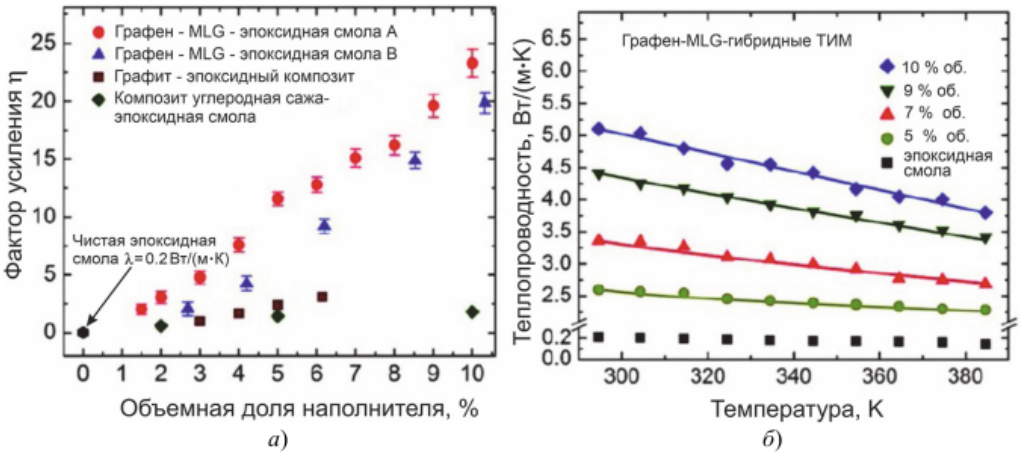


Рис. 9.18. Теплопроводность графеновых композитов:
а) коэффициент повышения теплопроводности в эпоксидных графен-MLG-нанокомпозитах как функция объемной доли наполнителя; *б*) теплопроводность графен-эпоксидных нанокомпозитов при различных объемных долях графена в зависимости от температуры

Г. Органические материалы с улучшенными тепловыми характеристиками

Помимо полимерных нанокомпозитов, состоящих из матрицы и наполнителей, более фундаментальным подходом является улучшение теплопереноса в самих полимерах. Низкая теплопроводность аморфных материалов связана с отсутствием упорядочения на атомном уровне. Таким образом, если стекло или полимер удастся синтезировать в упорядоченной, кристаллической или даже квазикристаллической форме с небольшим количеством дефектов, теплопроводность потенциально может быть значительно увеличена. Например, экструзия, гель-прядение или вытяжка из расплава способствуют выравниванию области кристаллитов внутри полимера со значительным увеличением механических свойств и теплопроводности в определенном направлении. Например, имеются сообщения о создании полиэтиленовых и полибензобисоксазоловых волокон с теплопроводностью до 20 Вт/(м·К) вблизи комнатной температуры. Эти данные показывают возможность использования подобных материалов в качестве ТИМ для прозрачной или гибкой электроники.

Органические материалы также были исследованы для улучшения теплопроводности интерфейсов. Хотя пустоты обычно не присутствуют на границе раздела осаждаемых тонких пленок, такие границы раздела по-прежнему подвержены тепловому сопротивлению интерфейса, которое зависит от прочности связи, межфазного взаимодействия атомов, шероховатости и несоответствия акустических импедансов, которые пропорциональны плотности и фононной групповой

скорости материалов в месте контакта. Были проведены исследования теплопроводности интерфейса при переносе тепла как фононами, так и электронами, а также изучены роль электрон-фононного взаимодействия и влияние структурной анизотропии, теплопереноса через одиночные молекулы, органо-неорганические массивы нанокристаллов и молекулярные монослои. Все эти исследования важны для дальнейшего развития ТИМ в части улучшения свойств базовых матриц в композитах.

Таким образом, завершая обзор современного состояния ТИМ, отметим, что проведенные к настоящему времени исследования теплопроводности 3D кубических кристаллов, 2D слоистых материалов, наноструктурных сетей и композитов, выровненных полимерных волокон и молекулярных слоев доказывают зависимость теплопроводности от многих факторов: свойств и морфологии структуры, размеров и характеристик наполнителей, физического состояния и других. Показано, что для развития термоменеджмента в электронике необходимо выбирать соответствующий потенциал материалов каждого класса. Вместе с тем коммерциализация новых ТИМ – сложная задача, которая требует специальных подходов и решений для каждого электронного устройства или корпуса. Например, включение 3D-структуры металлической пены в функционирующий 3D-стек чипов, который будет хорошо работать для управления температурным режимом, но может вызвать короткое замыкание или нарушение целостности прохождения сигналов. Другие важные соображения жизнеспособности новых ТИМ включают стоимость, масштабируемое производство, повторяемость характеристик, удельное электрическое сопротивление, диэлектрическую проницаемость и коэффициент теплового расширения.

9.2. Метаматериалы

9.2.1. Общие определения

Одним из интереснейших направлений последних лет в физике наноструктур является изучение так называемых метаматериалов. Метаматериалы (*англ.* meta (*греч.* μετα) = beyond – «по ту сторону», «вне») – новый вид материалов, состоящий из микро-, мезо- или наноструктурных элементов, как обычное вещество состоит из атомов и молекул. Метаматериалы представляют собой типичный пример функциональных материалов, направленных на развитие и создание технологий в области электроники, энергетики и информационных технологий, а также для биотехнологических и медицинских приложений. Метаматериалы – это композитные материалы, обладающие уникальными электрофизическими, радиофизическими, оптическими, тепловыми или акустическими свойствами, которые могут повторять явления, имеющие место в природных материалах (метабионика).

Необычные свойства электромагнитных метаматериалов, которым посвящен этот раздел учебника, обусловлены резонансным взаимодействием электромагнитной волны, распространяющейся в среде с заполняющими ее включениями (структурными элементами) специальной формы.

Метаматериалы как композитные материалы состоят из резонансных элементов/ячеек, так называемых мета-атомов (элементарных неатомных, иногда мезоскопических, наноразмерных, а иногда и макроскопических), искусственно внесённых в исходный материал.

На рисунке 9.19 проводится сравнение атомной природы обычных материалов и метаматериалов с искусственно структурированными элементами («атомами») и общая картина различных метаматериалов, которые могут использоваться в разнообразных приложениях. В соответствии с функциональными возможностями, создаваемые в настоящее время метаматериалы можно классифицировать по четырем категориям: электромагнитные метаматериалы (ЭММ), акустические метаматериалы (АММ), тепловые метаматериалы (ТММ) и механические метаматериалы (МММ).

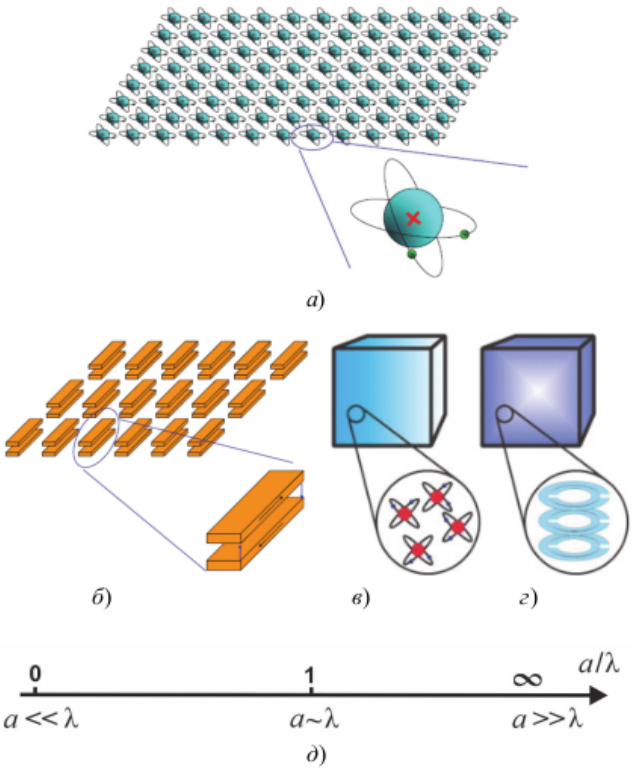


Рис. 9.19. Атомная природа обычных материалов (*а*) и метаматериалы с искусственно структурированными элементами, состоящими из массива спроектированных атомоподобных структур (*б*, *в*, *г*); области с различными отношениями *a*/λ (*д*)

На рисунке 9.20 представлены некоторые элементы структур изготовленных метаматериалов. В большинстве случаев свойства метаматериала определяются не столько свойствами составляющих его элементов, сколько специально создаваемой периодической структурой. Метаматериалы представляют собой искусственно сформированные и особым образом структурированные среды (с периодическим или апериодическим расположением элементов), обладающие электромагнитными или акустическими свойствами, сложно достижимыми технологически и не встречающимися в природе.

Метаматериалы – это созданные человеком композитные структуры, которые позволяют настраивать распространение электромагнитных и акустических волн в средах. Например, метаматериалы перспективны в качестве оптических материалов следующего поколения с электромагнитными откликами, которые невозможно получить от обычных сред. В оптике отрицательный показатель преломления означает, что свет, попадающий в более плотную среду, изгибается в противоположном направлении по отношению к привычному положительному направлению. Еще в 1967 г. В.Г. Веселаго показал, что если такой материал будет разработан, его можно использовать для создания совершенно плоской линзы, которая, тем не менее, будет фокусировать свет, т.е. плоская пластина материала с отрицательным показателем преломления будет фокусировать свет так же, как изогнутые линзы из обычных материалов [251]. Потом было доказано, что такая линза может фокусировать за границами дифракционного предела; в отличие от линз с положительным показателем преломления, высокочастотные характеристики не теряются из-за затухающих волн [283, 292].

Прохождение света через метаматериал с «левосторонним» коэффициентом преломления показано на рис. 9.21 (прохождение света через границу сред, у которых оба показателя преломления положительны или один из них – отрицательный). Такого рода электромагнитные параметры метаматериала могут быть получены путем проектирования металлических, полупроводниковых и диэлектрических структур в субволновом масштабе, которые осуществляют взаимодействие между падающим светом и метаматериалом.

Рассмотрим различные отношения размеров структурных элементов к величине длины волны электромагнитных волн (рис. 9.19, *д*). Пусть a – характерное расстояние между структурными элементами вещества.

В области $a << \lambda$ имеет место приближение эффективной среды, где можно ввести понятия макроскопических переменных (уравнения Максвелла, ε, μ, n,…) – оптические кристаллы, метаматериалы и т. п. В области $a \sim \lambda$ доминируют размеры структуры, свойства связаны с явлениями интерференции и дифракции (фотонные кристаллы, фазированные решетки, рентгеновская дифракционная оптика и т.д.), при $a >> \lambda$ наблюдается приближение геометрической оптики (лучи) (линзы, геометрические тени и т.д.).

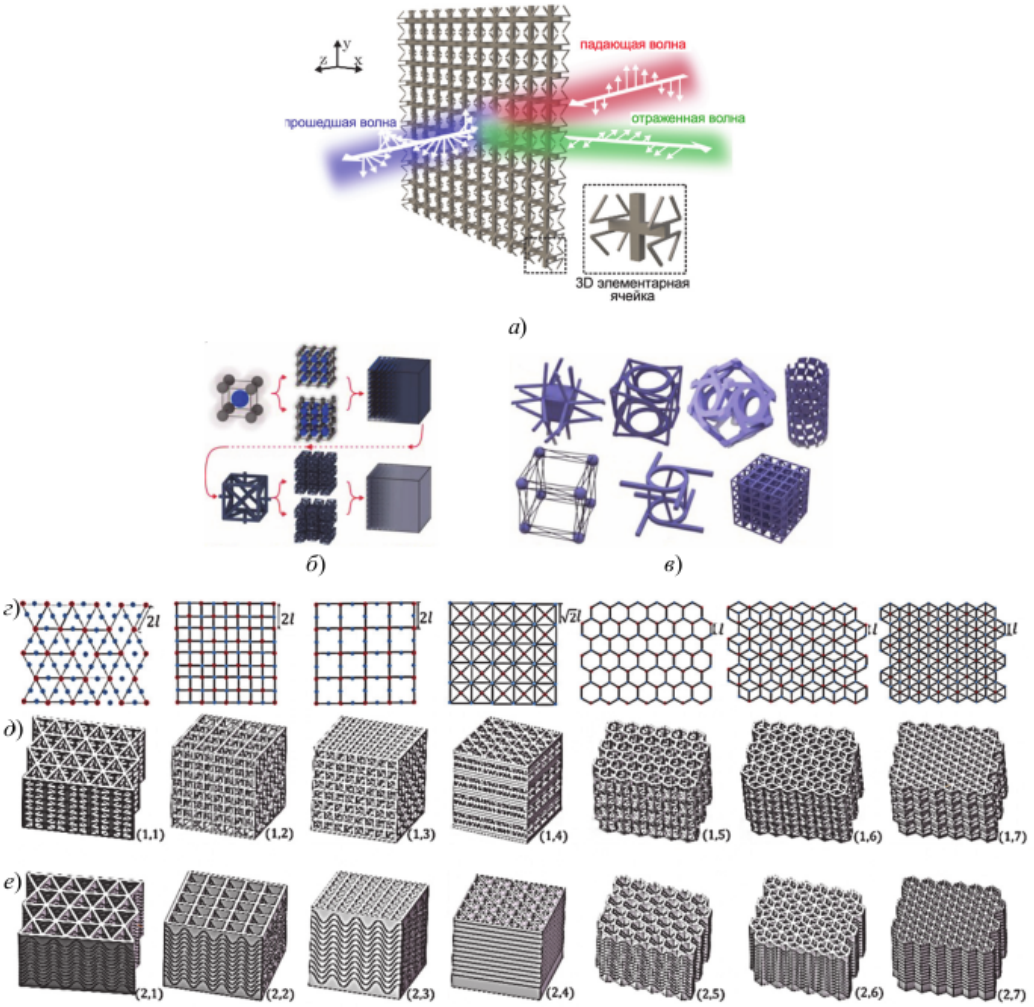


Рис. 9.20. Функциональные элементы метаматериалов искусственного происхождения: *а*) концепция трехмерного метаматериала, управляющего потоком света (структуры, которые реагируют на входящее излучение активно, а не пассивно, создавая своего рода колебания или поле, которые изменяют распространение света через них); *б*) схема формирования 3D-материала (атомы–элементарные ячейки–кристаллическая структура–специально спроектированные элементарные ячейки-метаматериал с отрицательными эффективными свойствами); *в*) мотивы 3D периодических хиральных механических метаматериалов (элементарные ячейки кубической и некубической кристаллической симметрии как основа метаматериалов, одноосная решетка, состоящая из чередования хиральных и ахиральных единиц, позволяющая достигать больших характерных масштабов длины); *г*) мультистабильные/самовосстанавливающиеся защелкивающиеся механические метаматериалы с 3D-конфигурациями, разработанными с помощью топологического анализа – семь видов конфигураций первого порядка из направления внешней плоскости 3D-иерархических структур; *д*) семь видов 3D-иерархических структур с 2D противоположными U-образными защелкивающимися сегментами в качестве конфигурации второго порядка; *е*) семь видов 3D-иерархических структур с 2D параллельными U-образными защелкивающимися сегментами в качестве конфигурации второго порядка

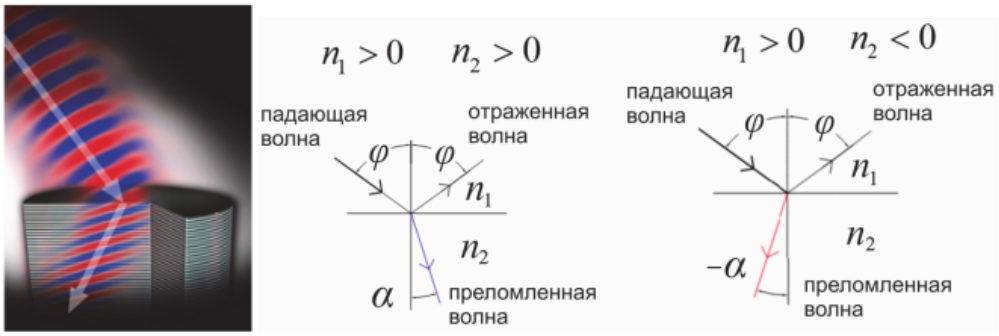


Рис. 9.21. Прохождение света через метаматериал с «левосторонним» коэффициентом преломления

В природных (натуральных) кристаллах межатомное расстояние a меньше длины световой волны ($a << \lambda$), гомогенную среду можно описать уравнениями Максвелла, параметрами ε, μ, n,…, показатель преломления (индекс рефракции) $n > 1$, можно считать, что $\mu = 1$. В фотонных кристаллах межатомное расстояние порядка длины волны $a \sim \lambda$, они могут быть как природными, так и искусственными, основаны на управлении явлениями дифракции в периодических структурах; в большинстве случаев их трудно описать эффективными параметрами ε, μ, n,…; они похожи, но не являются метаматериалами.

Электромагнитные гармонические волны в линейной, изотропной и однородной среде подчиняются уравнениям Максвелла

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t - i\vec{k}\vec{r}), \quad \vec{H}(\vec{r},t) = \vec{H}_0 \exp(-i\omega t - i\vec{k}\vec{r})) \tag{9.2}$$

$$\vec{k} \times \vec{E} = i\omega\mu_0\mu\vec{H}, \quad \vec{k} \times \vec{H} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon\vec{E}. \tag{9.3}$$

Откуда можно получить уравнение Гельмгольца, имеющего решение в виде плоских волн $\vec{E}(\vec{r},\omega) = \vec{E}(\omega)\exp(i\vec{k}\vec{r})$

$$\nabla^2\vec{E}(\vec{r},\omega) + k^2\vec{E}(\vec{r},\omega) = 0. \tag{9.4}$$

где $\left|\vec{k}\right|^2 = k^2 = (\omega^2 / c^2)\varepsilon(\omega)\mu(\omega)$. Видно, что если знаки ε или μ одинаковы, то имеют место распространяющиеся (незатухающие) моды. Если же у одной из этих величин знак отрицательный, то волновой вектор становится мнимым, что отвечает не распространяющимся (затухающим) модам. Таким образом, в общем случае возможны ситуации, показанные в табл. 9.4. Для плоских волн получим соотношение $k = (\omega/c)n = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon\mu}$, где $n = \sqrt{\varepsilon\mu} = \mathrm{Re}\, n + i\,\mathrm{Im}\, n -$ комплексный показатель преломления. Если записать в комплексной форме величины ε и μ, то получим, что $(\mathrm{Re}\, n + i\,\mathrm{Im}\, n)^2 = (\mathrm{Re}\,\varepsilon + i\,\mathrm{Im}\,\varepsilon)(\mathrm{Re}\,\mu + i\,\mathrm{Im}\,\mu)$. Для линейно поляризованных волн в направлении z можно записать

$$E(z) = E\ \left[i(\omega / c)nz\right],\ H(z) = H\ \left[i(\omega / c)nz\right] = (n / Z\ \ \mathrm{Re}\,\mu)E\ \left[i(\omega / c)nz\right. . \tag{9.5}$$

Отсюда усредненный по времени вектор Пойнтинга есть

$$S_z = (1/2)\,\mathrm{Re}\left[\vec{\mathrm{E}} \times \vec{\mathrm{H}}^*\right] = \mathrm{Re}(n / \mathrm{Re}\,\mu)(|E_0|^2 / 2Z_0)\exp\left[-2(\omega / c)\,\mathrm{Im}\,n \cdot z\right]. \qquad (9.6)$$

Известно, что преломление на границе раздела сред описывается величиной n – показателем преломления, который выражается через диэлектрическую и магнитную проницаемости: $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$, где обычно $\varepsilon > 0$ и $\mu > 0$. Поскольку дисперсионное соотношение имеет вид $k^2 = (\omega^2 / c^2)\varepsilon\mu = (\omega^2 / c^2)n^2 \Rightarrow k = \pm(\omega / c)n$, то в случае положительности ε и μ, нужно выбирать положительный знак, т.е. $k = (\omega/c)n$. В общем случае $n = \pm\sqrt{\varepsilon\mu}$, так что помимо обычных материалов с $n > 0$ допустимы и материалы с $n < 0$.

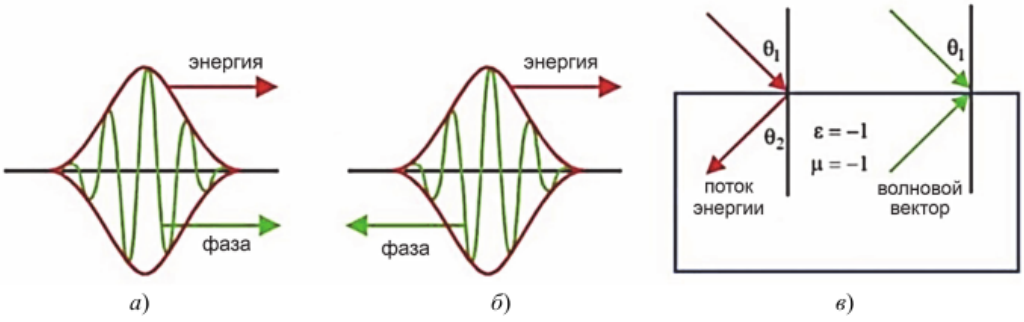


Рис. 9.22. Связь распространения энергии (вектора Пойтинга) и распространения фазы волнового пакета в обычных материалах (а) и в метаматериалах (б), что ведет к особенностям преломления на границе (в)

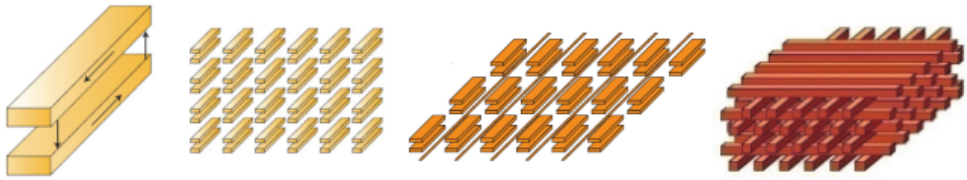
Таблица 9.4

Классификация материалов и виды волн в них

$\varepsilon < 0$, $\mu > 0$ Металлы Нераспространяющиеся волны	$\varepsilon > 0$, $\mu > 0$ Диэлектрики Распространяющиеся волны
$\varepsilon < 0$, $\mu < 0$ Материалы с отрицательным коэффициентом преломления Распространяющиеся волны	$\varepsilon > 0$, $\mu < 0$ Магнитные материалы Нераспространяющиеся волны

Если же по каким-либо причинам имеет место соотношение $k = -(\omega/c)n$, то групповая скорость $v_g = \mathrm{d}\omega / \mathrm{d}k = c\left[(n + \omega(\mathrm{d}n / \mathrm{d}\omega)\right]^{-1} < 0$. В этой ситуации направления векторов Пойнтинга и вектора $\vec{k}$ противоположны, т.е. фаза ЭМ поля

распространяется в противоположном направлении к вектору Пойнтинга (рис. 9.22). Классификация материалов и виды волн в них показаны в табл. 9.4.

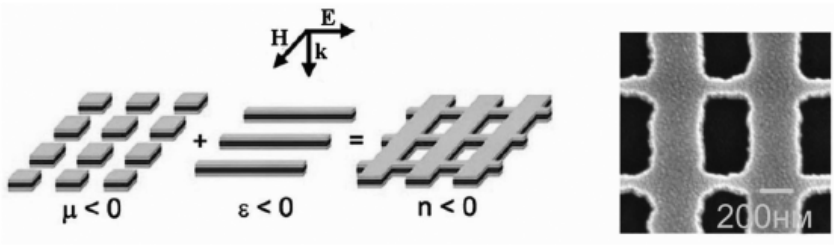


а) *б*) *в*)

Рис. 9.23. Метаматериалы при оптических частотах:
структурные элементы в виде пар золотых наностержней (*а*), в виде дополнительных нанопроволок (*б*) и в форме штабелей нанопроволок квадратного сечения (*в*)

В таких структурах отрицательные значения величин ε и μ связаны с электронным резонансом (вдоль стрелок), что ведет к отрицательному значению показателя преломления n (рис. 9.23). Структуры с дополнительными нанопроволоками приобретают новые характеристики, обеспечивая управление ЭМ полем внутри метаматериала. К аналогичному эффекту приводит и использование структур в виде «штабеля» наностержней.

Другая ситуация показанана рис. 9.24: здесь объединение двух наноструктур (одной с отрицательным значением $\varepsilon < 0$ и другой с отрицательным значением $\mu < 0$) приводит в мета-структуре типа «сетки» к значению $n < 0$.



а) *б*)

Рис. 9.24. Комплексная наноструктура с $\varepsilon < 0$ и $\mu < 0$, в которой $n < 0$:
а) схема, *б*) фотография такой структуры

Исследование зависимости диэлектрической, магнитной проницаемостей и показателя преломления от длины волны для структуры типа «сетка» показывает заметное изменение этих величин от характера структурирования (рис. 9.25; сплошные кривые отвечают метаматериалу, а штриховые – отдельным его элементам до «сборки»).

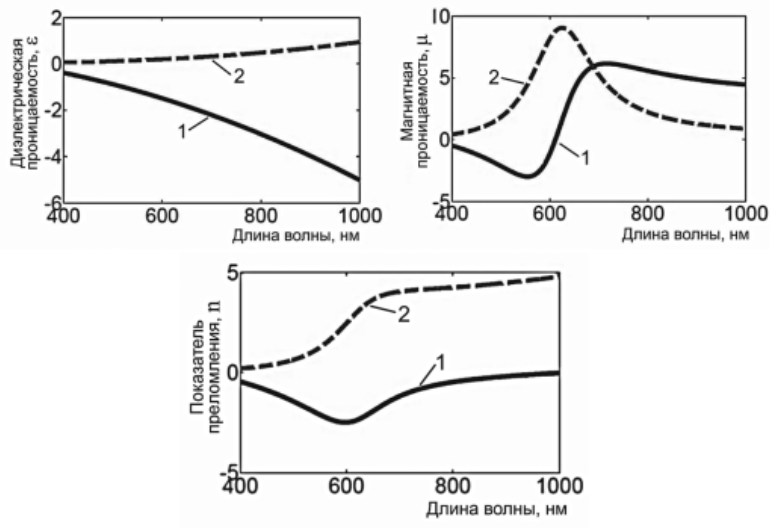
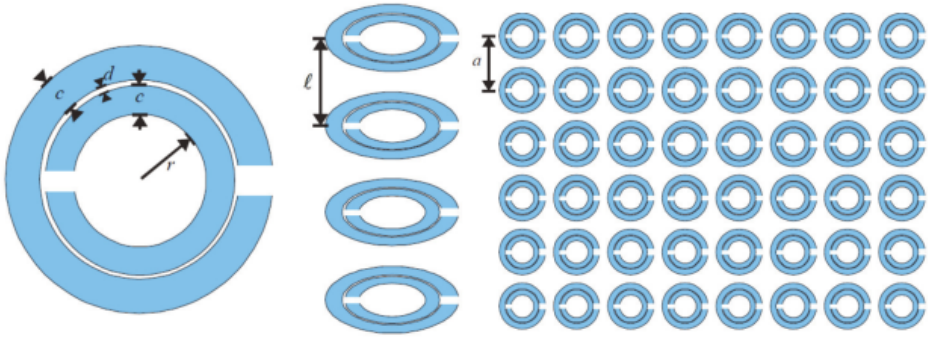


Рис. 9.25. Зависимости диэлектрической, магнитной проницаемостей и показателя преломления от длины волны для структуры типа «сетка»:
1 – метаматериалы; 2 – компоненты метаматериалов

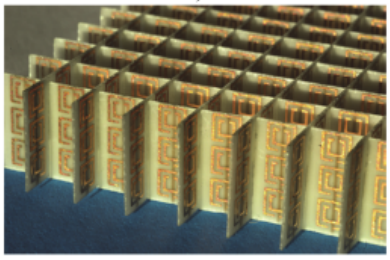
Наибольший интерес сегодня представляют различные резонансные структуры, в основе которых лежит попытка комбинирования сред с отрицательными и положительными диэлектрическими и магнитными постоянными, а также размерами структуры. На рисунке 9.26 представлена резонансная структура одного из таких магнитных метаматериалов: два концентрических медных круга с разрезами в верхней части одного и в нижней части другого составляют активный элемент структуры; по мере распространения излучения (в данном случае в диапазоне микроволн) энергия подхватывается электронами в металле, которые циркулируют и вызывают ток. В то же время зазор в круге создает емкость, производящую резонирующее поле, которое влияет на распространение микроволн. В результате материал приобретает отрицательную магнитную проницаемость и электрическую проницаемость, а значит, и отрицательный показатель преломления.

Регулярная структура брэгговской дифракции на фотонных кристаллах, а также пример природного проявления метаматериалов приведены на рис. 9.27 (многие бабочки обязаны своей раскраске дифракции на трехмерных микроструктурах внутри крыльев, ярко переливающаяся окраска крыльев бабочек объясняется «смешением» эффектов дифракции и интерференции света на многослойных субмикронных структурах, из которых состоят крылья).

Таким образом, приведенные примеры фотонных кристаллов и метаматериалов показывают, что в настоящее время сформировалась новая область исследований и разработок на базе элементарных наноструктур, которая позволяет создавать управляемые оптические материалы с заданной функциональностью.

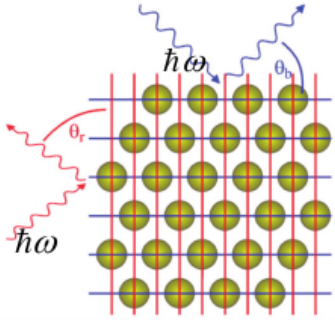


а)



б)

Рис. 9.26. Резонансная структура метаматериала:
а) схема концентрических резонаторов с разделенными кольцами,
б) фотография конструкции в сборе (метаматериал с отрицательным показателем преломления на микроволновых частотах)



а)

б)

Рис. 9.27. Регулярная структура с брэгговской дифракцией:
а) рентгеновская дифракция на кристаллах; *б*) пример метаматериала в живых организмах

На рисунке 9.28 представлены классы метаматериалов и некоторые элементы изготовленных метаматериалов, характеристики которых определяются искусственно сконструированной периодической структурой.

Они представляют собой искусственно сформированные и особым образом структурированные среды, обладающие электромагнитными или акустическими свойствами, сложно достижимыми технологически, либо не встречающимися в

природе. Под такими свойствами следует понимать особые значения физических параметров среды, например, отрицательные по величине значения как диэлектрической ε, так и магнитной μ проницаемостей, пространственную структуризацию (локализацию) распределения величин этих параметров (в частности, периодическое изменение коэффициента преломления, как у фотонных кристаллов), наличие возможности управления параметрами среды в результате внешних воздействий (метаматериалы с электрически управляемой диэлектрической и магнитной проницаемостями) и т.д.

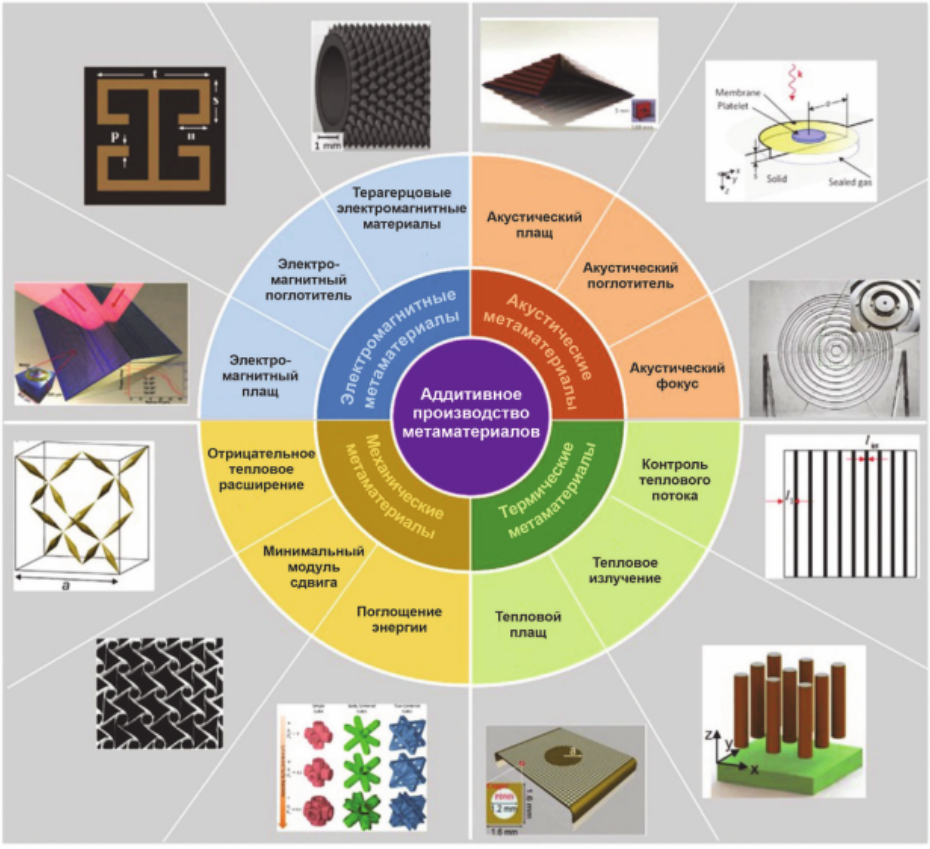


Рис. 9.28. Общая картина функциональности разнообразных метаматериалов

Рационально разработанные искусственные материалы (метаматериалы) позволяют адаптировать эффективные свойства материалов за пределы («мета») свойств их отдельных ингредиентов. Это утверждение особенно верно для хиральных метаматериалов, поскольку для раскрытия определенных степеней свободы обязательно требуется нарушенная центросимметрия. В то время как область хиральных электромагнитных/оптических метаматериалов стала достаточно зрелой, область упругих/механических метаматериалов только зарождается и широко исследуется.

9.2.2. Свойства метаматериалов

Макроскопический кристалл, например такой как кремний, представляет собой сложную квантово-механическую систему многих тел, состоящую примерно из 10^{24} протонов и электронов. Описывая кремний через эффективные параметры материала, относящиеся к упрощенному фиктивному континууму, например, через его электропроводность, магнитную проницаемость или модуль Юнга, можно уменьшить эту сложность. Таким образом, появляется возможность разрабатывать современные устройства и системы, такие как транзисторы и компьютерные чипы. Точно так же было бы невозможно проектировать оптические схемы или сложные механические системы, рассматривая материал на уровне атомных элементарных ячеек. Метаматериалы можно рассматривать как искусственные кристаллы, основанные на рационально спроектированных элементарных ячейках. Каждая элементарная ячейка состоит из большого числа атомов. Размеры элементарных ячеек варьируются от субмикрометрового до сантиметрового масштаба.

В настоящее время метаматериалы – это обширная область исследований, разработок и технологий, поэтому в настоящем учебнике будет уделено внимание только одному, но чрезвычайно современному и важному направлению использования метаматериалов – информационным технологиям (микроэлектронике, оптоэлектронике, сенсорам, радиопередающим и принимающим устройствам) как элементам обязательного оборудования в энергетических системах.

С помощью технологий аддитивного производства в последнее время изготавливают различные решетчатые метаматериалы (ячеистые материалы с периодическим расположением элементарных ячеек в двух или трех измерениях) с необычными свойствами, при этом разрабатываются новые рациональные конструкции решетчатых метаматериалов (программируемые и многофункциональные). Перспективные направления исследований и конструирования решетчатых метаматериалов: 1) разработка архитектур решетчатых метаматериалов с экстремальными и необычными свойствами, нетипичными для объемных материалов, 2) проектирование решетчатых метаматериалов с программируемыми механическими свойствами, которые по-разному реагируют в различных средах, путях нагрузки или элементах управления, 3) использование многофункциональных решетчатых метаматериалов, включая настраиваемые термические, механические, оптические, пьезоэлектрические и свойства материала с отрицательным показателем преломления. Эти новые направления предвещают переход решетчатых метаматериалов от стадии традиционных к интеллектуальным, адаптивным и универсальным материалам, которые обеспечивают решения реалистичных задач в транспортных системах, носимых устройствах, робототехнике и продолжают раздвигать границы возможностей архитектурных метаматериалов.

Методология проектирования функциональных решетчатых материалов, вдохновленная природой, материаловедением и инженерией, представлена на рис. 9.29.

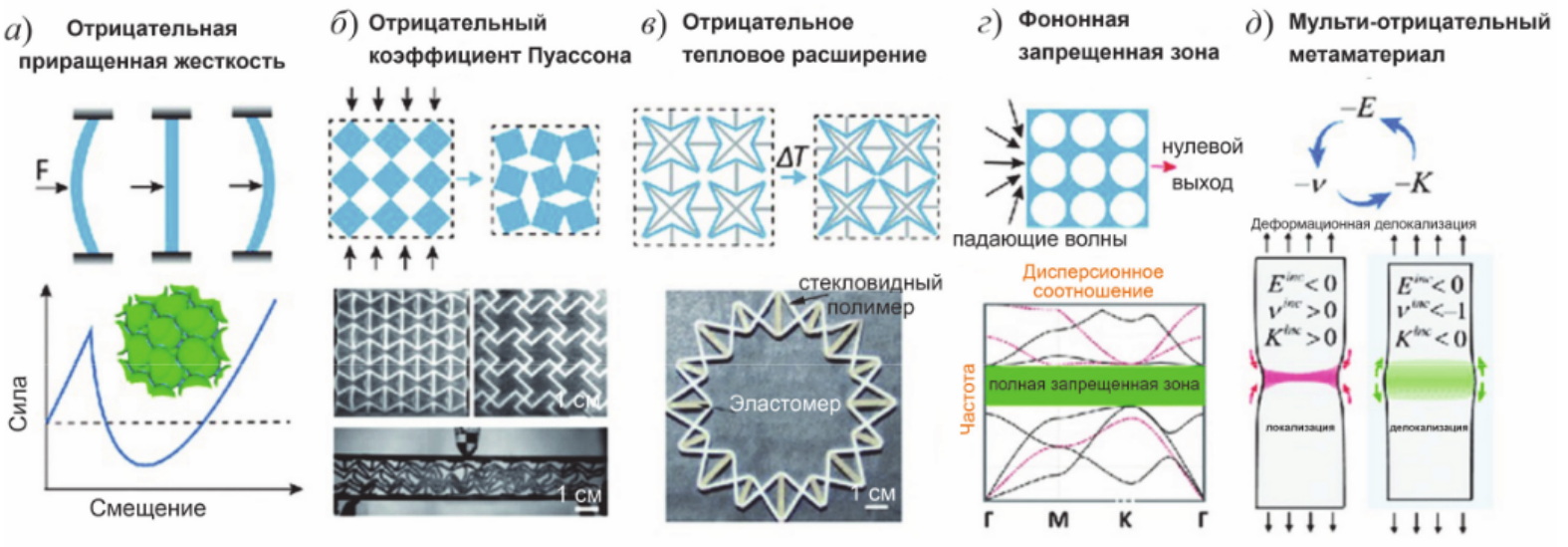


Рис. 9.29. Методология проектирования функциональных решетчатых материалов (метаматериалов):
а) метаматериал с отрицательной приращенной жесткостью; *б*) отрицательный коэффициент Пуассона; *в*) отрицательное тепловое расширение; *г*) фононная запрещенная зона; *д*) одновременное рассмотрение нескольких материальных индексов приводит к появлению новых решетчатых метаматериалов;

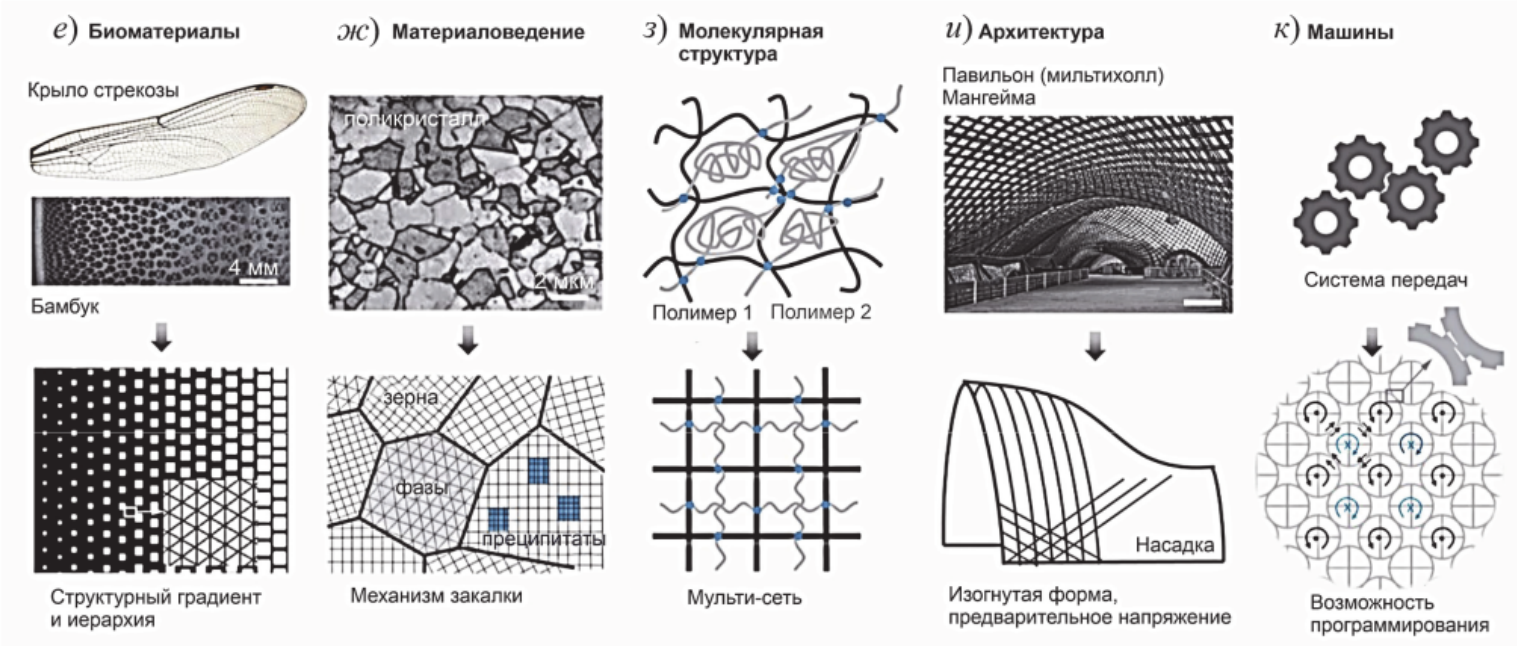


Рис. 9.29. Окончание:

е) методология проектирования решетчатых материалов, вдохновленная природой, *ж–з*) материаловедением *и*) инженерными решениями; *к*) решетчатый метаматериал с непрерывно программируемой жесткостью и коэффициентом Пуассона, контролируемым углом поворота θ (программируемая структура материала с зацепленной зубчатой системой)

Метаматериалы с отрицательной жёсткостью разрабатываются путём добавления готовых изогнутых балок в многомерные жёсткие каркасы. Они основаны на однонаправленном, двунаправленном и трёх-направленном изгибе и способны подвергаться воздействию многоосных напряжений, сохраняя при этом отрицательный эффект жёсткости и энергопоглощающую природу. Ударная сила снижается ниже порогов изгиба конструкций из метаматериалов, что позволяет избежать повреждений при резком ударе. Эти материалы обладают большой свободой параметрического проектирования и потенциально полезны в ударной технике и вибрации.

Также существуют акустические метаматериалы типа сэндвич-структур, состоящие из двух оболочек, склеенных с обеих сторон сотовых ячеек. Они позволяют создавать лёгкие и жёсткие конструкции и имеют высокую эффективность акустического излучения. Акустические метаматериалы тоже относятся к искусственным структурам или композитам, состоящим из идентичных или постепенно изменяющихся точно спроектированных ячеек, которые могут манипулировать звуковыми волнами в субволновых масштабах. Благодаря тщательному проектированию микроструктуры и размерных параметров ячеек акустических ММ, два ключевых физических параметра, которые необходимы для распространения звуковой волны в материалах (эффективная плотность q и объемный модуль K) могут регулироваться в большом диапазоне, даже до отрицательных значений. Эти характеристики могут генерировать различные необычные свойства, такие как низкочастотная запрещенная зона, отрицательный показатель, акустические маскировки и т.д.

Терагерцовый (ТГц) электромагнитный спектр в диапазоне от 0,1 ТГц до 10 ТГц (между микроволновыми частотами и частотами оптических волн) стал критически важным для технологий шестого поколения (6G), таких как высокоскоростная связь, химическое распознавание отпечатков пальцев, неразрушающее биозондирование, биовизуализация и других. Однако ограниченный отклик естественных материалов на ТГц-волны привел к появлению так называемого ТГц-провала/разрыва в электромагнитном спектре и возникла нехватка функциональных ТГц устройств с использованием природных материалов. В искусственно создаваемых структурах метаматериалов можно проектировать электромагнитные свойства для управления волнами, поэтому разработали множество ТГц-устройств («мета-устройств»). Возможность активно настраивать и переключать электромагнитные характеристики метаматериалов появляется при изменении формы, размера и состава отдельных мета-атомных/метамолекулярных резонаторов или путем манипулирования ближнепольными взаимодействиями между ними. Последнее может быть достигнуто с помощью изменения относительного положения рядов метамолекулярной структуры или путем смещения массивов метамолекул, образующих трехмерную решетку метаматериала. Возможность настройки ТГц

мета-устройств реализуется с помощью настраиваемых структур по технологиям микроэлектромеханических систем (МЭМС). Например, применяют автоматизированную платформу CoventorMP, которая позволяет проектировать устройства от схемы до топологии, включая разработку систем на основе МЭМС с использованием библиотеки материалов и процессов. Также для реализации активного управления электромагнитными волнами в последнее десятилетие продемонстрировано множество настраиваемых функциональных материалов, включая материалы с фазовым переходом (МФП), электрооптические материалы (ЕОМ) и термооптические материалы (ТОМ). Настраиваемые состояния материалов позволяют изменять оптические свойства, например показатель преломления и коэффициент экстинкции, которые могут быть активированы электрически, оптически, термически или динамически. Геометрически-зависимые метаматериальные резонаторы можно эффективно проектировать, изменяя конфигурацию элементарных ячеек, что может быть реализовано с помощью МЭМС-актюаторов в широкополосном диапазоне частот от ТГц до видимого света. Более того, интегрированные МЭМС-актюаторы и метаматериалы совместимы с текущей платформой изготовления комплементарных металл-оксид-полупроводников (КМОП). С другой стороны, двумерные материалы, такие как графен, имеют низкую плотность носителей состояний, что позволяет настраивать уровень Ферми с помощью напряжения затвора. Таким образом, изменяя проводимость графена и резонансную частоту, можно создавать реконфигурируемые мета-устройства.

Дорожная карта современных разработок реконфигурируемых ТГц устройств с применением метаматериалов показана на рис. 9.30. ТГц-датчики на основе метаматериалов позволяют повысить интенсивность ближнего поля, улучшая взаимодействие между ТГц-светом и распознаваемыми молекулами для передовых сенсорных приложений (рис. 9.30, *а*). Терагерцовая волна имеет много уникальных преимуществ по сравнению с электромагнитными волнами в других частотных диапазонах, например низкую энергию фотонов и сильную проникающую способность, подобную рентгеновским лучам (при этом энергия терагерцового фотона меньше рентгеновского на девять порядков, а изображение биосред в терагерцовых лучах является более контрастным по сравнению с инфракрасными и оптическими волнами из-за малого рэлеевского рассеяния). При биологическом обнаружении многие биомолекулы и органические молекулы имеют уникальные отклики в диапазоне частот ТГц, и спектр отпечатков пальцев биологических тканей может быть собран с помощью информации о спектре ТГц. Таким образом, ТГЦ-волна (не токсична и не разрушает ткани человека) может реализовать безметковое, неразрушающее и бесконтактное обнаружение, а ТГц-датчики становятся многообещающими биологическими устройствами в реальном времени для практических фармакологических приложений (например, обнаружение биомолекул, концентраций химиче-

ских веществ и т.п.). Благодаря уникальным характеристикам ТГц-волны оптические устройства на основе ТГц-метаматериала могут использоваться для улучшения взаимодействия поля и вещества, манипулирования и управления падающей ТГц-волной. В дополнение к этому, в системах связи ТГц-детекторы с поддержкой метаматериалов могут поглощать ТГц-электромагнитные волны с селективными частотами и сильными резонансными мощностями (рис. 9.30, *б*).

В многочисленных исследованиях продемонстрированы различные механизмы настройки свойств метаматериалов и доказана конкурентоспособность реконфигурируемых функциональных мета-устройств при работе со сложными системами, где требуется программируемая конструкция для алгоритмов обработки сигналов (для больших объемов данных), предоставляя возможности для поддержки искусственного интеллекта в здравоохранении, мониторинге окружающей среды, реконфигурируемых мета-поверхностей для систем беспроводной связи и приложений Интернета (рис. 9.30, *в*).

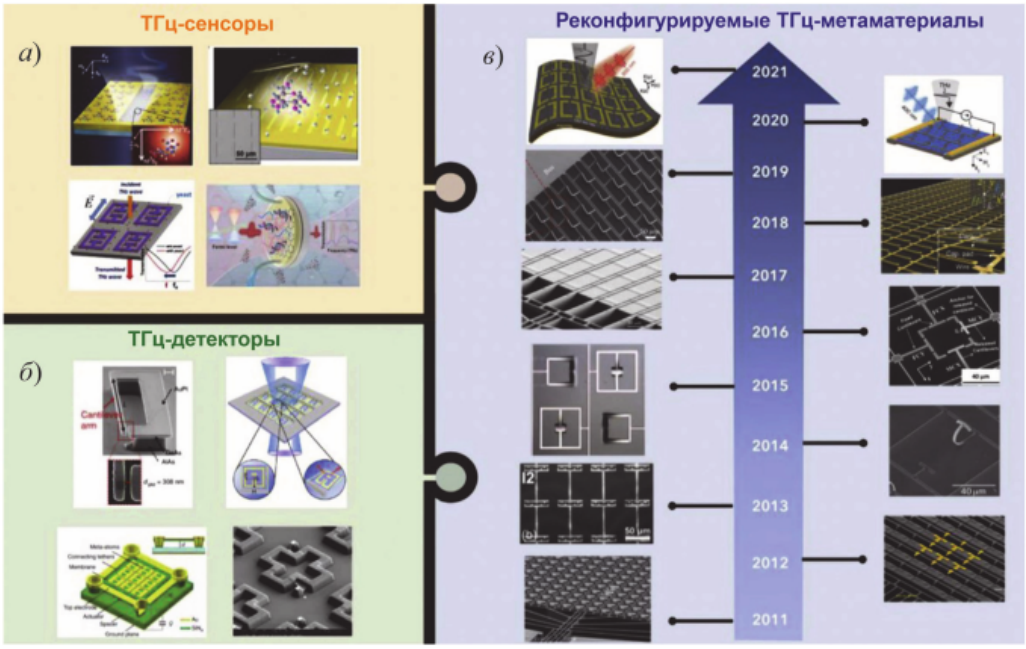


Рис. 9.30. Дорожная карта развития реконфигурируемых ТГц метаматериалов за период с 2011 по 2021 гг. и функциональных ТГц устройств на основе метаматериалов

В 2011 г. был разработан плоскостной электростатический гребенчатый привод, управляющий одним разделенным магнитным резонатором из метаматериала. В 2012 г., продемонстрированы аналогичные структуры гребенчатого привода, но с анизотропной реакцией на состояние поляризации падающих терагерцовых волн, что расширило функциональность ТГц мета-устройств. В 2013 г. предложен растягиваемый ТГц метаматериал, использующий настраиваемую

разницу зазоров между резонаторами. Эти мета-устройства с гибкой подложкой ТГц диапазона открыли потенциальные возможности их воплощения в биосовместимых тензодатчиках. Позднее созданы мета-устройства для цифрового управления состоянием, использующие как магнитные, так и электрические резонаторы. Кроме того, предложена поляризационно-зависимая конструкция метаматериала ТГц по технологии МЭМС с контролем нескольких состояний и ТГц метаповерхность с реконфигурируемым преобразованием поляризации и вращением, которая основана на деформируемых в плоскости конструкциях. Так началась активная эра использования метаматериалов в информационных технологиях. Недавно создана гибридная модуляция амплитуды и частоты в ТГц диапазоне с использованием метаматериала на основе кантилевера, где электрический и оптический контроль был разделен для независимого манипулирования ТГц информацией. В связи с растущим спросом на сверхвысокоскоростные приложения для связи 6G в последнее время значительное внимание привлекают функциональные настраиваемые устройства с высокой скоростью отклика. Наконец, предложено гибкое метаустройство, интегрированное с материалами фазового перехода, где была продемонстрирована задержка времени на уровне пикосекунд для процесса реконфигурации.

Остановимся на основных функциональных свойствах новых метаматериалов, технологиях их конструирования и производства.

9.2.3. Механизмы настройки ТГц реконфигурируемых метаматериалов

Технология микроэлектромеханических систем (МЭМС) обеспечивает микро/нано-масштабные механические манипуляции, которые подходят для создания мета-атомов в ТГц диапазоне, обеспечивая различные применения в функциональных устройствах ТГц. Технология МЭМС может активно изменять резонансную частоту путем преобразования геометрических параметров элементарной ячейки метаматериала. Реконфигурируемые метаматериалы МЭМС можно дополнительно классифицировать по механизмам их привода, например, пьезоэлектрические, электротермические, электростатические и т.д. В сочетании с конструкциями резонаторов из метаматериалов деформированные структуры могут эффективно изменять распределение электромагнитного поля внутри резонаторов. Например, предложен типичный изгибающийся вверх микрокантилевер в качестве элементарной ячейки метаматериала, который может настраивать ТГц резонансный спектр при приложении внешнего смещения. Структура состоит из верхнего слоя Al и диэлектрического слоя Al_2O_3, которые деформируются под действием электростатической силы. Благодаря теоретически и экспериментально продемонстрированной взаимосвязи между геометрией и параметрами материала, сочетание МЭМС-привода с конструкцией резонатора из метаматериала может быть реализовано в ТГц-модуляторах с широким диапазоном настройки и высокой скоростью настройки.

9.2.4. Механизмы термической настройки

Процесс термической настройки непосредственно использует изменение температуры окружающей среды, которое вызывает возмущение структуры или свойств материала и, в свою очередь, влияет на отклик резонаторов ТГц метаматериала. В 2017 г. было предложено реконфигурируемое микроконсольное устройство из метаматериала с тепловой настройкой в рабочем диапазоне от 77 К до 400 К. В консольных кантилеверах с тепловым расширением происходит деформация балки при изменении температуры, от чего смещается резонансная частота и реализуется частотная модуляция в ТГц-диапазоне, что подтверждено теоретическим анализом внеплоскостной деформации. С увеличением температуры распространяющаяся вверх кривизна также увеличивается и приводит к изменению резонанса. Помимо теплового расширения деформируемых структур, для приложений ТГц модуляции возможна настройка термочувствительных материалов (например, оксида ванадия и графена). Однако изменение температуры обычно происходит медленно, поэтому, несмотря на сопоставимую глубину модуляции, процесс тепловой настройки нецелесообразно использовать для высокоскоростных задач настройки.

9.2.5. Механизмы настройки микро/нанофлюидных каналов

Микро/нанофлюидика – еще одна интересная ветвь перестраиваемых устройств из метаматериалов для биосенсорных приложений (например, наноплазмонных биосенсоров, процессов динамического мониторинга в реальном времени для молекулярной диффузии, молекулярных датчиков), поскольку большинство биомолекулярных процессов происходит в водной среде. Жидкостная камера, интегрированная в метаматериал, позволяет транспортировать растворы с различными концентрациями компонентов, а также контактировать с горячими точками метаматериала. Благодаря высокому добротному резонансу ТГц метаматериалов такая наножидкостная камера может быть более чувствительной к изменению концентрации целевого раствора. Предложена также двойная тороидальная мета-поверхность для применения ТГц микрофлюидного зондирования. Конструкция была изготовлена путем механической сборки крышки и днища из ПТФЭ, содержащих каналы для входящих и выходящих растворов. Из-за высокого коэффициента добротности, вызванного тороидальной модой в ТГц области при изменении концентрации внутренней жидкости, эффективный показатель преломления также смещался, что приводило к изменению передаваемого ТГц с небольшим возмущением концентрации. Такой метод можно было бы использовать для маркированных приложений биохимического зондирования.

9.2.6. Механизмы настройки на жидких кристаллах

Жидкие кристаллы (материал с двойным лучепреломлением) являются жизнеспособными кандидатами на роль настраиваемых метаматериалов. При приложении внешнего смещения переменного тока случайно выровненный жидкий кристалл будет ориентироваться по линиям электрического поля и, следовательно, плавно менять показатель преломления в зависимости от приложенного электрического поля, что, в свою очередь, изменяет ТГц резонанс. В 2014 г. предложили пространственный модулятор света (*англ.* spatial light modulator, SLM) для ТГц приложений (например, для получения ТГц однопиксельных изображений со сжатием), использующий перестраиваемый поглотитель из жидкокристаллического метаматериала. Ориентация димеров нематического жидкого кристалла контролируется электроникой путем смещения каждого пикселя метаматериала фиксированным напряжением, достигая двоичного управления с глубиной модуляции 70%. Для непрерывного управления можно применять расходящуюся частоту сигнала переменного тока, чтобы реализовать плавную модуляцию сигнала с управлением несколькими состояниями. Используя это свойство, механизм плавной настройки позволяет проводить мультиплексную обработку сигналов в терагерцовой связи, визуализации или ТГц волновых пластинах, что особенно актуально для активных широкополосных устройств.

9.2.7. Механизмы настройки материалов с фазовым переходом

Материалы с фазовым переходом будут выделять или поглощать достаточное количество энергии при применении внешнего теплового, электрического или оптического источника. Например, в поликристаллических пленках диоксида ванадия происходит фазовый переход первого рода (полупроводник–металл) при достижении критической температуры (между 60 и 70°C), который вызван перестроением из моноклинной кристаллической фазы (C_{3v}) в тетрагональную (D_{4h}). При таком переходе испытывают скачок как оптические, так и электрические свойства материала: показатель преломления изменяется от 2.5 в моноклинной фазе до 2.0 в тетрагональной фазе, а концентрация свободных носителей может возрасти до ~ 10^{22}, вызвав скачок электропроводности до 10^5. Это позволяет использовать материал в устройствах с перестраиваемым диапазоном частот, таких как антенны, фазовращатели, рефлекторы, а также переключатели и резонаторы, работающие на гигагерцовых частотах.

Тройные халькогенидные сплавы системы германий–сурьма–теллур (GST) претерпевают быстрый и обратимый фазовый переход от аморфной к кристаллической фазе при изменении температуры. Это свойство, сопровождаемое сильным оптическим и электронным контрастом между фазами, используется в перезаписываемых оптических и электронных носителях энергонезависимой памяти.

Явление изменения фазы используется в ТГц фотонике, при фазовом переходе изменяется проводимость материалов, что влияет на ТГц резонанс и управляет сигналом. Кроме того, изменение фазы может быть активировано не только температурой, но и электрической или оптической накачкой, что позволяет реализовать сверхбыстрые приложения. Например, при использовании гибридных структур на основе метаматериалов в сочетании с графеном перестройка резонансной частоты происходит при изменении проводимости графена под влиянием оптической накачки различной интенсивности. Это позволяет создать перестраиваемые модуляторы и фильтры ТГц излучения. Также управление проводимостью с помощью внешнего напряжения позволяет существенно увеличить локальное поле и сильно модулировать коэффициент прохождения ТГц волны сигнала. Например, приложение напряжения между графеном и кремнием изменяет концентрацию носителей в графене и тем самым изменяет поглощение свободных носителей заряда.

В 2019 г. предложены интегрированные в GST ТГц метаматериалы для приложений активной настройки. Изменение проводимости в слое GST сравнительно повлияло на ограниченное электрическое поле в структурах метаматериалов и манипулировало как резонансом Фано, так и резонансом дипольной моды. Кроме того, под оптическим воздействием скорость модуляции может достигать уровня ГГц.

9.2.8. Реконфигурируемые ТГц метаматериалы с одиночным резонансом

Локализованный поверхностный плазмонный резонанс, резонанс Ми и теория временных связанных мод могут быть важными эффектами для различных параметров настройки ТГц модуляторов из метаматериала. Принципы локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР, *англ.* localized surface plasmon resonance, LSPR), резонанса Ми и теории временных связанных мод (ТВСМ, *англ.* temporal coupled-mode theory, TCMT), которые потребуются для объяснения, состоят в следующем. Эти три теории описывают ТГц электромагнитный резонанс с точки зрения свойств ближнего и дальнего поля. Физические принципы плазмонных резонансов и взаимоотношений между наноструктурами, состоят в следующем (см. гл. 3).

ТГц модуляторы ведут себя как резонансная система, где для объяснения механизмов работы можно использовать многие теории, такие как модель эквивалентной схемы с сосредоточенными параметрами, теория временных связанных мод, теория интерференции и т.д. Ниже кратко представлены локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР), резонанс Ми и теория временных связанных мод (ТВСМ). В первых двух резонансных системах дается объяснение эффекта ближнего поля плазмонных и диэлектрических структур соответственно. ТВСМ используется для иллюстрации того, как свойства ближнего поля влияют на поведение дальнего поля.

Начнем с теории ЛППР. Когда к плазменной области прикладывается внешнее электромагнитное поле, явление коллективных колебаний электронов и фотонов квантуется как плазмоны. В зависимости от ориентации колебаний плазмоны можно разделить на объемные и поверхностные, где продольная волна называется объемным плазмоном, а поперечная волна известна как поверхностный плазмон. Поэтому из-за непрерывности тангенциальных электрических полей внешние электромагнитные волны могут активировать только поверхностные плазмоны. Благодаря тому, что свободные электроны благородного металла ведут себя как газ носителей заряда, на поверхности таких материалов возможно возбуждение поверхностных плазмонов. Более того, можно применить модель Друде для описания диэлектрических свойств благородных металлов. Решая уравнение движения плазменного слоя, находящегося под действием внешнего электрического поля, диэлектрическую функцию газа свободных электронов, находящегося на поверхности благородных металлов, можно выразить следующим образом:

$$\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega}, \tag{9.7}$$

где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая функция, ω – частота падающих электромагнитных волн, γ – характерная частота столкновений, ω_p – плазменная частота, которая связана с электронной плотностью и отличается для различных материалов. Когда падающая частота почти равна плазменной частоте, действительная часть диэлектрической функции $\mathrm{Re}\{\varepsilon(\omega)\}$ близка к 0. Поэтому, если применить условие непрерывности тангенциального электрического поля вблизи металлической поверхности, можно обнаружить, что интенсивность ближнего поля становится предельно высокой. Это усиление интенсивности ближнего поля известно как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (ЛППР), а частота называется резонансной частотой. Из-за усиления электрического поля свет ведет себя так, как если бы он был ограничен субволновой областью, где генерируются плазмоны. Именно это ограничение света образует резонансную полость. При этом нетрудно обнаружить, что резонансная частота такого резонатора близка к плазменной частоте, а плазменная частота определяется электронной плотностью. Таким образом, эффективным способом настройки резонансной частоты является искусственное изменение электронной плотности, т.е. проектирование плазмонных структур. Такие искусственно созданные структуры также известны как плазмонные метаматериалы. Например, при моделировании принципов проектирования полуволновых дипольных антенн на традиционных радио- и микроволновых частотах разработанная субволновая наностержневая структура (наноантенна) следует аналогичному правилу при освещении линейно поляризованным светом, заданному соотношением:

$$\lambda=\frac{2L}{m}na_1+a_2 \tag{9.8}$$

где L, m и n – физическая длина наноантенны, номер моды и показатель преломления окружающей среды, соответственно. Константы a_1 и a_2 определяют связь

между структурой и материалом, а также фазу, связанную с отражением на конце антенны, соответственно. Следовательно, длина наностержней подобной структуры и показатель преломления окружающей среды могут влиять на резонансную частоту в ограниченной резонансной полости. Этот вывод также соответствует обычной резонансной полости с шестью стенками, где форма короба, а также материал набивки вносят вклад в сдвиг резонанса. Помимо структуры наностержней, в качестве элементарных ячеек метаматериала широко используются типичные плазмонные структуры резонаторов с расщепленным кольцом (*англ.* split-ring resonator, *SRR*). По сравнению с наностержневыми структурами, *SRR* впервые были предложены как магнитные резонаторы, в которых металлическая петлевая структура могла вести себя как магнитный диполь. В модели цепи с сосредоточенными параметрами сложенный металлический провод и индуцированный зазор действуют как индуктор и конденсатор соответственно. Поэтому при моделировании параллельного резонансного *LC*-контура резонансная частота и сила зависят от полной длины *SRR*, а также от расстояния зазора. Кроме того, из-за сильного ограничения мощности электрического поля в области зазора асимметричные структуры *SRR* могут обеспечить ловушку моды структуры, где может быть индуцирован резонанс с высокой добротностью для перестраиваемых конструкций метаматериалов. Используя такие принципы проектирования, плазмонные наноантенны широко используются для химического зондирования, обнаружения радиации, визуализации и приложений кремниевой фотоники.

Ранее были рассмотрены метаматериалы с высокой электропроводностью. Диэлектрические материалы также применимы для резонаторов, отличных от металлических структур, где диэлектрическая проницаемость ε_r меньше нуля, что также приводит к диссипации. Когда электромагнитная волна попадает на диэлектрическую структуру, часть волны будет передаваться через структуру из-за положительной диэлектрической проницаемости, что обещает более высокую эффективность передачи и меньшее рассеяние, чем плазмонные структуры. Поэтому в диэлектрических резонаторах используются материалы с более высоким индексом, такие как кремний, германий или теллур. Кроме того, резонансную систему также можно описать теорией Ми. Когда частота электромагнитных волн ниже или близка к частоте запрещенной зоны узорчатых диэлектрических резонаторов, магнитный диполь и электрический диполь будут возбуждаться одновременно. Магнитный и электрический диполи также называются первым резонансом Ми и вторым резонансом Ми, соответственно. По сравнению с плазмонными структурами первый резонанс Ми представляет собой круговые токи смещения, которые собирают структуру *SRR*, а второй резонанс Ми ведет себя как структуры наностержней. Однако структура *SRR* может работать только на низких частотах, в то время как диэлектрический магнитный диполь эффективен также на оптических частотах. Поэтому для отдельных резонансных элементов, хотя диэлектрические

резонаторы не могут поддерживать усиление ближнего поля, как плазмонные, резонанс Ми также обеспечивает возбуждение электрического и магнитного диполя на оптических частотах с более низкой диссипацией. Кроме того, если полностью диэлектрические резонаторы связаны, они могут обеспечить аналогичный эффект ближнего поля, как плазмонные структуры, такой как горячие точки для сканирующей оптической микроскопии ближнего поля или химического зондирования. Отметим, что процесс изготовления сферических резонаторов Ми выходит за рамки традиционных методов литографии и реактивного ионного травления. Поэтому диэлектрические резонаторы цилиндрической или прямоугольной формы должны быть в первую очередь приоритетными для устройств на кристалле.

Проектирование структур в метаматериалах может позволить настраивать резонансную частоту. При этом сложно количественно гарантировать, что эффект ближнего поля влияет на результаты спектра дальнего поля, где передача, отражение и поглощение всегда используются для описания резонансной системы. Теория временных связанных мод (ТВСМ) дает представление о резонансной системе и раскрывает важные правила оптимизации параметров для резонаторов метаматериалов. Кроме того, ТВСМ может применяться для систем с двойным резонансом, таким как резонанс типа электромагнитно-индуцированной прозрачности или резонанс типа Фано. Рассмотрим модель ТВСМ для системы с одним резонансом, для которой справедливы следующие общие соотношения:

$$\frac{d}{dt}P = j\omega_0 P - (\gamma_r+\gamma_a)\,P + \sqrt{\gamma_r}s_{in}, \tag{9.9}$$

$$s_t = s_{in} - \sqrt{\gamma_r}P s_r = \sqrt{\gamma_r}P, \tag{9.10}$$

$$T = |s_t/s_{in}|^2,\ R = |s_r/s_{in}|^2, \tag{9.11}$$

где P – амплитуда плазмонной моды, ω_0 – резонансная частота плазмонной моды, γ_r и γ_a – радиационные и абсорбционные потери плазмонных структур, T и R – спектры пропускания и отражения, которые связаны с амплитудой падающего света (s_{in}), отраженного света (s_r) и прошедшего света (s_t). Подставляя (9.9) и (9.10) в соотношения (9.11) и заменяя член d/dt на гармонический по времени член $j\omega$, спектры дальнего поля заданной частоты w можно определить как

$$T(\omega) = |(j(\omega-\omega_0)+\gamma_r)/(j(\omega-\omega_0)+(\gamma_a+\gamma_r))|^2 \tag{9.12}$$

$$R(\omega) = |(j(\omega-\omega_0)+(\gamma_a-\gamma_r))/(j(\omega-\omega_0)+(\gamma_a+\gamma_r))|^2 \tag{9.13}$$

Из (9.12) и (9.13) следует, что двумя ключевыми параметрами, влияющими на спектры дальнего поля, являются частота и потери. Кроме того, когда падающая частота ω совпадает с резонансной частотой плазмонной моды ω_0, амплитуда пропускания (или отражения) достигнет своего максимального (или минимального) значения, что также является условием ЛППР. Следовательно, в теории ТВСМ соединены связи ближнего поля и спектры дальнего поля. Кроме того, для настройки спектра дальнего поля эффективно манипулирование соотношением между γ_r и γ_a, особенно в отношении влияния на амплитуду. В нескольких недавних исследовательских работах было продемонстрировано, что соотношение

между γ_r и γ_a играет важную роль в области биосенсоров и химического анализа. По сути рассмотренные методы настройки резонансной частоты можно сравнить с модуляцией FM и AM на радиочастотах, где настройка резонансной частоты моделирует FM, в то время как настройка потерь собирает AM. Таким образом, модуляция через ω могла бы избавить от помех в рабочей полосе частот, в то время как модуляция через γ_r и γ_a могла бы работать на более широких частотах.

9.2.9. Перестраиваемые по частоте ТГц метаматериалы

Настройка частоты – один из наиболее интуитивно понятных методов модуляции ТГц волн. Искусственно созданные метаматериалы могут настраивать резонансную частоту по аналогии с принципами конструирования дипольной антенны, поэтому одним из лучших методов настройки частоты является изменение эффективной электрической длины среды. Поскольку почти все наноструктуры определяются литографическим шаблонным рисунком, геометрию плазмонной структуры сложно изменить после изготовления. Поэтому одним из эффективных способов является использование МЭМС-технологии для динамической настройки структур. В частности, были предложены многополосные настраиваемые метаматериалы, использующие реконфигурируемый электрический массив *SRR*. При освещении ТГц светом такие структуры *SRR* представляют собой резонаторы из метаматериала, аналогичные модели цепи с сосредоточенными параметрами в ТГц диапазоне, где ограниченное электрическое поле локализовано в зазоре в плоскости. Следующий этап модификации – объединение консольной конструкции кантилевера с *SRR*, который поднимается на определенную высоту после срабатывания, изменяя состояние резонанса *SRR* и завершая процесс активной настройки. Процесс срабатывания выполняется при подаче внешнего смещения постоянного тока, причем для разных конструкций максимальная освобождаемая высота различается при одном и том же напряжении срабатывания. Кроме того, учитывая диапазон настройки одиночной структуры *SRR*, высота не может варьироваться от бесконечности до нуля после процесса изготовления и срабатывания, что ограничивает ее рабочие частоты. Кроме того, такая созданная структура также представляет состояние двойного резонанса при освещении с разными поляризациями, добавляя устройству еще одно настраиваемое измерение. При резонансе на частоте около 0,45 ТГц диапазон настройки может достигать максимального значения 0,25 ТГц. Таким образом, структура полностью использует широкий диапазон настройки, обеспечиваемый технологией МЭМС, где комбинация кантилеверов, приводимых в действие электростатической силой, и резонатора из метаматериала выступает в качестве многообещающей платформы для перестраиваемых ТГц модуляторов. В дополнение к этому выяснилось, что некоторые детали конструкции потенциально могут улучшить производительность. С точки

зрения механических свойств форма кантилевера может быть дополнительно оптимизирована для достижения большей деформации, чтобы было легче приводить в действие и расширять диапазон настройки. Также следует правильно выбрать материал кантилевера, поскольку модуль Юнга и коэффициент теплового расширения способствуют кривизне балки. С точки зрения оптических свойств резонанс должен иметь более высокую добротность, что ставит под угрозу более высокое ограничение мощности электрического поля и, следовательно, более высокую селективность по частоте.

9.2.10. Применение перестраиваемых ТГц устройств из метаматериалов

А. Амплитудная модуляция

При изменении интенсивности ТГц спектров дифференциальный коэффициент пропускания или отражения можно рассматривать как цифровой носитель сигнала. Изменение разницы интенсивности путем настройки глубины модуляции может эффективно активировать цифровые состояния. Таким образом, при использовании технологии МЭМС для настраиваемых метаматериалов реконфигурируемые кодированные метаустройства потенциально могут функционировать как логическое состояние на ТГц частотах. В 2016 г. предложен цифровой реконфигурируемый ТГц метаматериал с двоичным кодированием. Асимметричная конструкция деформируемого кантилевера позволяла независимо управлять каждым мета-атомом путем подачи различных напряжений, реализуя двоичное управление спектральным выходом. Более того, разные выходы напряжения могут быть закодированы разными цифровыми состояниями, представляющими логические выходы. Состояния «включено–выключено» могут экспериментально контролировать резонансные провалы на разных частотах в ТГц спектрах. Следовательно, на основе интенсивностей выходного сигнала на двух частотах, характеристики могут быть аналогичны NOR и AND соответственно. Применяя такие механизмы, были определены принципы проектирования программируемых метаматериалов с целевыми логическими вентилями. Для более сложных конструкций логических вентилей разработка сложных деформируемых структур метаматериалов, а также использование различимых цифровых состояний позволяют мультиплексировать закодированную информацию различной интенсивности в приложениях ТГц связи. Разработано устройство с несколькими входами/выходами для логических операций на ТГц частотах с использованием метаповерхностей МЭМС Фано. Асимметричная конструкция мета-поверхности в форме *SRR* может обеспечивать одиночный резонанс в ТГц диапазоне от 0,4 до 0,8 ТГц. Когда к метаматериалам прикладывались два независимых напряжения, появлялся еще один резонансный провал, что позволило провести процесс кодирования в соответствии с изменениями интенсивности. Кроме того, применяя разные напряжения, варьируемый

коэффициент передачи в разных состояниях можно полностью использовать для управления несколькими состояниями, в то время как другое независимое управляемое напряжение обеспечивает еще одно измерение для настройки цифровых состояний. Для детального процесса кодирования был применен секретный ключ процессов кодирования и декодирования, который представлял собой последовательность приложенных напряжений. Затем, после того как частные сообщения были введены в канал, процесс шифрования был завершен путем реализации функции целевого логического элемента с подсветкой определенным ТГц светом, где выходные данные поступали в общедоступный канал для приема. После получения входного сигнала считывание исходного сигнала могло быть завершено только с использованием той же структуры метаматериала, что и принимающий порт, и секретного ключа для перевода сигнала в полученные сообщения. Таким образом, процесс шифрования состоял как из структуры метаматериала для восстановления исходных ТГц спектров с определенной функцией логических вентилей, так и из секретного сигнала для защиты частного сигнала. Эта работа не только выявила возможность использования мета-поверхностей МЭМС для ТГц логических вентилей, но также доказала возможность использования таких устройств для шифрования сообщений в коммуникационных приложениях ТГц диапазона. С использованием конфигурируемых метаматериалов разработаны различные логические элементы. В дополнение к этому улучшение глубины модуляции за счет увеличения скорости модуляции требует дальнейшего изучения для будущих приложений с высокой скоростью передачи данных.

Б. Фазовая модуляция

В резонансных системах градиент фазы возникает вблизи резонансной частоты. Моделирование принципа традиционной конструкции линзы и искусственно распределенного фазового профиля может позволить манипулировать фазой в сочетании с метаповерхностью [261]. Функциональные метаповерхности могут применяться для реконфигурируемого управления ТГц лучом, голографии и фокусирующих приложений. С 2017 г. разрабатываются многофункциональные устройства МЭМС для приложений в управлении поляризацией, отклонении волн и голограммах. Деформируемый луч может управлять углом изгиба освобожденных кантилеверов при приложении смещения постоянного тока, что, в свою очередь, контролирует отраженную фазу единичного метаустройства. Таким образом, организуя ориентацию метаматериалов, ТГц-луч проеобразуется соответствующим образом, обеспечивая кодирование фазы для определенных голографических изображений путем применения различных шестибитных последовательностей кодирования. Также механизм фазового перехода был проиллюстрирован с помощью применения модели ТВСМ, раскрывающей точку перехода для реализации градиента фазы в голографических приложениях, использующих механизмы настройки МЭМС.

В 2019 г. предложили пространственно-модулированную реконфигурируемую ТГц-метаповерхность для фазовых голограмм и продемонстрировали реконструкцию в реальном времени, при этом за счет увеличения мощности накачки можно улучшать эффективность модуляции и качество изображения. Эта технология может быть применима в дисплеях в реальном времени и оптических переключателях для сетей связи. Также была экспериментально реализована в устройствах настраиваемая мета-линза на основе графена, где электрически управляемая энергия Ферми может различать градиент фазы и строить фокальную плоскость на разных расстояниях. Полное использование ТГц волн также позволило разработать метаповерхности, зависящие от поляризации, которые указывают на процессы фазового перехода в каждом состоянии поляризации, поэтому, при создании расходящихся голограмм или для реализации отклонения при вращении направлений поляризации, можно использовать углеродные нанотрубки.

Кроме того, настройка фазовых профилей может быть проведена с использованием термически реконфигурируемых материалов, например экспериментально показана термически зависимая динамическая метаповерхность ТГц с использованием оксида ванадия, которая была интегрирована с единичными резонаторными структурами (при повышении температуры оксид ванадия трансформируется из фазы изолятора в металлическую фазу, тем самым изменяя проводимость и влияя на передаваемую амплитуду и фазу в спектрах дальнего поля). Опубликованы данные о новом типе метаповерхности, использующей высокодобротный диэлектрический резонатор, где точка фазового перехода наблюдается при изменении дипольной моды (что происходит, когда мощность света достигает критического значения). Таким образом, реализовано сверхбыстрое реконфигурируемое управление лучом терагерцовых волн, использующее диэлектрические высокодобротные резонаторы и открывающее новые пути для преодоления фундаментального ограничения пространственных метаматериалов в приложениях беспроводной связи 6G.

Выводы и перспективы

Устройства ТГц модуляции, использующие структуры метаматериалов, приобрели научную и технологическую значимость от физических принципов до практических приложений. Манипулирование ТГц волнами демонстрирует значительный прогресс в разработке функциональных реконфигурируемых устройств на основе метаматериалов, которые позволяют динамически управлять ТГц сигналами в беспроводной и внутрикристальной связи, химическом зондировании и обнаружении излучения с селективной длиной волны. В настраиваемых метаустройствах для модуляции резонансных систем из метаматериалов в ТГц-диапазоне используются различные деформируемые МЭМС-актюаторы (электростатические приводы, термические актюаторы и т.д.), а также микрофлюидные каналы

и проводящие чувствительные материалы. В таких модуляторах частотная модуляция и амплитудная модуляция являются двумя наиболее распространенными методами в системах с одним резонансом. Мультирезонансные системы позволяют контролировать силу связи между резонансами, что открывает новые возможности применения метаматериалов в оптических переключателях, логических элементах, голографии, отклонении луча и т.д.

В будущем, для перехода к беспроводной связи 6G необходимо будет разработать усовершенствованные ТГц интегральные схемы для коммерческих приложений. Отсутствие высокоэффективных ТГц источников, высокочувствительных детекторов и других функциональных устройств является ключевым фактором, сдерживающим развитие технологии. Поэтому продолжается работа по усовершенствованию конструкций и структур для устройств ТГц фотоники. Например, недавно предложен функциональный ТГц излучатель на основе фазовой нелинейной метаповерхности Панчаратнама–Берри, который позволил контролировать поляризацию и фазу ТГц волнового пакета, обеспечивая изменение состояния круговой поляризации во временной области. Такой функциональный генератор ТГц волн с возможностью настройки поляризации может быть использован в беспроводной связи (с его собственной внутренней модуляцией поляризации) или для измерения энантиомеров (благодаря его отклику кругового дихроизма).

Для внутрикристальных систем связи распространение ТГц волн также является одним из наиболее исследуемых вопросов. В 2020 г. предложили ТГц топологический фотонно-кристаллический волновод для ТГц транспортных приложений и продемонстрировали передачу несжатого видео высокой четкости 4K [281]. Состояния излома топологической долины функционировали как превосходные носители информации для ТГц связи с высокой скоростью передачи и низким коэффициентом битовых ошибок, где доменная граница обеспечивала высокоэффективную передачу ТГц волн. Более того, конструкция полностью кремниевого чипа позволила использовать КМОП-совместимые процессы производства, что имеет потенциал для будущего коммерческого применения. Помимо конструкций волноводов, в последнее время были исследованы и продемонстрированы новые встроенные ТГц-устройства. Недавно предложена конструкция встроенного ТГц изолятора, которая использовала магнитооптический эффект невзаимного резонатора для изоляции ТГц волн по часовой стрелке и против часовой стрелки путем изменения интенсивности магнитного поля с коэффициентом изоляции 52 дБ. Для улучшения функциональности встроенных устройств была также продемонстрирована термически управляемая настраиваемость изолятора, при которой центральная частота смещалась при подаче внешнего тока. Помимо устройств ТГц связи, разработчики уделяют большое внимание функциональным ТГц устройствам для других приложений. Недавно экспериментально реализован мультиспектральный массив метаматериалов для многоцветного применения:

оптимизированная конструкция метаматериала, состоящая из 4×4 пикселя с различной чувствительностью обнаружения. Таким образом, продемонстрировано, что на частотах 4,0 ТГц и 4,3 ТГц граница между метастатической опухолью головного мозга и нормальной тканью головного мозга на МРТ-изображении пациента может быть различима с разной передаваемой интенсивностью. Эту неинвазивную систему субволновой визуализации можно было бы дополнительно усовершенствовать за счет увеличенного разрешения и более высокой скорости отклика, расширяя возможности применения в биологических системах.

9.2.11. Гиперболические метаматериалы

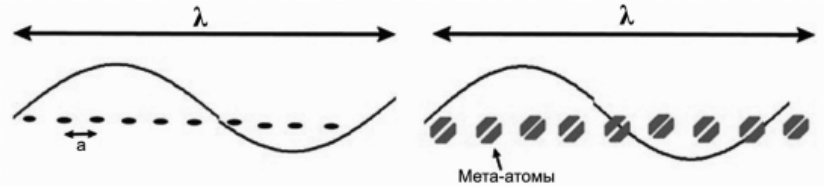
Рассмотрим еще один класс современных метаматериалов – гиперболические метаматериалы (ГММ, *англ.* hyperbolic metamaterials, HMM) – анизотропные оптические материалы, которые поддерживают сильно ограниченные безызлучательные моды (моды с высоким волновым k) в дополнение к модам поверхностных плазмонов внутри структуры из-за гиперболической дисперсии. Эти искусственные материалы поддерживают уникальные объемные электромагнитные состояния, которые могут регулировать взаимодействие света и вещества на наноуровне. Возбуждение и сбор мод объемных плазмон-поляритонов (*англ.* bulk plasmon polariton, BPP), особенно на оптических частотах, является сложной задачей, поскольку они сильно ограничены внутри ГММ. Разрабатываемые ГММ перспективны для широкого спектра революционных приложений, таких как биосенсоры с рекордно большой чувствительностью, усиление спонтанного излучения, многополосное идеальное поглощение и реконфигурируемые фотонные устройства. Гиперлинзы на основе гиперболических метаматериалов способны увеличивать объекты наномасштаба и расширять субволновое поле в пространстве, что делает возможным наблюдать объекты в обычный оптический микроскоп.

ГММ поддерживают безызлучательные режимы, такие как поверхностные плазмон-поляритоны (ППП, *англ.* surface plasmon polariton, SPP) и сильно ограниченные объемные плазмон-поляритоны с гиперболической дисперсией. Фактически BPP представляют собой все семейство щелевых плазмонных мод многослойной металл-диэлектрической искусственной среды, и они распространяют волну внутри многослойной структуры из-за связи отдельных щелевых плазмонных мод. Модальные индексы режимов BPP варьируются от положительных до отрицательных, которые больше, чем у SPP. В последние годы существование режимов BPP в ГММ исследовано теоретически и экспериментально. Например, экспериментально подтверждено их существование в многослойной структуре кремний-золото на длине волны 1550 нм с использованием схемы призматической связи, а также теоретически доказано, что BPP представляют собой все семейство щелевых плазмонных мод многослойной структуры металл-диэлектрик с симметричным распределением поля.

Исследования в области метаматериалов представляют большой интерес для инженеров-оптиков и материаловедов из-за возможности разнообразных приложений, включая визуализацию, маскировку, сенсорику, волноводы и моделирование пространственно-временных явлений (рис. 9.31). Область метаматериалов началась с поиска отрицательной диэлектрической и магнитной проницаемости, однако диапазон электромагнитных ответов, достижимых с использованием наноструктурированных сред, намного превосходит концепцию отрицательного показателя. Плащ-невидимка – лучший пример того, как неоднородный анизотропный электромагнитный отклик заставляет свет плавно огибать объект, делая его невидимым. Другой пример – хиральные метаматериалы, в которых отклик среды на поляризованный свет можно многократно усилить с помощью искусственных структур. Хотя все вышеперечисленные среды имеют конкретные области применения, гиперболические метаматериалы представляют собой многофункциональную платформу для реализации волноводной, визуализационной, сенсорной, квантовой и тепловой инженерии за пределами обычных устройств. В ГММ используется концепция разработки основного закона дисперсии волн для создания уникальных электромагнитных мод, которые могут иметь широкий спектр применений. Гиперболический метаматериал можно рассматривать как поляритонный кристалл, в котором связанные состояния света и вещества приводят к большей объемной плотности электромагнитных состояний. Области применения гиперболических метаматериалов включают отрицательное преломление, субдифракционную визуализацию, субволновые моды, а также спонтанную и термоэмиссионную инженерию.

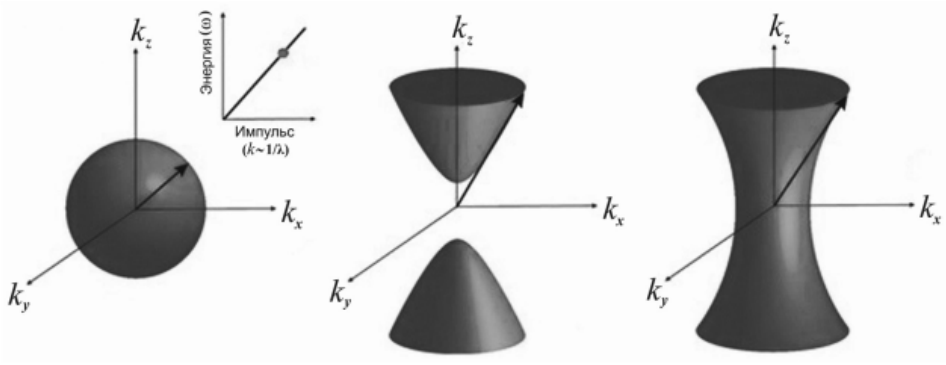
Сравнение атомных и метаматериальных структур приведено на рис. 9.31. Метаматериалы состоят из нановключений (мета-атомов), критические размеры которых намного меньше длины волны излучения (рис. 9.31, *б*). Искусственные мета-атомы обеспечивают уникальные электромагнитные отклики, не наблюдаемые в природных структурах. ГММ получили свое название от топологии изочастотной поверхности и представляют собой структуры, в которых поперечная и продольная составляющие тензора диэлектрической и/или магнитной проницаемостей имеют противоположные знаки.

Рассмотрим топологию k-пространства электромагнитных мод в подобных метаструктурах (рис. 9.32). В вакууме линейная дисперсия и изотропное поведение распространяющихся волн подразумевают сферическую изочастотную поверхность, заданную уравнением $k_x^2+k_y^2+k_z^2=\omega^2/c^2$ (рис. 9.32, *а*). Здесь волновой вектор распространяющейся волны определяется выражением $\vec{k}= [k_x, k_y, k_z]$, ω – частота излучения, k_x, k_y, k_z – компоненты волнового вектора вдоль направлений x, y и z, соответственно, с – скорость света в свободном пространстве. Если рассмотреть поляризованную волну в одноосной среде, это изочастотное соотношение изменится на $(k_x^2+k_y^2)/\varepsilon_{zz} + k_z^2/\varepsilon_{xx} = \omega^2/c^2$.



а) *б*)

Рис. 9.31. Дизайн наноразмерных конструкций:
а) периодический массив атомов, в котором радиус и межатомное расстояние намного меньше длины волны излучения; *б*) искусственные нановключения (мета-атомы) в метаматериал



а) *б*) *в*)

Рис. 9.32. Топология *k*-пространства для гиперболических метаматериалов:
а) сферическая изочастотная поверхность изотропного диэлектрика (на вставке показано соотношение энергии и импульса, красная точка указывает рабочую частоту полученной изочастотной поверхности); *б*) изочастотная поверхность гиперболоида для одноосной среды с чрезвычайно анизотропным диэлектрическим откликом (ГММ типа I: $\varepsilon_{zz} < 0$; ε_{xx}, $\varepsilon_{yy} > 0$) ; *в*) изочастотная поверхность гиперболоида для чрезвычайно анизотропной одноосной среды с двумя отрицательными компонентами диэлектрического тензора (ГММ типа II: ε_{xx}, $\varepsilon_{yy} < 0$; $\varepsilon_{zz} > 0$). Метаматериалы типа I (*б*) и типа II (*в*) могут поддерживать волны с бесконечно большими волновыми векторами в пределе эффективной среды

Одноосная среда имеет диэлектрический отклик, заданный тензором $\overleftrightarrow{\varepsilon} = [\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}]$, где изотропные компоненты в плоскости равны $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{\|}$, а внеплоскостная составляющая составляет $\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{\perp}$. Сферическая изочастотная поверхность вакуума искажается до эллипсоида для анизотропного случая, но если имеется экстремальная анизотропия, такая что $\varepsilon_{\|} \cdot \varepsilon_{\perp} < 0$, то изочастотная поверхность преобразуется в открытый гиперболоид (рис. 9.32, *б–в*). Такое явление требует, чтобы материал вел себя как металл в одном направлении и как диэлектрик в другом (что приводит к необходимости в качестве строительных блоков использовать как металлы, так и диэлектрики). Это трудно увидеть в природе на оптических частотах, но может быть достигнуто в искусственных наноструктурированных электромагнитных средах – метаматериалах. Важное свойство таких сред связано с поведением волн с большими волновыми векторами. В вакууме волны с такими

большими волновыми векторами недолговечны и затухают экспоненциально. Однако в гиперболических средах открытая форма изочастотной поверхности допускает распространение волн с бесконечно большими волновыми векторами в идеалистическом пределе [269, 282]. Таким образом, в такой среде нет затухающих волн. Это уникальное свойство распространения волн с высоким k порождает множество приложений для устройств, использующих гиперболические среды [263, 278].

Существует классификация гиперболических сред, которая помогает идентифицировать их свойства. ГММ типа I имеют одну отрицательную составляющую тензора диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{zz} < 0$, ε_{xx}, $\varepsilon_{yy} > 0$), в то время как у ГММ типа II две составляющие отрицательные (ε_{xx} ; $\varepsilon_{yy} < 0$; $\varepsilon_{zz} > 0$), как показано на рис. 9.32, *б–в,* соответственно. При этом отметим, что все отрицательные составляющие соответствуют металлу, а все положительные составляющие – диэлектрической среде. Важное различие между гиперболическими метаматериалами типа I и типа II заключается в том, что гиперболоидальные поверхности являются двухслойными и однослойными, соответственно. Метаматериал типа II обладает высокой отражательной способностью, поскольку он более металлический, чем его аналог типа I.

Таким образом, источник распространяющихся волн с высоким значением k зависит от металлического строительного блока для создания гиперболической дисперсии материала. Поляритонные свойства металлических строительных блоков обеспечивают необходимую связь света и вещества для создания волн с высоким k. В частности, необходимо иметь фонон-поляритонный (оптически активные фононы) или плазмон-поляритонный (свободные электроны) металл для создания гиперболических метаматериалов. Моды с высоким k являются результатом ближнепольного взаимодействия поверхностных плазмонных поляритонов на каждой из границ раздела металл-диэлектрик в структуре. Моды с высоким k являются блоховскими модами сверхрешетки металл–диэлектрик.

В многослойной металл-диэлектрической структуре компоненты эффективного диэлектрического тензора, параллельные ($\varepsilon_{\|}$) и перпендикулярные ($\varepsilon_{\perp}$) оси анизотропии, даются соотношениями:

$$\varepsilon_{\perp} = (\varepsilon_m d_m + \varepsilon_d d_d)/(d_m + d_d), \quad 1/\varepsilon_{\|} = (d_m/\varepsilon_m + d_d/\varepsilon_d)/(d_m + d_d), \qquad (9.14)$$

где ε_m и ε_d – диэлектрические проницаемости металлических и диэлектрических слоев соответственно, d_m и d_d – толщины слоев. Настраивая эти параметры структуры, можно получить гиперболический режим, где $\varepsilon_{\|} \cdot \varepsilon_{\perp} < 0$.

Существует два основных практических подхода к достижению гиперболической дисперсии. Во-первых, тонкопленочная многослойная структура (сверхрешетка), состоящая из чередующихся слоев металла и диэлектрика (проводят осаждение сверхтонких гладких пленок металла и диэлектрика, например, толщиной ~ 22 нм Ag и ~ 40 нм TiO_2), создает желаемую экстремальную анизотропию (рис. 9.33, *а–б*). Толщина слоев должна быть намного меньше размера рабочей длины волны, чтобы реализовать действительно гомогенную структуру. При этом

наиболее важным показателем качества ГММ является плазменная частота металла и потери. Эти две величины определяют согласование импеданса и поглощение метаматериала для практических приложений. Альтернативные плазмонные материалы могут быть изготовлены реактивным распылением или импульсным лазерным осаждением для поддержания требуемой строгой стехиометрии.

Широкий выбор плазмонных металлов и высокоиндексных диэлектриков может привести к гиперболическому поведению метаматериалов в различных режимах длин волн. На УФ частотах Au и Ag вместе с Al_2O_3 являются правильным выбором для изготовления метаматериала. Вблизи плазменной частоты этих металлов, которая находится в УФ-диапазоне, их отражательная способность снижается, и чередующаяся металл-диэлектрическая сверхрешетка достигает ГММ типа I с высокой пропускной способностью. Однако для того, чтобы реализовать такую конструкцию для видимых длин волн, необходим высокоиндексный диэлектрик, такой как TiO_2 или SiN.

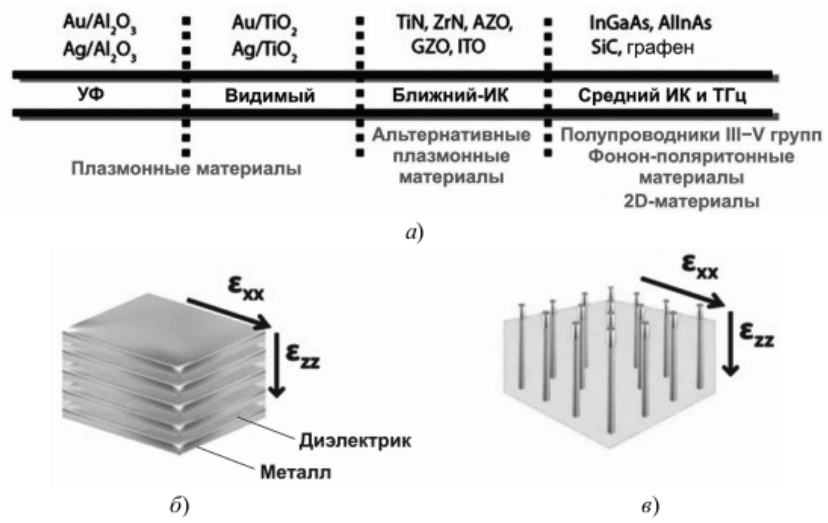


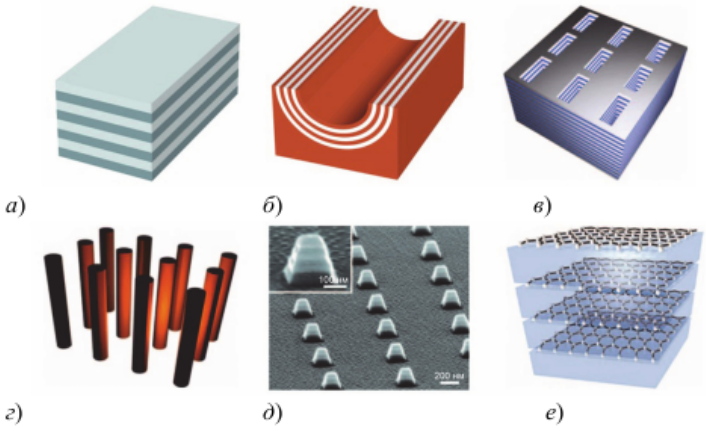
Рис. 9.33. Инженерные гиперболические метаматериалы:
а) материалы для создания гиперболических ММ в зависимости от области применения в электромагнитном спектре (от УФ до среднего ИК и ТГц частоты); *б*) многослойная структура, состоящая из чередующихся металлических и диэлектрических слоев, образующих сверхрешетку металл-диэлектрик; *в*) нанопроволочная структура, состоящая из металлических наностержней, встроенных в диэлектрический носитель; в вариантах *б*) и *в*) составляющие компоненты имеют субволновую длину, что позволяет их характеризовать с помощью теории эффективной среды

В ближнем ИК-диапазоне длин волн компенсация отражательного металлического поведения естественно плазмонных металлов, таких как Au и Ag, невозможна, поэтому требуются альтернативные плазмонные материалы с адаптированными

более низкими плазмонными частотами. К таким альтернативным плазмонным материалам относятся нитриды переходных металлов или прозрачные проводящие оксиды, которые идеально подходят для гиперболических сред.

На длинах волн среднего ИК-диапазона одним из вариантов металлической составляющей гиперболических сред являются вырожденно легированные полупроводники III–V групп Периодической таблицы. Верхний предел концентрации легирования часто ограничивает их способность работать в качестве металла в ближнем ИК-диапазоне длин волн, однако они идеально подходят для среднего ИК-диапазона. Чередующиеся слои таких высоколегированных полупроводников, проявляющих металлические свойства, получают молекулярно-лучевой эпитаксией.

Экспериментальной демонстрацией слоистого ГММ стала гиперлинза (рис. 9.34, *б*), для которой отрицательное преломление и гиперболическая дисперсия проявляются в средней ИК-области с использованием структуры, состоящей из легированного InGaAs и собственных слоев AlInAs. Энергия затухающих волн и информация из ближнего поля могут передаваться в дальнее поле, если слои, образующие гиперболический метаматериал, изогнуты цилиндрическим образом. На сегодня известно множество реализаций гиперболических сред на основе слоистых металл-диэлектрических структур с использованием таких материалов, как Ag/Al_2O_3, Ag/полиметилметакрилат(PMMA), Ag/LiF, Ag/Ge, Ag/MgF_2, Au/Al_2O_3 и др. Аналогом гиперболического метаматериала также служит трехслойная структура $SiO_2/SiC/SiO_2$.



а) *б*) *в*) *г*) *д*) *е*)

Рис. 9.34. Примеры структур гиперболических метаматериалов:
а) слоистая структура металл-диэлектрик, *б*) гиперлинза, в) многослойная структура «рыболовная сеть» (fishnet), *г*) массивы наностержней, *д*) решетка массивов гиперболических резонаторов (нанопирамид), сделанных из слоистых металл-диэлектрических столбиков, *е*) графеновые метаматериалы

Другим вариантом, который принципиально отличается от плазмонных металлов, является карбид кремния (можно получать химическим осаждением из паровой фазы) – фонон-поляритонный металлоподобный материал с низкими

субдифракционными потерями. SiC имеет узкую полосу остаточного излучения в среднем ИК-диапазоне длин волн, что позволяет ему функционировать в качестве металлического строительного блока для гиперболических сред. Показано, что гиперболические среды на основе SiC демонстрируют сверхпланковское тепловое излучение [265]. Кроме того, гиперболический отклик в терагерцовой (дальней ИК) области спектра могут демонстрировать метаматериалы на основе многослойных графеновых сверхрешеток [261, 262, 268, 281, 282] .

Другой подход к достижению гиперболической дисперсии состоит в применении конструкций из металлических нанопроволок (нанопроводов), внедренных в диэлектрическую матрицу (рис. 9.33, *в*). В самом простом случае, в модели для тонких проводов в вакууме, компоненты эффективного тензора диэлектрической проницаемости среды проволоки имеют следующий вид:

$$\varepsilon_{\perp} = 1,\ \varepsilon_{\parallel}(k_z) = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2 - \delta^2 + c^2 k_z^2}, \qquad (9.14)$$

где $\Omega_p^2 \approx c/a[\ln(a/2\pi R)/(2\pi) + 1/12]^{-1/2}$ – эффективная плазменная частота, $\delta = \Omega_p a[\pi R^2(1 - \varepsilon_{пров.})]^{-1/2}$, R – радиус проволоки, a – период, $\varepsilon_{пров.}$ – диэлектрическая проницаемость проволоки. Для идеально проводящих проводов ($\varepsilon_{пров.} \to \infty$) и распространения в плоскости уравнение (9.14) сводится к формуле Друде $\varepsilon_{\parallel} = 1 - \Omega_p^2/\omega^2$, из которой следует, что метаматериальная среда из нанопроволок достигает гиперболического режима с $\varepsilon_{\parallel} < 0$ ниже плазменной частоты Ω_p. Соответствующее описание структуры мод метаматериала, в которой $\varepsilon_{\parallel}$ зависит от k_z (т.е. описание включает пространственную дисперсию), дает новые оптические моды метаматериала проволоки в дополнение к поперечным электрическим (TE) и поперечным магнитным (TM) модам одноосной среды.

Эти дополнительные моды имеют плоскую изочастотную поверхность $k_z = \pm\, \omega/c$ для идеально проводящих проолок, и особенно они важны в диапазоне микроволновых частот. Хотя эффекты пространственной дисперсии присутствуют в оптическом диапазоне, они подавляются большими потерями, что позволяет использовать локальные приближения типа Максвелла – Гарнетта вместо уравнения (9.14).

В качестве металлов для нанопроволок обычно выбирают Au и Ag, а для диэлектрической среды-хозяина – шаблон из Al_2O_3 с периодической нанопористой структурой. Типичные размеры изготавливаемых структур золотых нанопроволок: длина 20–700 нм, диаметр стержня 10–50 нм, расстоянием между стержнями 40–70 нм.

Пористость диэлектрической среды контролирует долю заполнения металла и, следовательно, гиперболическую дисперсию.

Многоэтапное контролируемое электроосаждение необходимо для обеспечения равномерного заполнения металлом всего образца.

Основным преимуществом этой конструкции являются низкие потери, широкая полоса пропускания и высокая пропускная способность. Кроме того, не существует проблемы большой отражательной способности, как в многослойной конструкции, поэтому можно достичь гиперболического поведения типа I. При этом доля заполняющего металла, необходимая в 2D-конструкции для достижения гиперболического поведения типа I, намного ниже, чем в многослойной конструкции, что приводит к более качественному метаматериалу.

Кроме слоистых структур и нанопроводов, существуют и другие спроектированные структуры и реализации гиперболических метаматериалов. В частности, первая экспериментальная демонстрация гиперболического изочастотного контура была сделана в намагниченной плазме в микроволновом диапазоне частот [257]. В этом случае электроны движутся только параллельно постоянному магнитному полю, и структура превращается в аналог среды из проводов. Известны гибридные структуры, представляющие собой решетку слоистых металл-диэлектрических нанопирамид (рис. 9.34, *д*). Каждая такая пирамидка представляет собой резонатор (с размером ~ 100 нм), вся структура в целом образует гиперболический метаматериал и работает в ИК диапазоне длин волн $\lambda \sim 2$ мкм. Экспериментально продемонстрировано, что наблюдается необычное правило масштабирования для работы резонатора: моды высшего порядка могут обладать более низкой резонансной частотой [303]. Это напрямую отражает гиперболический закон дисперсии, заданный уравнением $(k_x^2+k_y^2)/\varepsilon_{||} + k_z^2/\varepsilon_{\perp}= \omega^2/c^2$ для материала резонатора: для $\varepsilon_{\perp} < 0$ и $\varepsilon_{||} > 0$ (рис. 9.32,*в*) большие волновые векторы моды k_z соответствуют более низким частотам.

Все реализации, представленные выше, подходят только для создания электрического гиперболического метаматериала. Реализовать магнитный гиперболический метаматериал с $\mu_{\perp}\cdot\mu_{||}<0$ пока удалось только с помощью многослойной структуры «рыболовная сеть» (рис. 9.34,*в*). Было продемонстрировано, что для случая магнитной гиперболической дисперсии, в сравнении с электрической, структура не будет обладать нелокальным откликом и, в связи с этим, будет вести себя как однородная среда, дисперсия которой полностью описывается тензорами ε и μ.

В среднем инфракрасном диапазоне и терагерцовом диапазоне частот гиперболический режим может быть достигнут в обычных однородных материалах, таких как висмут и триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3\cdot H_2SO_4$. Плазменная частота висмута различается в зависимости от того, поляризовано электрическое поле вдоль или перпендикулярно тригональной оси. Ожидается, что для частот, лежащих между этими двумя плазменными частотами (соответствующими длинам волн в диапазоне 53–62 мкм), висмут (без структурирования) будет вести себя как гиперболическая среда. В терагерцовом диапазоне удалось реализовать гиперболический режим,

вырастив кристаллическую структуру висмута на подложке из слюды методом термического осаждения (напыления). Такой материал ведёт себя как гиперболическая среда в нужной части терагерцового диапазона частот.

Известно, что природный графит обладает гиперболической дисперсией в ультрафиолетовой области. Однако π-орбитали атомов углерода в соседних плоскостях графена сильно перекрываются, изменяя структуру электронных зон и приводя к большим безызлучательным потерям. Теоретически был разработан гиперболический метаматериал на основе графена, в котором графеновые листы разделены пластинами диэлектрического материала-основы (рис. 9.34, *е*). Эта структура имеет гиперболические дисперсионные кривые для ТМ-поляризованных волн на терагерцовых частотах, демонстрирует сильный эффект Парселла и может быть настроена путем приложения напряжения на затворе или магнитного поля. Также были предложены метаматериалы на основе графена для структур с гиперлинзами в терагерцовом диапазоне [274, 306].

9.2.12. Применение метаматериалов

Метаматериалы вызывают большой интерес в течение последних десяти лет в различных технологических областях, включая энергетику, оптоэлектронику, информационные технологии и медицину. Благодаря их ключевым характеристикам, таким как расширение полосы пропускания, излучаемая мощность, направленность и контроль направления электромагнитного излучения, это новый класс искусственных материалов, которые могут приобретать электромагнитные свойства, не встречающиеся в природе (электромагнитная маскировка, отрицательные значения диэлектрической проницаемости и показателя преломления). Метаматериалы извлекают свои свойства из своей структуры, а не из материалов, из которых они состоят.

Метаматериалы демонстрируют превосходную гибкость конструкции благодаря своим индивидуальным свойствам и возможности настройки под внешними воздействиями.

Поэтому метаматериалы становятся основой разработок новых устройств и концепций, а также новых приложений.

По мере проектирования новых искусственных сред метаматериалы находят применение в медицинском секторе, автомобилестроении, аэрокосмической промышленности и многих других мета-устройствах (биосенсоры, средства контроля толпы, поглотители, антенны, оптические фильтры, мониторинг инфраструктуры, интеллектуальное управление солнечной энергией, сборщики энергии и даже конструкции, защищающие от землетрясений и т.д.).

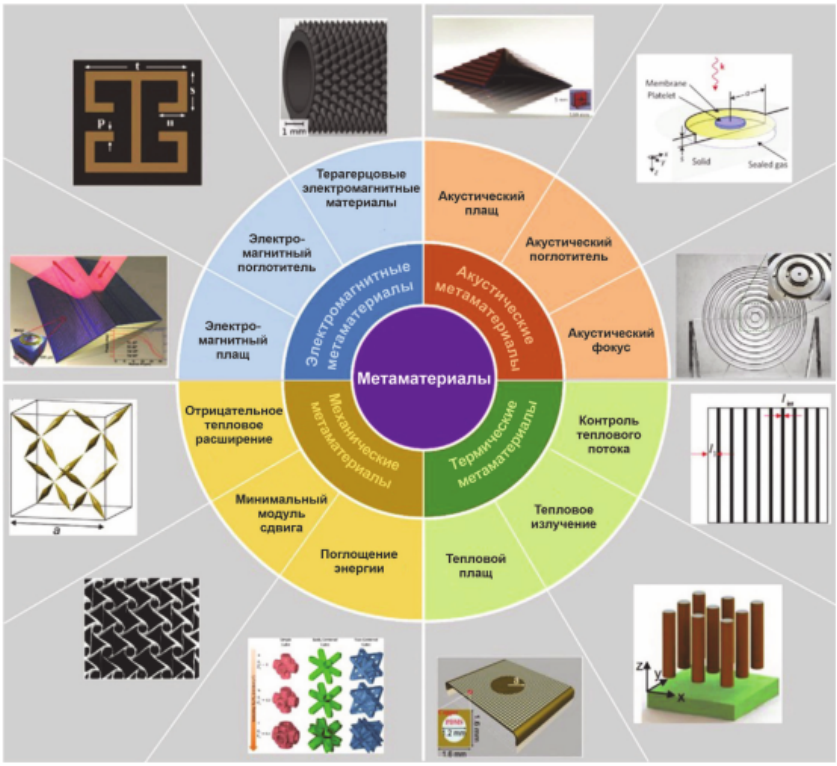


Рис. 9.35. Дорожная карта применений современных метаматериалов

9.2.13. Термические метаматериалы

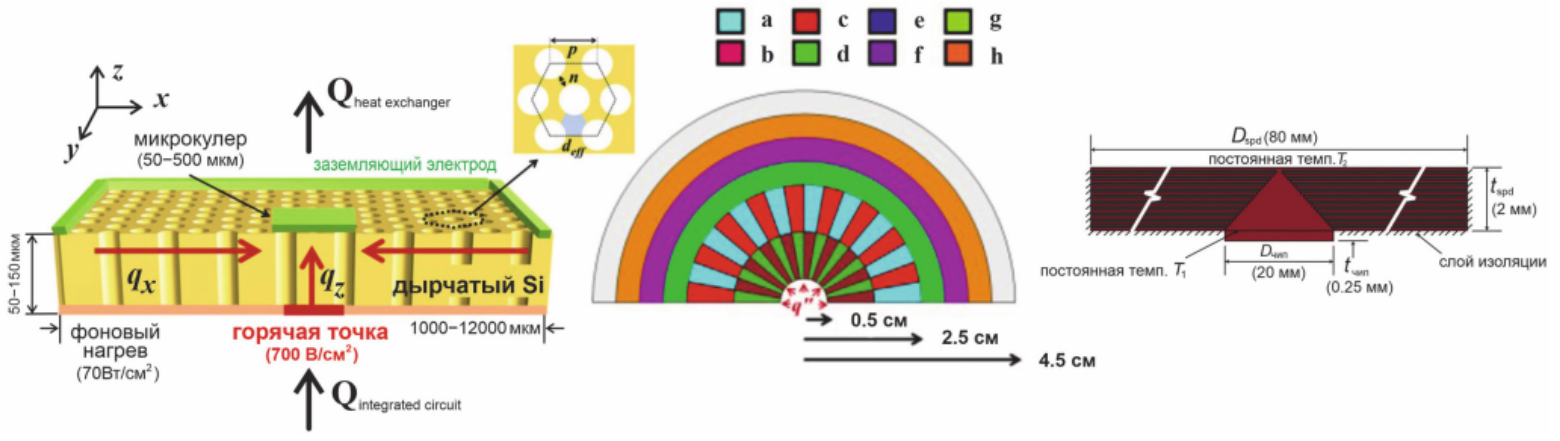
Помимо перечисленных электромагнитных метаматериалов, в последние годы огромный интерес вызвал новый класс так называемых термических метаматериалов (ТММ), которые обладают уникальными свойствами и необычным поведением. Главная их черта – возможность за счет функциональности, структуры и морфологии перераспределять тепловые потоки внутри материала.

Классическая термодинамика в основном помогает пассивно описывать макроскопические тепловые явления природных систем, а это означает, что люди почти не могут изменять тепловые явления, но понимают их в соответствии с четырьмя термодинамическими законами. Напротив, тепловые метаматериалы вместе с основными теориями позволяют активно манипулировать макроскопическими тепловыми явлениями искусственных систем, что позволяет людям изменять тепловые явления по своему желанию. ТММ или устройства на основе таких метаматериалов относятся к тем искусственным структурам, которые обеспечивают новые функции управления теплопередачей. С тех пор, как в 2008 г. была предложена концепция теплового плаща, эта область быстро развивалась с плодотворными результатами исследований, которые варьируются от теоретических

моделей и экспериментальных методов научных исследований до практических применений в промышленности, таких как радиационное охлаждение и инфракрасный камуфляж. Помимо этого, огромный интерес имеется и в информационных и энергетических технологиях. К таким теориям относятся как теории превращений, так и их расширенные теории, которые для удобства называются теоретической термотикой. Четыре области классифицируются в соответствии с различными способами теплопередачи, а именно: теплопроводность, теплопроводность–конвекция, теплопроводность–излучение и теплопроводность–конвекция–излучение. Так же представлены соответствующие эксперименты и приложения. В будущем возможности и проблемы в области термотики метаматериалов будут активно развиваться.

Как указывалось в начале этой главы, одной из важнейших проблем современной и перспективной энергетики, электроники и оптоэлектроники является термоменеджмент – тепловая стабилизация и управление тепловыми потоками внутри устройств. Термометаматериалы могут частично решить такую проблему, использовав новый и оригинальный подход – специальные структуры для отвода тепла (метаструктуры) (рис. 9.36), характеризующиеся анизотропной теплопроводностью и реализующие программируемое и управляемое охлаждение элементов электроники или энергетических устройств. Кремниевая наноструктура с вертикально протравленными сквозными отверстиями (дырчатый кремний) сочетает в себе низкую теплопроводность в направлении плоскости и высокую теплопроводность в поперечном направлении, такая анизотропия идеально подходит для бокового термоэлектрического охлаждения (рис. 9.36, *а*).

Низкая теплопроводность в плоскости из-за существенного фононного граничного рассеяния в небольших перемычках поддерживает большие температурные градиенты для боковых переходов Пельтье. Высокая теплопроводность поперечной плоскости из-за постоянных длинноволновых фононов эффективно рассеивает тепло из горячей точки в систему охлаждения на кристалле. Черные стрелки указывают на граничные условия, используемые для определения потоков тепла от кристалла интегральной схемы к дырчатой кремниевой подложке ($Q_{\text{integrated circuits}}$) и обычных потоков тепла к теплообменнику в вертикальном направлении ($Q_{\text{heat exchanger}}$), соответственно. Красными стрелками показан поток тепла внутри дырчатой Si-подложки в боковом направлении (q_x) и вертикальном направлении (q_z), они направлены на термоэлектрический микроохладитель, поскольку он имеет самую низкую температуру. Размеры $x \times y \times z$ микроохладителя, дырчатой кремниевой подложки и заземляющего электрода составляют (50–500)×(50–500)×(3–20) мкм^3, (1000–12000)×(1000–12000)×(50–150) мкм^3 и (1000–12000)×200×(3–20) мкм^3, соответственно. Размеры подложки дырчатого кремния: размер шейки $n \sim 20$–150 нм, размер шага $p \sim 50$–350 нм; эффективный диаметр d_{eff} и эффективная площадь поперечного сечения кремниевой нанопроволоки и дырчатого кремния показаны синей областью.



а) *б*) *в*)

Рис. 9.36. Схема перераспределения тепловых потоков с использованием термических метаматериалов:
а) термоэлектрическая система охлаждения на основе дырчатого Si, обеспечивающая эффективную передачу тепла от локального источника тепла к объемной структуре теплоотвода; *б*) вычислительное моделирование теплового диффузора на дырчатом Si; *в*) поперечное сечение теплорастекателя из метаматериала с чередующимися слоями Cu (с высокой теплопроводностью) и ПДМС (с низкой теплопроводностью), диаметр и толщина растекателя тепла D_{spd} = 80 мм, t_{spd} = 2 мм, диаметр и толщина чипа $D_{чип}$ = 20 мм, $t_{чип}$ = 0,25 мм);

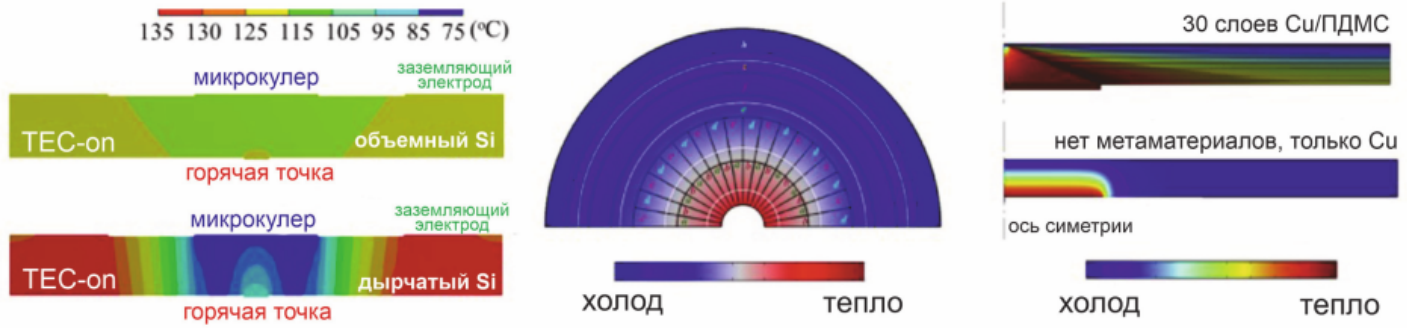


Рис. 9.36. Окончание:

г) поперечные сечения функционирующих систем термоэлектрического охлаждения (TEC-on) на основе дырчатого Si и на основе объемного Si с микроохладителем 250 × 250 мкм^2 и боковой подложкой 1000×1000 мкм^2. При тепловом потоке горячей точки 700 Вт/см^2 и фоновом нагреве 70 Вт/см^2, с тем же приложенным током (0,9 А) и входной мощностью (0,07 Вт), температурный градиент между микроохладителем и заземляющим электродом системы на основе дырчатого Si на 40°С больше, чем у системы на основе объемного Si, а температура горячей точки дырчатой кремниевой системы на 15°С меньше, чем у объемной кремниевой системы; *д*) вычислительное моделирование теплового диффузора (эффективный отвод тепла через анизотропный композиционный метаматериал); *е*) температурные профили для однородного материала на основе меди и растекателя тепла на основе метаматериала

Дырчатый кремний обеспечивает желаемую анизотропию теплопроводности, при которой низкая теплопроводность в плоскости поддерживает температурные градиенты, необходимые для эффектов Пельтье, а высокая теплопроводность в поперечной плоскости эффективно рассеивает тепло от локальной горячей точки к объемной структуре теплоотвода

Рисунок 9.37 демонстрирует перераспределение температурных полей в подобных термических метаматериалах.

Интегральные схемы или миниатюрная портативная электроника требуют адаптивного терморегулирования при определенных температурах. Тепловые метаматериалы (ТММ), которые искусственно манипулируют теплом, проходящим через среду, продемонстрировали инновационные тепловые функции в масштабе континуума. Однако они не могут реализовать настраиваемые тепловые функции в локальных точках в зависимости от рабочих температур. По этой причине необходимо создать функциональные материалы в виде термочувствительных ТММ, реализованных за счет модульной конструкции термически настраиваемых элементарных ячеек.

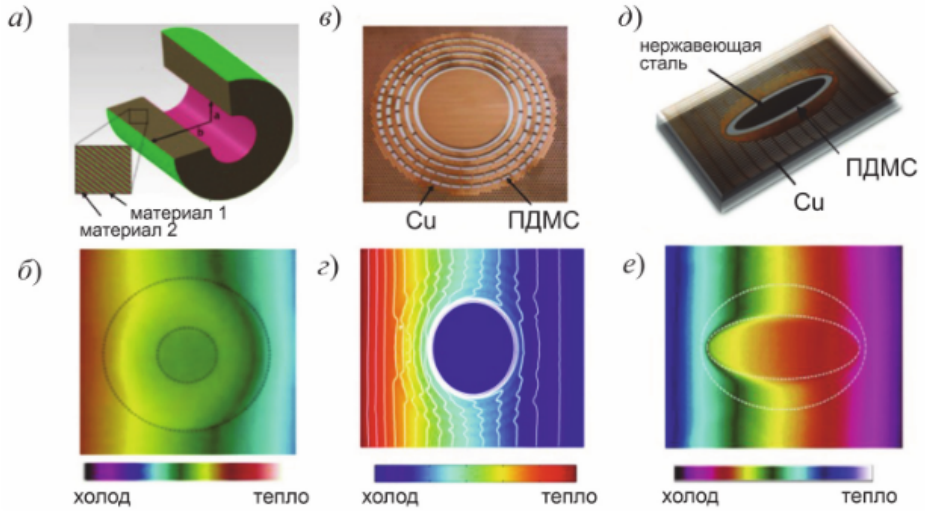


Рис.9.37. Перераспределение температурных полей в термических метаматериалах: *а*) схема многослойного теплового плаща (40 чередующихся слоев натурального латексного каучука (материал 1) и силиконовых эластомеров с наночастицами BN (материал 2)); *б*) экспериментально измеренное распределение температуры в нем; *в*) тепловой плащ на основе трансформационной оптики (структура медных колец и мостиков с ПДМС в промежутках, медный диск в середине устройства скрыт от наружного теплового зондирования) и *г*) распределение температуры – центральная область холоднее, чем ее окружение, без нарушения внешнего распределения температуры; *д*) схема эллиптического теплового плаща и *е*) измеренный тепловой профиль при распространении тепла слева направо

При изменении температуры окружающей среды настраиваемые термодвигатели могут динамически включать/выключать свои внутренние функции для управления анизотропной передачей тепла за счет перехода теплопроводности от нанокомпозитов с внутренним фазовым переходом (*англ.* phase change nanocomposites, PCNC), а их модульная конструкция реализует термочувствительные тепловые экраны с переключаемыми функции. В частности, имеет место вариант, когда слоистые структуры из нержавеющей стали и PCNC из н-октадекана с внедренными углеродными нанотрубками и медным порошком изготавливаются как настраиваемые термопереключатели.

Их модульная структура дает возможность создания термочувствительных ТМ, что подтверждается исчезновением и появлением термоэкранированных режимов в низко- и высокотемпературном диапазоне. Потенциальное использование новой концепции продемонстрировано в качестве настраиваемых интерфейсов между рассеиванием тепла и изоляцией для защиты чувствительных к температуре компонентов. Эта работа открывает новые возможности для традиционных пассивных ТМ, такие как локальная температурная адаптация, интерфейс активного термоконтроля и смягчение тепловых помех.

9.3. Материалы наноплазмоники и нанофотоники

9.3.1. Основные понятия

Электроны и фотоны могут сосуществовать как единое целое, называемое поверхностным плазмоном – элементарное возбуждение, обнаруженное на границе раздела между проводником и изолятором. Благодаря своей гибридной электрической и фотонной природе плазмоны позволяют точно контролировать фотоны на наноуровне.

Плазмоны встречаются в ярких оттенках окон-витражей, цвет которых обусловлен маленькими металлическими наночастицами, внедренными в стекло. Они также обеспечивают основу для биосенсоров, изменяющих цвет (таких как домашние тесты на беременность), фототермического лечения рака, повышения эффективности фотоэлектрических элементов и наноразмерных лазеров. Хотя поверхностные плазмоны были впервые идентифицированы почти 55 лет назад, многие из их интересных применений еще впереди. Ниже рассматриваются вопросы и перспективы плазмоники – от инструментов определения характеристик, которые позволили исследовать плазмоны в нанометровом масштабе, до новых материалов, которые могут обеспечить активную и квантовую плазмонику с низкими потерями.

В пределах досягаемости находятся самые разнообразные приложения: от интегральных плазмонных схем для нанофотонных вычислений до плазмонных оптических пинцетов для манипулирования наноразмерными частицами и белками.

9.3.2. Оптические свойства наноструктур: нанофотоника

Электромагнитные (ЭМ) свойства наноструктур являются важным направлением исследования наномира и использования различных нанотехнологий.

К сожалению, здесь нет возможности показать все многообразие ЭМ свойств наноструктур, поэтому будут рассмотрены только избранные оптические свойства, многие относящиеся к этой теме вопросы изложены в литературе [248, 249, 250, 252, 254].

В основе методов исследования оптических свойств наноструктур и наноматериалов лежит техника оптической спектроскопии, где изучаются такие характеристики, как поглощение, рассеяние и излучение в зависимости от длины волны (или частоты). Также используют методы электронного поглощения, фотолюминесценции, инфракрасного поглощения, рамановского рассеяния, динамического рассеяния света и т.п.

9.3.2.1. Общие представления

Особенности размерных и других эффектов в последние годы сформировали новые области квантовой и оптической электроники и электродинамики – нанофотонику, наноплазмонику и физику метаматериалов.

На рисунке 9.38 представлена диаграмма современных областей в зависимости от используемых частот и пространственных масштабов. Это обширные области исследований, поэтому нет возможности подробно рассказать об этих направлениях, но изложим общие представления о них.

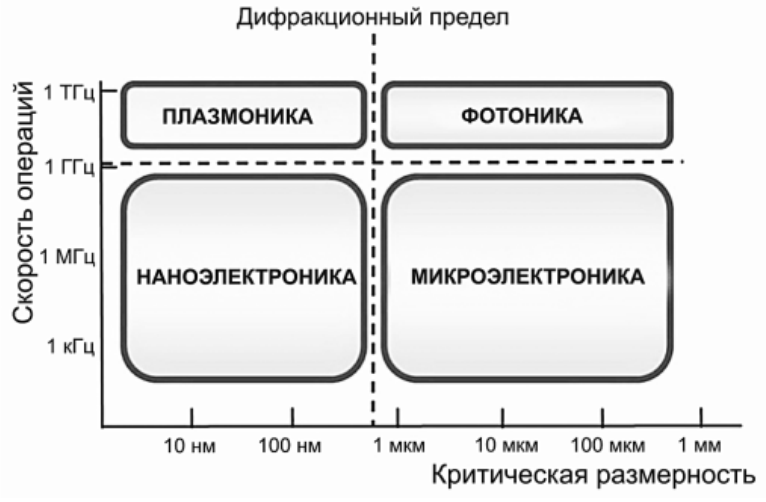
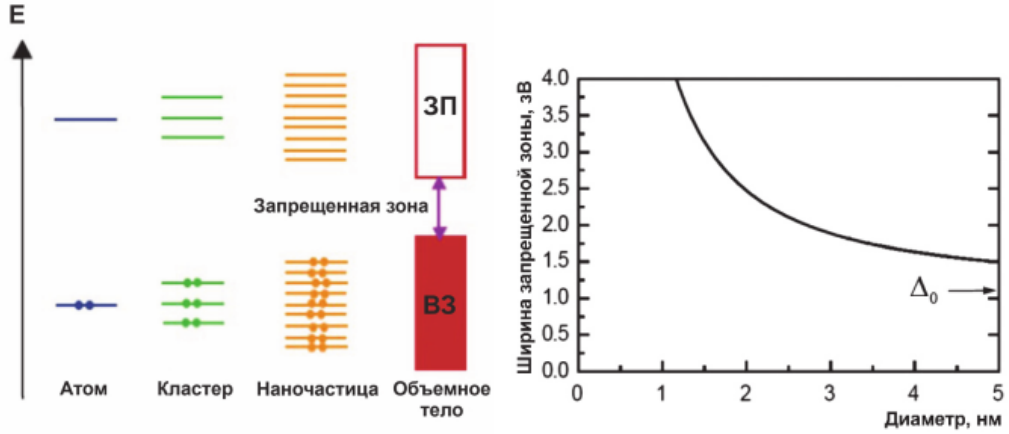


Рис. 9.38. Используемые частоты и пространственные масштабы современных направлений и технологий

Прежде всего, отметим, что взаимодействие вещества с электромагнитным полем определяется заряженными частицами и токами, поэтому необходимо знать, что представляют собой носители заряда в теле и каков их энергетический спектр. В частности, на рис. 9.39 показана схема энергетических зон в телах различной размерности (уменьшение расстояний между разрешенными состояниями с ростом размеров тела). Очевидно, что размерность имеет важное значение для определения взаимодействия тела с ЭМ полем.



а) *б*)

Рис. 9.39. Схема энергетических зон в телах различной размерности:
а) уменьшение расстояний между разрешенными состояниями с ростом размеров тела;
б) зависимость ширины запрещенной зоны в полупроводнике от размера (показана ширина ЗП для объемного материала Δ_0)

9.3.2.2. Оптические свойства наночастиц, нанопроволок и нанотрубок

Поскольку энергетический спектр электронов зависит от размерности, необходимо рассмотреть простейшие примеры 0D- и 1D-наноструктур.

А. Оптические свойства наночастиц

Сначала рассмотрим характер поглощения ЭМ поля наночастицами. В этом случае имеет место сильная зависимость эффективности поглощения как от размеров наночастиц, так и от их формы. На рисунке 9.40 показана эффективность поглощения кубических нанокристаллов серебра размером 4,5 нм в вакууме и в среде SiO_2 для различной их формы. Даже небольшое изменение формы наночастицы заметно меняет эффективность поглощения, что видно из рис. 9.41. Представляет интерес зависимость величины экстинкции (суммы рассеяния и поглощения в веществе) (рис. 9.42).

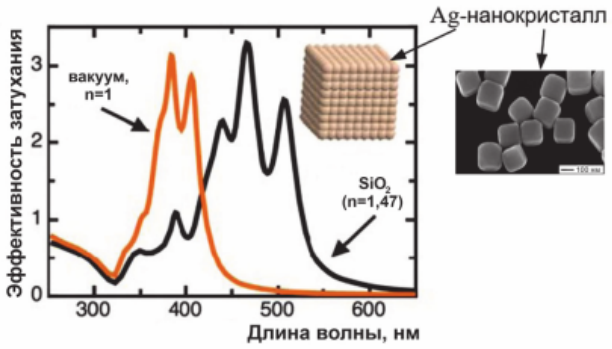
Практический интерес представляет поглощательная способность наночастиц, особенно правильной, например сферической, формы, поскольку она определяет во многих приложениях цвет вещества. В качестве примера на рис. 9.43 показаны поглощательная способность полых золотых наносфер с диаметрами в диапазоне 25 до 45 нм как функция длины волны и вид растворов с такими наносферами.

Спектры поглощения для наночастиц Si при разных длинах волн возбуждения (360 нм, 400 нм и 380 нм) и излучения (фотолюминесценции) в зависимости от размеров и материала наночастиц показаны на рис. 9.44, *а*. Особый интерес представляют эффекты катодолюминесценции в наночастицах и нанокристаллах (генерация излучения под действием электронного тока).

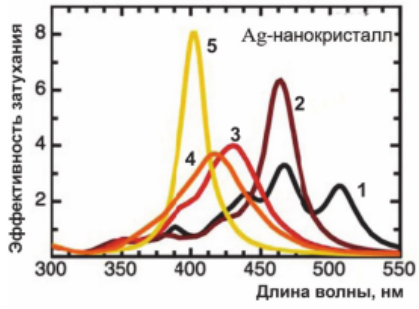
На рисунке 9.44, *б* показано оптическое поглощение в растворе с наночастицами по сравнению с энергетическими потерями в вакууме для наночастиц золота в форме декаэдров размером ~ 60 нм.

Представляют также большой научный и практический интерес электролюминесцентные свойства нанокристаллов в матрице, что важно для разработки наноразмерных источников излучения, в частности светодиодов.

Электролюминесцентные свойства кремниевых нанокристаллов в матрице Al_2O_3 приведены на рис. 9.45.



а)



б)

Рис. 9.40. Эффективность поглощения кубических нанокристаллов серебра размером 4,5 нм в вакууме и в среде SiO_2 (*а*) и для различной их формы (*б*):
1 – куб, *2* – усеченный куб, *3* – кубооктаэдр, *4* – икосаэдр, *5* – сфера

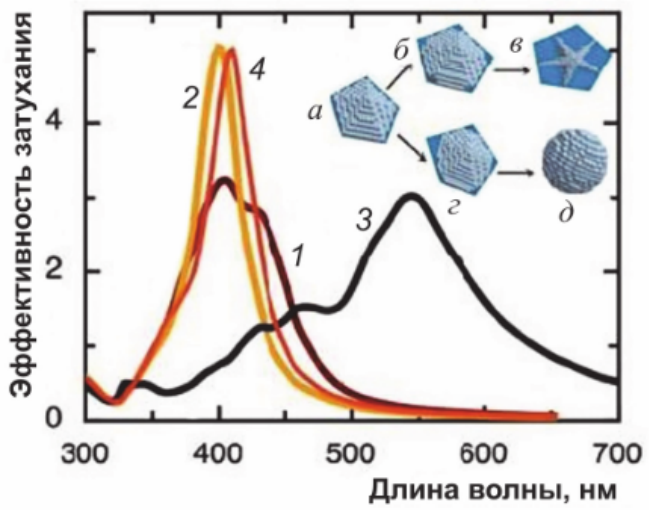


Рис. 9.41. Эффективное поглощение для Ag-нокристалла серебра в форме декаэдра и его модификаций:
1 – декаэдр, *2* – знак, *3* – звезда, *4* – скругленный и сфера
(структура: *а* – декаэдр, *б* – знак, *в* – звезда, *г* – скругленная, *д* – сфера)

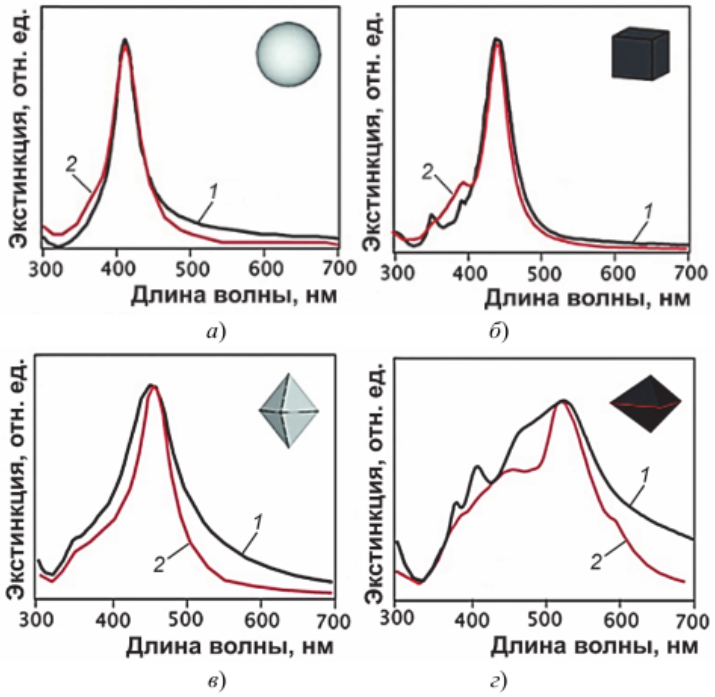


Рис. 9.42. Экстинкция как функция длины волны для различных форм наночастиц:
1 – эксперимент и *2* – расчет

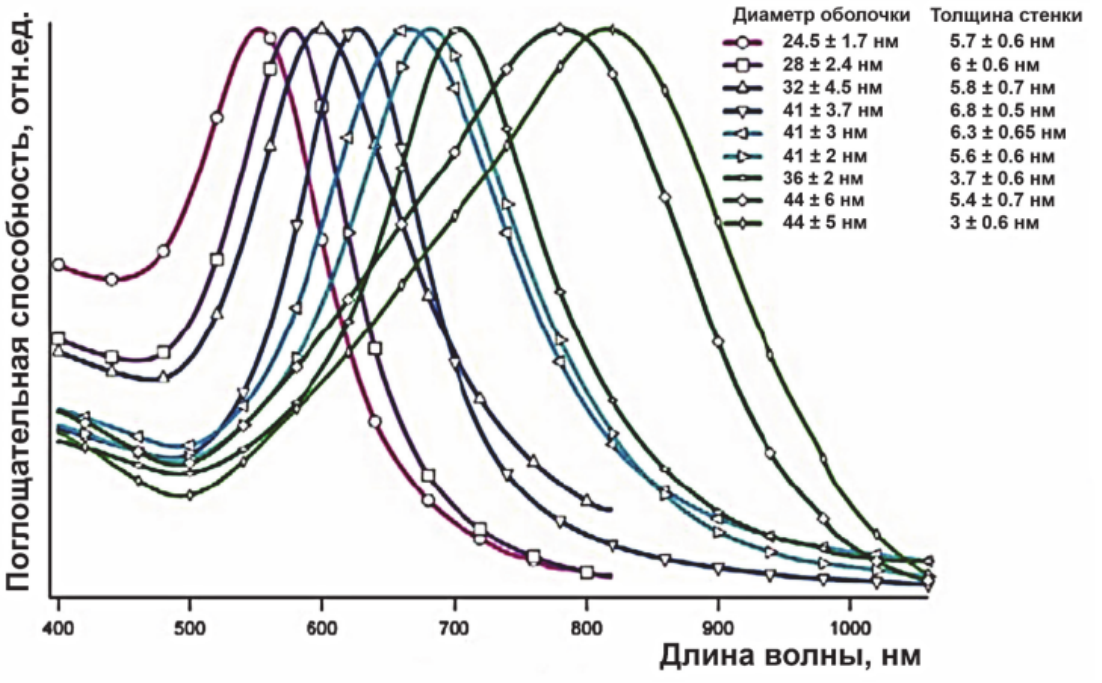
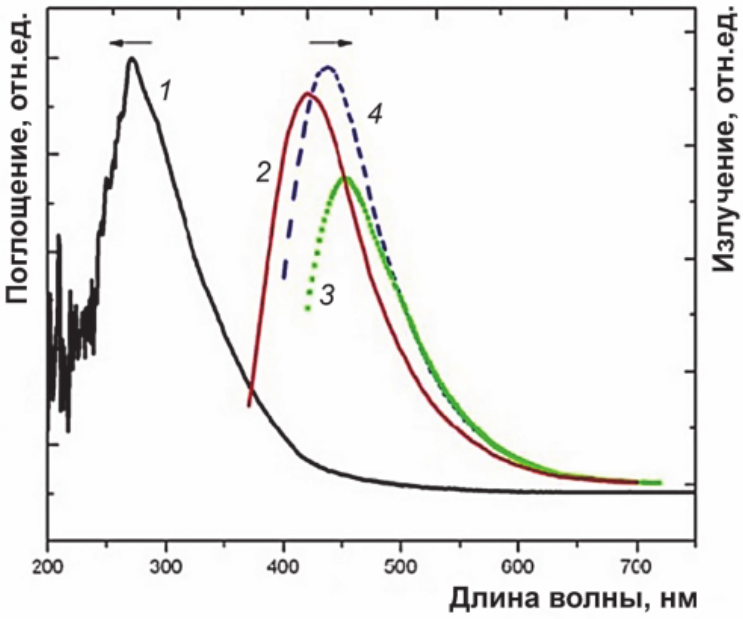
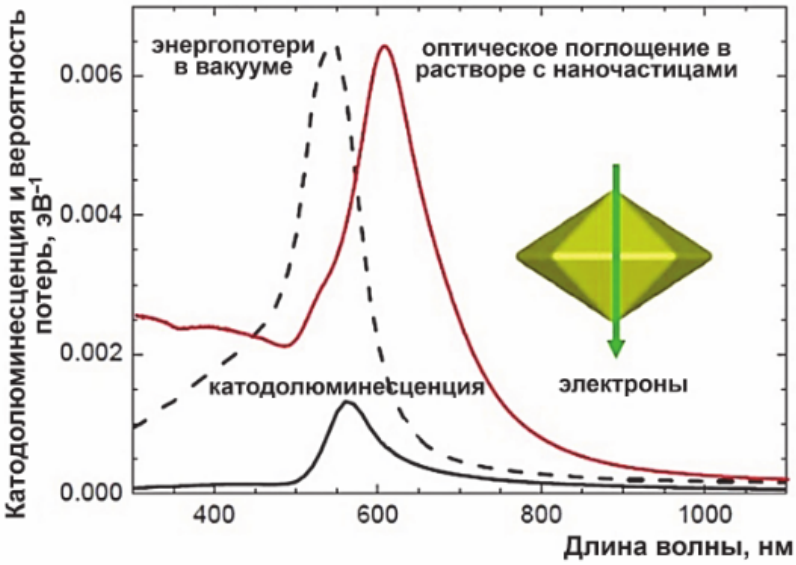


Рис. 9.43. Поглощательная способность полых золотых наносфер с диаметрами в диапазоне 25 до 45 нм как функция длины волны (*а*) и растворы с такими наносферами (*б*)



а)



б)

Рис. 9.44. Спектр поглощения (*1*) и спектры фотолюминесценции при комнатной температуре для Si-наночастиц при различных длинах волн возбуждения (*2* – 360 нм, *3* – 400 нм, *4* – 380 нм) (*а*); катодолюминесценция и энергетические потери для наночастиц золота (декаэдр, 60 нм) (*б*)

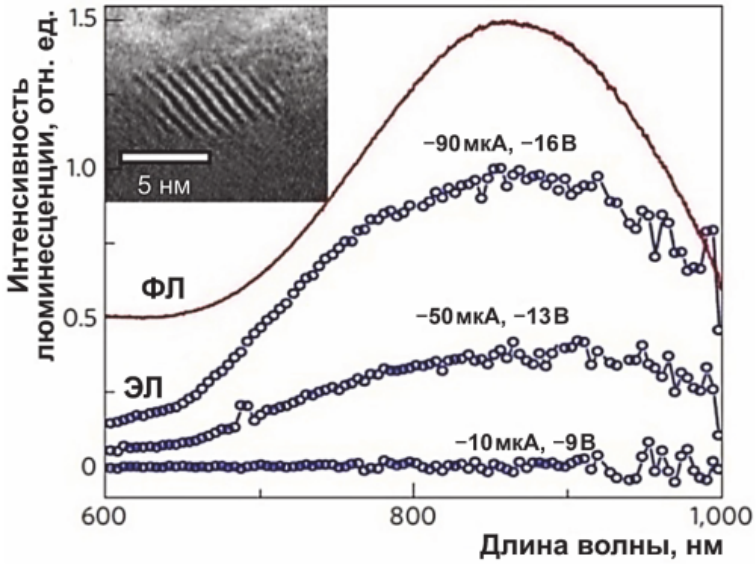
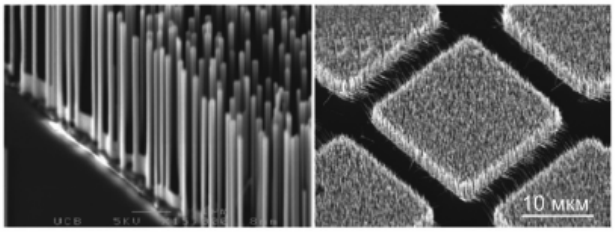


Рис. 9.45. Электролюминесцентные свойства кремниевых нанокристаллах в матрице Al_2O_3

Б. Оптические свойства нанопроволок (НП)

Нанопроволоки так же, как и наночастицы в последнее время играют важную роль в разработке и создании новых высокоэффективных оптических устройств с размерными эффектами. Структуры с вертикально ориентированными НП показаны на рис. 9.46.



а) *б*)

Рис. 9.46. Сканирующая электронная микроскопия леса нанопроволок ZnO [001] на вайфере из сапфира (*а*) и нанопроволоки GaN [110] на подложке из γ-$LiAlO_2$ (*б*)

Некоторые свойства НП для оптоэлектронных применений приведены в табл. 9.5, а функциональные оптические особенности различных нанопроволок – в табл. 9.6. Имеется множество важных приложений таких наноструктур как в оптоэлектронике лазеров, светодиодов, солнечных ячеек, так и в системах оптоэлектронных коммуникаций.

Таблица 9.5

Свойства некоторых нанопроволок для оптоэлектронных применений

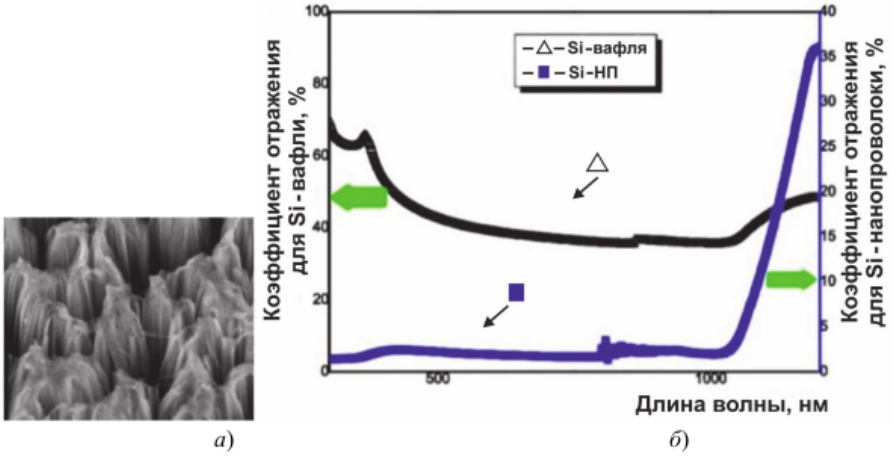
Материал	Ширина запрещенной зоны, эВ	Форма поперечного сечения	Длина, мкм	Диаметр, нм	Коэффициент преломления при $\lambda = 1064$ нм
GaN	3,47 (прямая)	▲ ; ⬢	1–300	10–200	2,26
SnO_2	3,6 (диполь)	▬	1–5000	5–1000	1,94
ZnO	3,37 (прямая)	▬ ; ⬢	1–50	10–200	1,96
Si	1,12 (непрямая)	⬢	1–15	5–200	3,6

Таблица 9.6

Функциональные оптические данные различных нанопроволок

Нанопроволоки	Оптические функции	Характеристики
GaN	Нанолазеры	Длина волны излучения 370–390 нм Порог генерации ~500 нДж/см^2 Добротность 500–1500
	Светоэмиттирующие диоды	Длина волны излучения 370–400 нм
ZnO	Нанолазеры	Длина волны излучения 370–400 нм Порог генерации – > 70 нДж/см^2 Добротность 1000–1500
	Преобразователь частот	Высокая чувствительность
	Солнечные ячейки	Эффективность преобразования ~ 3,5%
	Фотодетекторы	Ультрафиолетовый детектор
SnO_2	Волноводы	Потери при распространении 1–8 Дб/мм
	Оптические сенсоры ближнего поля	Детектирование отдельных молекул

Для различных приложений имеют значение коэффициенты отражения от наноструктур. На рисунке 9.47 показаны зависимости коэффициентов отражения в разных спектральных диапазонах от длины волны для кремниевой вафли и кремниевых нанопроволок, для которых коэффициент отражения существенно ниже, чем для вафель, что позволяет создавать управляемые по отражательной способности наноструктуры.



а) *б*)

Рис. 9.47. Изображение леса кремниевых нановолок (*а*) и коэффициенты отражения для Si-вафель и Si-НП (*б*)

В. Оптические свойства нанотрубок

Оптические свойства УНТ связаны с электронным спектром и 1D-плотностью состояний (сингулярности Ван Хова) (рис. 9.48, *а*) и соответствующими электронными переходами (рис. 9.48, *б*), обозначаемыми как S_{11}, S_{22} и M_{11},… (для полупроводниковых или металлических УНТ) или как E_{11}, E_{22},… (для УНТ с неизвестным типом проводимости); C_i, V_i – соответственно дно i-й проводимости и i-й валентной зоны. Энергия между указанными сингулярностями зависит от структуры нанотрубок. Существует так называемое приближение Катауры, где показана энергия электронных переходов с ростом диаметров УНТ (рис. 9.49). В таком приближении можно рассчитать для УНТ ширину запрещенной зоны, зависимость от диаметра и индексов хиральности (n, m). Данные осцилляции кривых на рис. 9.49 как раз показывают сильную внутреннюю зависимость энергетических спектров от указанных индексов.

Оптическое поглощение в УНТ отличается от поведения 3D-материалов наличием пиков поглощения (рис. 9.48, *а*), а не монотонным ростом с увеличением энергии облучения. Для исследования оптических свойств нанотрубок применяют несколько методов (подробнее в [248, 252, 253]).

Рамановская спектроскопия (*RS*) имеет хорошее пространственное разрешение ($\sim 0,5$ мкм) и высокую чувствительность (даже для одной УНТ), поэтому она наиболее популярна для измерений свойств УНТ. Кроме того, рамановские спектры в ОСУНТ резонансны, т.е. возбуждаются только тогда, когда энергия лазерного излучения при возбуждении равна ширине запрещенной зоны. Помимо *RS* используют технику фотолюминесценции, дающую в некоторых случаях дополнительную информацию.

а)

б)

Рис. 9.48. Поглощение одностенными УНТ внутри основного материала как функция энергии (*а*) и схема плотности электронных состояний в полупроводниковых одностенных УНТ (стрелками показаны доминирующие переходы вклада в поглощение и излучение) (*б*)

Различные оптические свойства УНТ соответствуют коллективным возбуждениям, что отвечает пикам на рамановских спектрах (рис. 9.48, *б*). Среди этих возбуждений различают радиальные моды (RBM), *G*-моду (от graphite), соответствующую плоским вибрациям углеродных атомов и встречающуюся в большинстве графитоподобных материалов (в ОСУНТ *G*-мода сдвинута в область более низких частот (k_G ~ 1580 см$^{-1}$) по сравнению с графитом и расщепляется на несколько пиков), *D*-моду, возникающую вследствие структурных дефектов (во всех графитоподобных материалах); в этом смысле отношение интенсивности для *G*/*D* мод используют для определения качества нанотрубок (для качественных нанотрубок $G/D > 100$).

Радиальное движение нанотрубок (радиальная «дыхательная» мода, *англ.* radial breathing mode, RBM) соответствует радиальному расширению-сжатию НТ с частотой ω_{RBM} (в $см^{-1}$), которая зависит от диаметра НТ по соотношению $\omega_{RBM} = 10 + 223/d$, где d – диаметр НТ, нм. Типичное значение этой частоты находится в диапазоне $\omega_{RBM} \approx 100–350$ $см^{-1}$. Помимо указанных имеет место еще так называемая G'-мода, связанная с неидеальностью нанотрубок (ее логичнее называть D'-модой, но принято обозначать G'). Имеют место еще обертоны (более высокие моды), такие, например, как комбинация RBM+G-моды с k_{RBM+G} ~1750 нм, что видно из рамановских спектров (рис. 9.49).

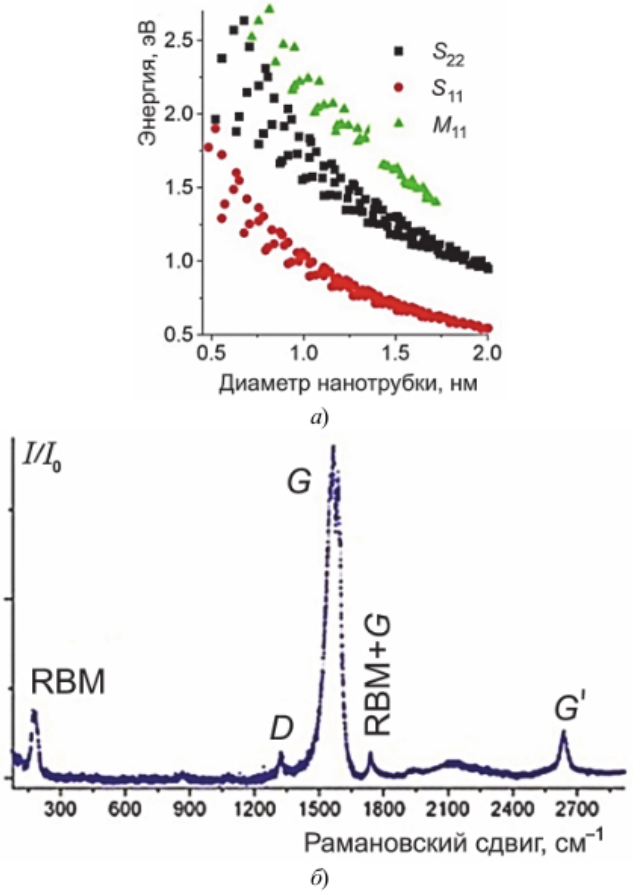
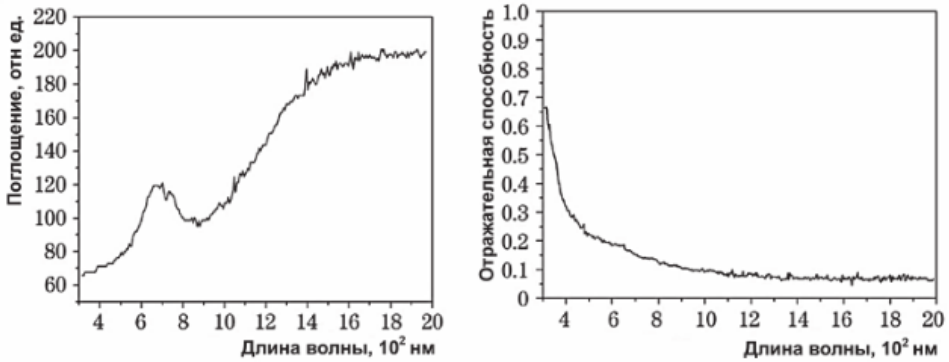


Рис. 9.49. Зависимости энергии поглощения от диаметра нанотрубок (*а*) и рамановские спектры оптического поглощения ОСУНТ (*б*)

УНТ характеризуются очень большим аспектным отношением ($L/d >> 1$), поэтому упругое рассеяние на них (рэлеевское рассеяние) имеет сильную угловую зависимость (анизотропию), что можно использовать для получения дополнитель-

ной оптической информации. Наконец, нанотрубки обладают так называемым антенным эффектом: лес нанотрубок, расположенный на подложке, имеет характерное угловое и спектральное распределения рэлеевского рассеяния при отражении света, которое зависит от длины нанотрубки. Поглощение и отражательная способность пленки МСУНТ как функции длин волн представлены на рис. 9.50.



а) *б*)

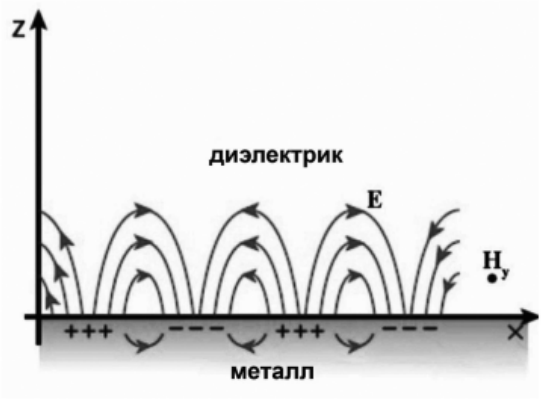
Рис. 9.50. Поглощение и отражательная способность пленки многостенных углеродных нанотрубок

9.3.3. Наноплазмоника и оптические свойства

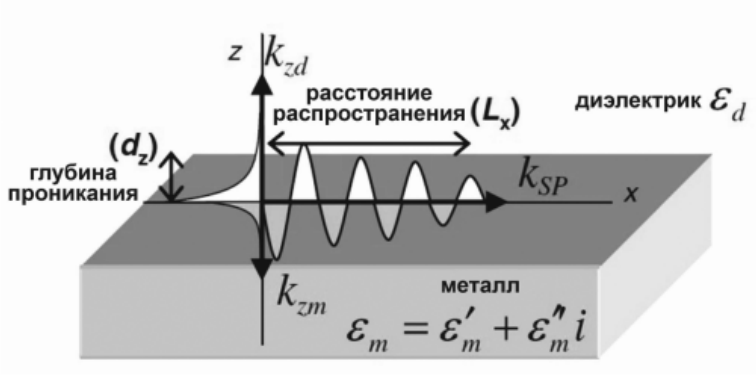
Помимо объемных свойств материалов, особый интерес представляет изучение и использование электромагнитных свойств их поверхности. Важнейшим ЭМ эффектом на поверхности является возбуждение и распространение так называемых поверхностных плазмон-поляритонов (ППП, *англ.* surface plasmon polaritons, *SPP*) – электромагнитных волн оптических, как правило, частот, которые распространяются по поверхности проводника. Особенностью ППП является возможность удержания («ловушки») ими оптических фотонов много ниже дифракционного предела. Это позволяет контролировать взаимодействие света и вещества, что важно для разработки приборов субдифракционной оптики, включая магнитооптические системы хранения информации, микроскопию, солнечные ячейки, источники для светоэмиттирующих диодов, квантовые каскадные лазеры и т.п.

Электронный газ в металлах осциллирует, и квантование этого движения приводит к понятию плазмона. Специфические плазмонные колебания на поверхности проводника (металла), имеющего отрицательную диэлектрическую постоянную, на границе с диэлектриком (положительная диэлектрическая функция) носят название «поверхностных плазмонов» (ПП). Для поверхностных плазмонов их частота ω_{SP} отличается от частоты плазмонов в объеме ω_p. Флуктуации электрического заряда в ПП, которые локализованы на границе металл–диэлектрик, сопровождаются флуктуациями

продольного и поперечного электромагнитных полей, которые называются поверхностными плазмон-поляритонами (ППП). Плазмоны представляют собой коллективные колебания свободных электронов в металлах. Движение электронного газа относительно покоящихся ионов во внешнем электрическом поле и представляет собой плазмоны с энергией $\varepsilon_p = \hbar\sqrt{ne^2/m\varepsilon_0}$, где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. На поверхности металла плазмоны существуют в форме поверхностных плазмон-поляритонов, которые также называются поверхностными плазмонами. Схема таких поверхностных возбуждений показана на рис. 9.51. Когда одна из ППП электромагнитных мод взаимодействует на поверхности с внешним электромагнитным излучением (например, светом), возникают новые оптические свойства, контролируемые, в том числе, структурой и свойствами поверхности. Эта область исследований и разработок носит специальное название «плазмоника». Если свойства поверхности контролируются на наноуровне, говорят о наноплазмонике.



а)



б)

Рис. 9.51. Схема возникновения и распространения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП):
а) распределение электромагнитного поля; *б*) динамика поляритонов вдоль поверхности

Рассмотрим схему получения соотношений для описания плазмонов. Пусть имеет место так называемый электростатический предел $L<<\lambda$, электрическое поле имеет вид $\vec{E}_0^{вн}(t)=\vec{E}_{01}\exp(-i\omega t)+\vec{E}_{02}^{*}\exp(-i\omega t)$, тогда из уравнений Максвелла следует, что

$$\mathrm{div}\left[\varepsilon(\vec{r},\omega)\vec{E}(\vec{r},\omega)\right]=0,\ \vec{E}(\vec{r},\omega)=-\nabla\phi(\vec{r},\omega),\ \vec{H}=0, \tag{9.15}$$

$$\mathrm{div}\left[\varepsilon(\vec{r},\omega)\nabla\phi(\vec{r},\omega)\right]=0. \tag{9.16}$$

Из уравнения (9.15) следует, что $\varepsilon(\omega)=0$. Если взять идеальныйвй металл и описывать его в рамках модели Друде, то диэлектрическая проницаемость будет выражаться как $\varepsilon(\omega)=1-\omega_p^2/\omega^2 \Rightarrow \omega_p=\sqrt{4\pi e^2/m}$, где n, e, m – соответственно концентрация, заряд и масса электронов. Описание ППП проводится следующим образом (рис. 9.51). Волновой вектор ППП k_{SP} вдоль оси x (параллельно поверхности) можно записать в виде соотношения для металлов $\varepsilon_1=\varepsilon_1'+i\varepsilon_1''$ и диэлектриков ε_2:

$$k_{SP}=(\omega/c)\sqrt{\frac{\varepsilon_1'\varepsilon_2}{\varepsilon_1'+\varepsilon_2}}+(\omega/c)\left[\frac{\varepsilon_1'\varepsilon_2}{\varepsilon_1'+\varepsilon_2}\right]^{3/2}(i\varepsilon'/2\varepsilon_1'^2). \tag{9.17}$$

Первый член в соотношении (9.17) обычно называют дисперсионным соотношением ППП, которое определяет $\omega_{SP}=ck_{SP}\left(\frac{\varepsilon_1'\varepsilon_2}{\varepsilon_1'+\varepsilon_2}\right)^{-1/2}$. Заметим, что величина k_{SP} всегда много больше значения волнового вектора электромагнитного поля, распространяющегося в диэлектрической среде (например, вакууме или воздухе), поскольку $\varepsilon_1'<0$ для области длин волн видимого света. Последнее означает, что ППП могут распространяться внутри областей с размерами много меньшими длин вон, в том числе в наномасштабах. Это одно из замечательных свойств ППП, позволяющее создавать оптические волноводы или оптические цепи внутри наноразмерных структур. Заметим, что $k_{SP}\to\infty$ ($\lambda_{SP}==2\pi/k_{SP}\to 0$), если $\varepsilon_1'+\varepsilon_2\to 0$; второй член в (9.17) определяет затухание ППП. Волновой вектор ППП k_{zi} вдоль z- направления (перпендикулярно поверхности) внутри металла (i=1) или внутри диэлектрика (i=2) есть $k_{zi}=\sqrt{\varepsilon_i(\omega/c)^2-k_{SP}^2}$, $i=1,2$. Отметим, что k_{zi} – мнимая величина, поскольку $k_{SP}^2>\varepsilon_i(\omega/c)^2$. Это означает, что ППП не могут распространяться вдоль направления z, а экспоненциально затухают. Вычисления для конкретных материалов показывают, что глубина проникания ЭМ поля внутрь материала d_z сильно зависит от длины волны, но практически всегда меньше, чем 1 мкм. В частности, для Au: при λ = 500 нм $d_z\approx 4\cdot10^{-8}$ м, при λ = 1000 нм $d_z\approx 3\cdot10^{-7}$м, при λ = 1500 нм $d_z\approx 7\cdot10^{-7}$м (для Ag и Al примерно такие же значения). Такие малые величины d_z означают, что ЭМ поле в плазмон-поляритонах сильно локализовано и имеет очень большую величину непосредственно на границе.

Помимо плоских границ, ППП могут быть локализованы и в меньших размерностях, например в одномерных структурах (нанопроволоках). Можно также локализовать ППП внутри нульмерных структур, расположенных на поверхности, например, на наночастицах. Такие локализованные ППП используются в большом наборе приложений: сенсоры с повышенной чувствительностью за счет плазмонного резонанса, рамановское рассеяние и оптические изображения со сверхразрешением и очень высокой чувствительностью. Кроме того, в последнее время появились новые направления – плазмонные метаматериалы (см. ниже), плазмонная терапия в медицине и повышение эффективности в светодиодных технологиях с использованием поверхностных плазмонов.

Рассмотрим плазмонные возбуждения в металлических наночастицах. (рис. 9.52). Пусть на наночастицу падает электромагнтное поле вида $\vec{\mathrm{E}}_0^{\text{вн}}(t) = \vec{\mathrm{E}}_{01}\exp(-i\omega t) + \vec{\mathrm{E}}_{02}^{*}\exp(-i\omega t)$. Тогда уравнение для осциллятора, представляющее собой выражение для колебаний плотности заряда под действием поля с соответствующим затуханием, будет иметь вид

$$m\frac{\mathrm{d}^2\vec{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}t^2} = -m\omega_0^2\vec{\mathrm{r}} = m\gamma\frac{\mathrm{d}\vec{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}t} + q\vec{\mathrm{E}}_0 + m\tau\frac{\mathrm{d}^3\vec{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}t^3} \qquad (9.18)$$

где $\tau = 2q^2/3mc^3$ – время затухания осцилляций.

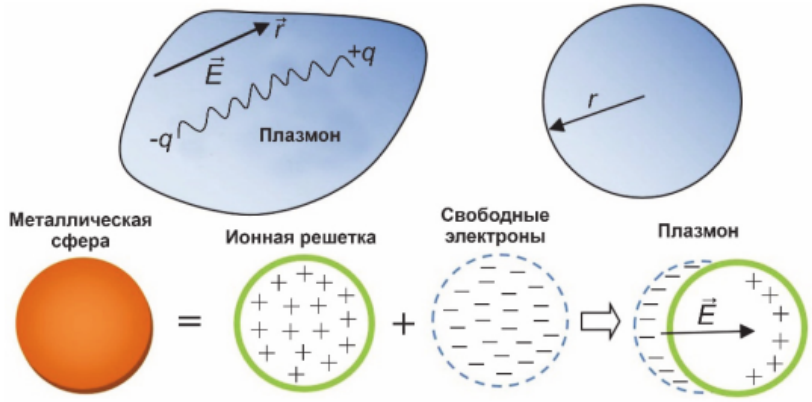
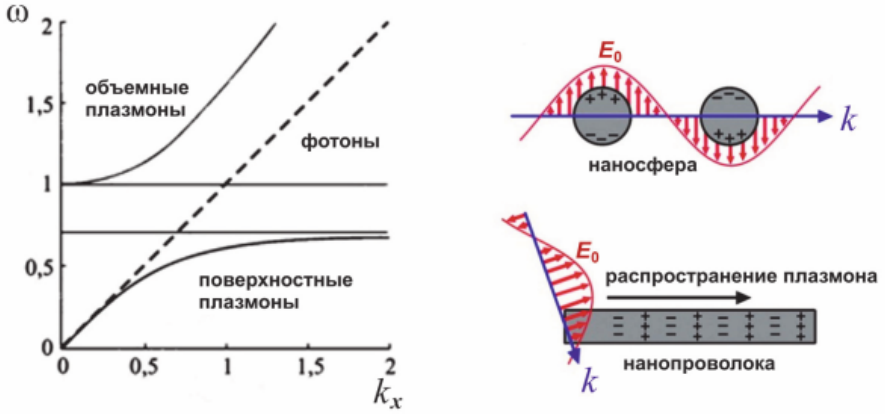


Рис. 9.52. Схема разделения заряда и генерации плазмонов в металлических наночастицах

Дипольный момент можно записать в виде $\vec{\mathrm{p}}(t) = q\vec{\mathrm{r}} = \alpha(\omega)\vec{\mathrm{E}}_0(t) + KC$, где поляризуемость можно выразить как

$$\alpha(\omega) = \frac{(q^2/m)}{\omega_0^2 - \omega(\omega + i\gamma) - i\omega^3\tau} \qquad (9.19)$$

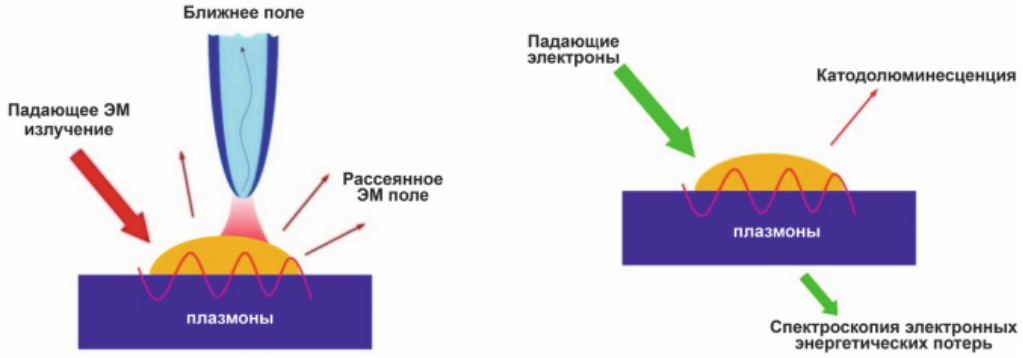
При этом $\mathrm{Im}\{-1/\alpha(\omega)\} = (2\omega^3/3c^3) + \gamma m\omega/q^2$. В рамках диэлектрической модели имеем $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega(\omega + i\gamma)$, $\alpha(\omega) = r^3(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 1) = r^3\omega_0^2/\left[\omega_0^2 - \right.$ $\left. -\omega(\omega + i\gamma)\right]$, причем $\omega_0 = \omega_p/\sqrt{3}$. Локализация поверхностных плазмонов в металлических наночастицах – локализация колебаний электронной плотности вблизи поверхности наночастицы (поверхностный плазмонный резонанс). На рисунке 9.53 показаны дисперсионные зависимости для различных возбуждений и схема распространение плазмонов вдоль наносфер и НП.



а) *б)*

Рис. 9.53. Дисперсионные зависимости для различных возбуждений (*а*) и распространение плазмонов вдоль наносфер и нанопроволок (*б*)

Схема возбуждения и измерения плазмонов в наночастице, лежащей на границе с подложкой (оптическая и электронная спектроскопия) представлена на рис. 9.54.



а) *б)*

Рис. 9.54. Схема измерений возбуждения плазмонов в наночастице, лежащей на границе с подложкой (оптическая и электронная спектроскопия)

Скорость ЭМ волн в веществе отличается от скорости света в вакууме. Действительно, уравнение для электрической компоненты ЭМ поля можно записать в виде $\nabla^2\vec{E} = \varepsilon_0\mu_0\varepsilon\left(\partial^2\vec{E}/\partial t^2\right)$ или $\nabla^2\vec{E} = v^{-2}\left(\partial^2\vec{E}/\partial t^2\right)$, где $v^2 = (\varepsilon_0\mu_0\varepsilon)^{-1} = c_0^2/\varepsilon$. Здесь скорость света в вакууме есть $c_0^2 = 1/\varepsilon_0\mu_0 = 1/(8{,}85\cdot10^{-12}$ Кл^2/(м^3·кг)·$\cdot(4\pi\cdot10^{-7}$ м·кг/ Кл^2) $\approx 3{,}0\cdot10^8$ м/с)^2. Показатель преломления (индекс рефракции) определяется как $n = c/v = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1+\chi}$. Можно показать, что имеет место соотношение $\varepsilon = 1+\chi = N\vec{p}(\omega)/\varepsilon_0\vec{E}(\omega) = 1 - Ne^2/\varepsilon_0 m\omega^2 = 1-\omega_p^2/\omega^2$. Здесь $\vec{p}(t) = -e\vec{r}(t)$ – дипольный момент электронов, который имеет вид $\vec{p}(\omega) = -e^2\vec{E}(\omega)/m\omega^2$, если взять уравнение для движения электронов в форме $m(\mathrm{d}^2\vec{p}/\mathrm{d}t^2) = e^2\vec{E}(t)$, откуда $-m\omega^2\vec{p}(\omega) = e^2\vec{E}(\omega)$. Воспользовавшись волновым уравнением, приведенным выше, взяв решение в форме $\vec{E}(\vec{r},t) = \mathrm{Re}\left\{\vec{E}(\vec{r})\exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t)\right\}$, получим $\omega^2\varepsilon = c^2k^2$. Если взять $\varepsilon = 1-\omega_p^2/\omega^2$, то получим дисперсионное соотношение $\omega^2(1-\omega_p^2/\omega^2) = \omega^2 - \omega_p^2 = c^2k^2$ (рис. 9.55). Отметим, что график плазменных возбуждений лежит выше световой линии. По оценкам энергия плазмонов имеет порядок: для металлов $\varepsilon_p = \hbar\omega_p \approx 10$ эВ, для полупроводников $\varepsilon_p = \hbar\omega_p \approx 0{,}5$ эВ.

Теперь обратимся к анализу дисперсионнооого уравнения для поверхностных плазмон-поляритонов (ППП). Если есть граница между металлом и диэлектриком, то имеем $(k_{zm}/\varepsilon_m) = (k_{zd}/\varepsilon_d)$. Для непрерывности компонент полей, параллельных поверхности, необходимо, чтобы $k_{xm} = k_{xd}$. При этом для любой ЭМ волны должно выполняться соотношение $k_x^2 + k_{zi}^2 = \varepsilon_i(\omega/c)^2$. Внутри металла и диэлектрика применимы соотношения $k_{SP} = k_x = \sqrt{\varepsilon_i(\omega/c)^2 - k_{zi}^2}$, поэтому, так как $(k_{zm}/\varepsilon_m) = (k_{zd}/\varepsilon_d)$, получаем $k_{SP} = k_x = (\omega/c)\left[\varepsilon_m\varepsilon_d/(\varepsilon_m+\varepsilon_d)\right]^{1/2}$. Отметим, что если выполняется условие $\varepsilon_m >> \varepsilon_d$, то при малых частотах ω имеем $k_x \approx (\omega/c)\varepsilon_d^{1/2}$. Если $\omega \approx \omega_{SP}$, т.е. когда $\varepsilon_m = -\varepsilon_d$, имеем $k_x \to \infty$. Таким образом, при очень малых длинах волн, включая наноразмерные ($\lambda_{SP} \sim$ нм), имеем оптические частоты. Более того, можно сказать, что ППП имеют характер коротких (почти рентгеновских) волн с оптическими частотами.

Поверхностный плазмонный резонанс на частоте ω_p для конечного размера металлического кластера (наночастицы, наносферы), размер которого много меньше, чем длина волны света, дается классическим соотношением модели Друде $\omega_p^2 = 4\pi\rho e^2/3m$, где ρ – плотность электронов в кластере, m – их масса. Поскольку между плотностью и поляризуемостью имеет место соотношение вида

$\rho = 3N_e/4\pi\alpha$, то можно записать, что $\omega_p^2 = N_e e^2/\alpha m$, где N_e – число электронов в кластере. Поляризуемость для сферических металлических частиц как функция размера записывается в приближении модели желе в виде $\overline{\alpha}_a = (N^{1/3} r_{WS} + \delta)^3 / N$, где N – число атомов металла в кластере, r_{WS} – радиус Вигнера-Зейца в объемном металле, δ – некоторый характерный размер вблизи металлической сферы. При увеличении размера кластера имеем классический предел $\overline{\alpha}_a = r_{WS}^3$.

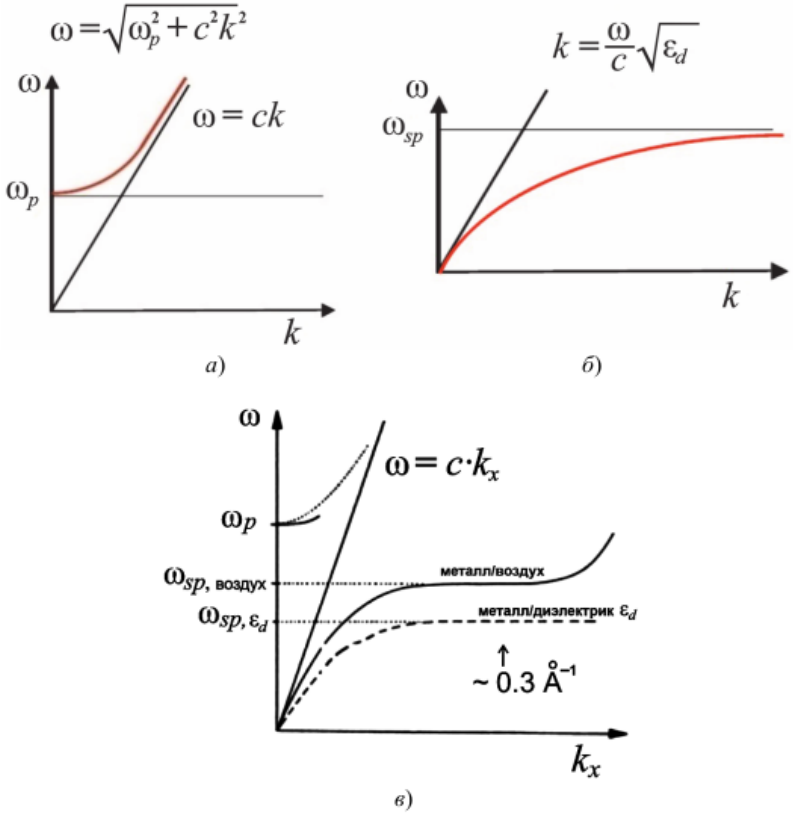


Рис. 9.55. Дисперсионное соотношение для плазменных возбуждений (*а*) в объеме (*б*) и на поверхности ППП (*в*)

Большой интерес для изучения наноплазмоники представляют 2D-наноструктуры, например, графен. Поглощение графена составляет ~ 2,3% в широком диапазоне энергий излучения (частот).

Графен представляет собой материал с высокой подвижностью электронов $\mu \sim 10^4$–$2 \cdot 10^5$ см^2/(В·с) (например, у полупроводников GaAs $\mu \sim 8 \cdot 10^3$, у GaSb $\mu \sim 5 \cdot 10^3$). Помимо этого, у графена высокие ферми-скорости $v_F \sim 10^5$ м/с. Средняя длина свободного пробега электронов очень велика и достигает нескольких мкм.

Сравним поведение плазмонов в монослое золота и слое графена (рис. 9.56). Величину диэлектрической проницаемости запишем в виде $\varepsilon(\omega) = 4\pi i\sigma/\omega L$. Длина волны поверхностных плазмонов $\lambda_{SP} = -2\pi i\sigma\lambda/c$. В монослое Au ($L$=0,24 нм) $\sigma \approx i\omega_p^2 L / 4\pi(\omega + i\tau^{-1})$ величина $\tau \approx 1{,}0\cdot 10^{14}$ с, $\hbar\omega \approx 0{,}5$эВ, отсюда $\lambda_{SP} \approx 240$ нм.

Длина распада возбуждения есть $l_\tau \sim (\omega\tau / 2\pi)\lambda_{SP}$, откуда $l_\tau \sim 1{,}2\lambda_{SP}$. Для графена имеем $L = 0{,}33$ нм, $\sigma \approx (e^2\varepsilon_F / \hbar^2\pi)(i / \omega + i\tau^{-1})$, $\tau \approx 0{,}5\cdot 10^{12}$ с для $\varepsilon_F \approx 0{,}5$ эВ, $\hbar\omega \approx 0{,}5$ эВ, откуда $\lambda_{SP} \approx 36$ нм; таким образом, $l_\tau \sim 60\lambda_{SP}$.

Если создать графеновую структуру на поверхности диэлектрика, то можно получить уникальные плазмонные свойства – высокую локализацию поля. В настоящее время изучен случай использования графена (в виде дисков) на поверхности диэлектрика (рис. 9.56). Для такой структуры показано, что можно управлять поглощательной способностью структуры, вплоть до полного поглощения.

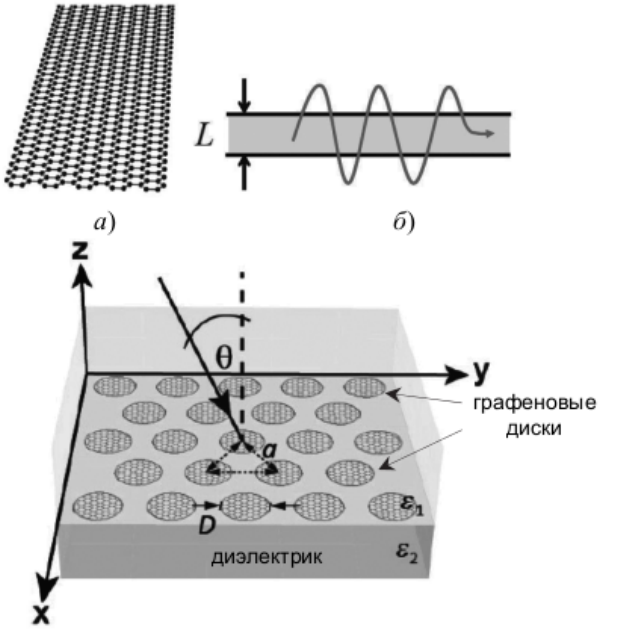


Рис. 9.56. Структура графена (*а*), схема распространения плазмонов в слое (*б*) и графеновые диски между слоями двух диэлектриков (*в*)

Кроме указанных случаев, на основе построения плазмонных наноструктур создаются плазмонные кристаллы, например, на основе металлических мембран с периодической структурой квантовых наноточек, наночастиц или нанопроволок (рис. 9.57). В отношении диэлектрической функции металла доказано, что

электрическое поле, локализованное вблизи металлических наночастиц, вызывает поляризацию заряда свободных электронов, что приводит к их когерентному возбуждению. На рисунке 9.57, *в* показана схема цепочки наночастиц, возбуждаемых сканирующим оптическим микроскопом ближнего поля (СОМБП).

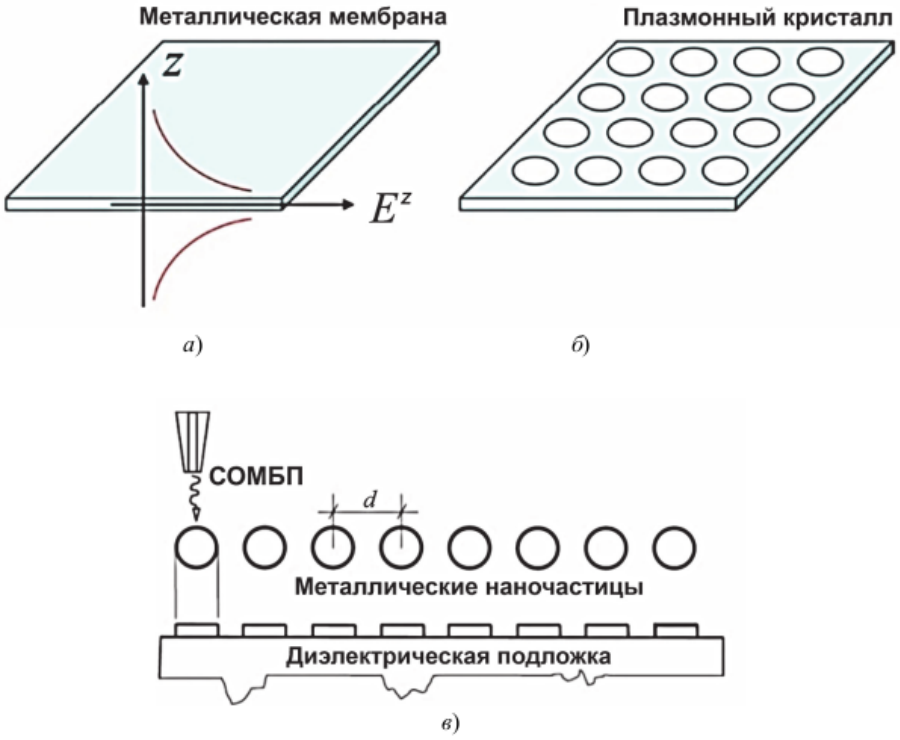
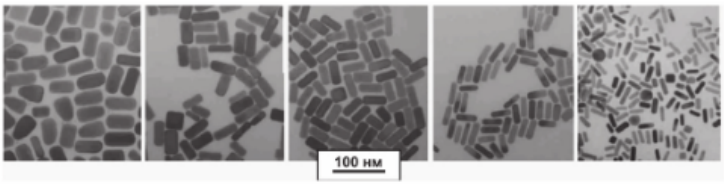


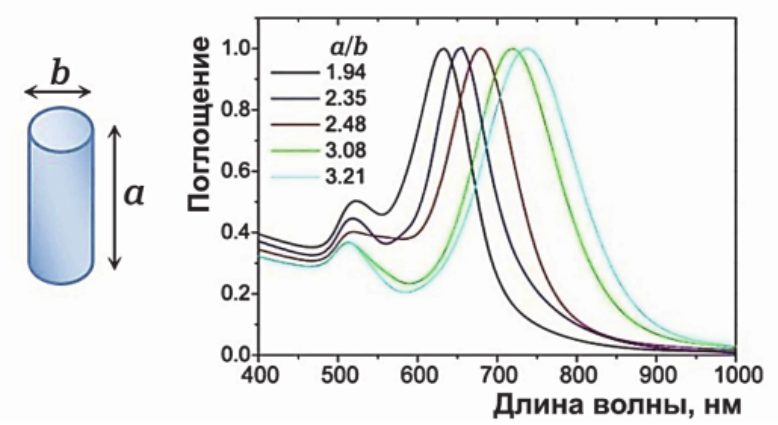
Рис. 9.57. Структура плазмонного кристалла с нанокомпонентами на металлической мембране: *а*) сплошная металлическая мембрана, *б*) периодическая структура, *в*) схема возбуждения ЭМ поля

Для цилиндрических наноструктур плазмоны возбуждаются, вызывая различные спектральные характеристики поглощения в зависимости от аспектного отношения в золотых наностержнях (рис. 9.58). Спектр электролюминесценции нанокристалла/квантовые ямы гибридного устройства как функция длины волны представлен на рис. 9.59.

Важные оптические эффекты имеют место в коллоидных системах с наночастицами. В частности, за счет самосборки цепочек и кластеров из наночастиц заметно изменяется поглощение коллоидных растворов (рис. 9.60). Величина спектра экстинкции (суммы поглощения и рассеяния) также существенно меняется, если происходит переход от регулярной структуры расположения наночастиц к упорядоченному (рис. 9.61).



а)



б)

Рис. 9.58. Изображения наностержней золота (слева направо *a/b*=1,98; 2,35; 2,48; 3,08; 3,21) (*а*) и спектры поглощения как функция длины волны (*б*)

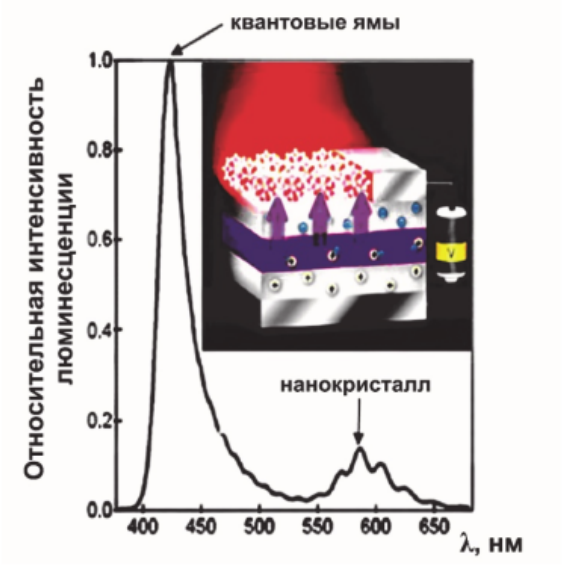


Рис. 9.59. Электролюминесцентный спектр нанокристалла/квантовые ямы гибридного устройства как функция длины волны

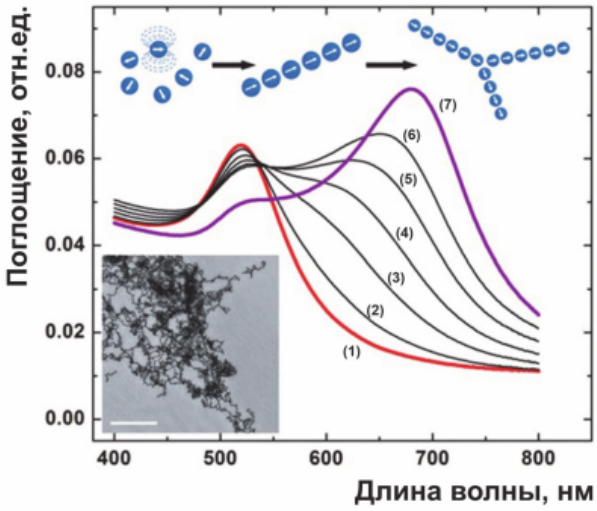


Рис. 9.60. Образование плазмонных структур на основе нанокристаллических частиц Au (диаметром ~13 нм), их самосборка в структурные цепочки и изменение спектра поглощения таких структур:
кривые 1–7 – эволюция самосборки со временем, (интервал времени ~ 0,5 ч)

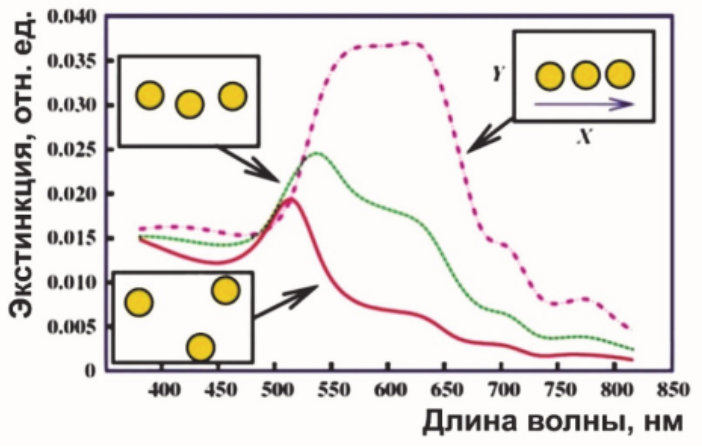


Рис. 9.61. Изменение спектра экстинкции для трех вариантов порядка (от случайного к регулярному)

9.3.4. Нанофотоника: фотонные кристаллы и их электромагнитные свойства

Нанофотоника – это новое направление электродинамики материалов с наноструктурными элементами. Условно к этому разделу можно отнести и плазмонику, и метаматериалы. Здесь условно нанофотоника рассматривается как часть направления, связанная с регулярными (периодическими) наноструктурами.

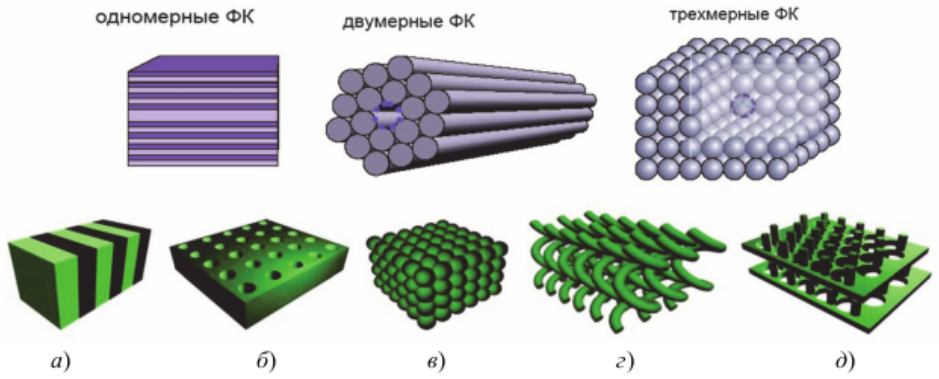


Рис. 9.62. Различные типы фотонных кристаллов:
а) плоская структура, *б*) периодические лунки, *в*) трехмерная периодическая, *г*) регулярная спиральная, *д*) штырьковая структура

Фотонные кристаллы – специальные материалы, где используются упорядоченные свойства для управления распространением электромагнитных волн – фотонов. Как правило, фононные кристаллы – это упорядоченные пористые структуры, выполненные из различных материалов по специальным технологиям.

Основная задача физики фотонных кристаллов состоит в разработке и создании двумерных и трехмерных периодических структур, для которых важно, чтобы период решетки $a \sim \lambda$ (λ – длина соответствующей электромагнитной волны), т.е. чтобы доминировали размеры структуры, определяющие явления интерференции и дифракции (рис. 9.62). В таблице 9.6 приведены аналогии между регулярным кристаллом (описывается в квантовом случае уравнением Шредингера с периодическим потенциалом) и фотонным кристаллом (описывается уравнениями Максвелла с периодическими функциями диэлектрической и магнитной проницаемости).

Атомный потенциал в кристалле и диэлектрическая проницаемость в фононном кристалле являются периодическими функциями с периодами, равным любым векторам решетки кристалла и фотонного кристалла:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{a}), \quad \varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon(\vec{r} + \vec{a}). \tag{9.20}$$

Возможные значения волновых векторов заполняют зону Бриллюэна в кристаллической решетке или элементарную ячейку фононного кристалла, задаваемую в пространстве обратных векторов. Энергия электрона, являющаяся собственным значением уравнения Шредингера, и собственное значение волнового уравнения (частота моды) связаны со значением волновых векторов блоховских функций законом дисперсии $\varepsilon(\vec{k}), \omega(\vec{k})$. Примесный атом или дефект, нарушающий трансляционную симметрию атомного потенциала, могут создавать примесное электронное состояние, локализованное в окрестности дефекта. Изменение

диэлектрической проницаемости в определенной области фононного кристалла приводит к появлению разрешенной моды внутри запрещенной фотонной зоны, локализованной в ее пространственной окрестности.

Таблица 9.6

Аналогии между регулярным кристаллом и фотонным кристаллами

Кристалл	**Фотонный кристалл**
Состояние электрона в кристалле (с регулярной структурой) описывается уравнением Шредингера	Распространение света в фононном кристалле подчиняется волновому уравнению
$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla + U(\vec{\mathrm{r}})\right)\Psi(\vec{\mathrm{r}}) = \varepsilon\Psi(\vec{\mathrm{r}})$	$\nabla \times \frac{1}{\varepsilon(\vec{\mathrm{r}})}\nabla \times \vec{\mathrm{H}}_\omega(\vec{r}) = \frac{\omega^2}{c^2}\vec{\mathrm{H}}_\omega(\vec{\mathrm{r}})$
Состояние электрона в кристалле (с регулярной структурой) определяется скалярной волновой функцией	Состояние электромагнитной волны в фононном кристалле описывается векторными полями – напряженностью электрического и магнитного полей
$\Psi(\vec{\mathrm{r}})$	$\vec{\mathrm{E}}(\vec{\mathrm{r}},t), \vec{\mathrm{H}}(\vec{\mathrm{r}},t)$
Волновая функция электрона может быть разложена в ряд по собственным состояниям, каждому из которых соответствует собственная энергия	Напряженность электромагнитного поля есть суперпозиция монохроматических компонент (мод), где собственное значение – частота моды
$\Psi(\vec{\mathrm{r}},t) = \sum_\varepsilon c_\varepsilon \Psi_\varepsilon(\vec{\mathrm{r}})\exp\left[-i\varepsilon t/\hbar\right]$	$\vec{\mathrm{H}}(\vec{\mathrm{r}},t) = \sum_\omega c_\omega \vec{\mathrm{H}}_\omega(\vec{\mathrm{r}})\exp(i\omega t)$
$U(\vec{\mathrm{r}}) = U(\vec{\mathrm{r}} + \vec{\mathrm{a}})$	$\varepsilon(\vec{\mathrm{r}}) = \varepsilon(\vec{\mathrm{r}} + \vec{\mathrm{a}}),\ \mu(\vec{\mathrm{r}}) = \mu(\vec{\mathrm{r}} + \vec{\mathrm{a}})$
Теорема Блоха	Теорема Блоха
$\Psi_{\vec{k}}(\vec{\mathrm{r}}) = u_{\vec{k}}(\vec{\mathrm{r}})\exp(i\vec{\mathrm{k}}\vec{\mathrm{r}}),\ u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$	$\vec{\mathrm{H}}_{\vec{k}}(\vec{\mathrm{r}}) = \vec{\mathrm{h}}_{\vec{k}}(\vec{\mathrm{r}})\exp(i\vec{\mathrm{k}}\vec{\mathrm{r}}),\ \vec{\mathrm{h}}_{\vec{k}}(\vec{\mathrm{r}}) = \vec{\mathrm{h}}_{\vec{k}}(\vec{\mathrm{r}} + \vec{\mathrm{a}})$

Важнейшее свойство фотонного кристалла, как и обычного кристалла, для электронных энергетических состояний состоит в появлении разрешенных и запрещенных зон для фотонных мод (на рис. 9.63 частота дана в единицах $\omega a/2\pi c$, где a – период фотонного кристалла). Действительно, в однородной среде имеет место соотношение $k = n(\omega/c)$ или $\omega = ck/n$, т.е. линейная связь между частотой и волновым вектором. В периодическом фотонном кристалле имеет место зависимость диэлектрической проницаемости от периода кристалла $\varepsilon(\vec{\mathrm{r}}) = \varepsilon(\vec{\mathrm{r}} + \vec{\mathrm{a}})$, что приводит к появлению зон запрещенных состояний. Именно появление структуры разрешенных и запрещенных зон для частот фотонных мод является основным свойством фотонного кристалла. Естественно, что для 2D- и 3D-фотонных кристаллов структура энергетических зон фотонных мод будет существенно более сложной, чем показанная на рис. 9.63. Изготовленные фотонные кристаллы для изучения различных оптоэлектронных явлений представлены на рис. 9.64.

В последнее время большой интерес к фотонным кристаллам появился из-за возможности их использования в оптических коммуникациях для замены обычных оптических волокон (рис. 9.65). Создание внутри волокон периодической структуры позволяет локализовать фотонные моды ЭМ поля, что дает возможность обеспечить медленное затухание поля внутри оптических волноводов. Зависимость показателя преломления от частоты в фотонных кристаллах позволяет управлять ЭМ-полем, в том числе обеспечивая расширенный диапазон используемых частот в оптическом волноводе.

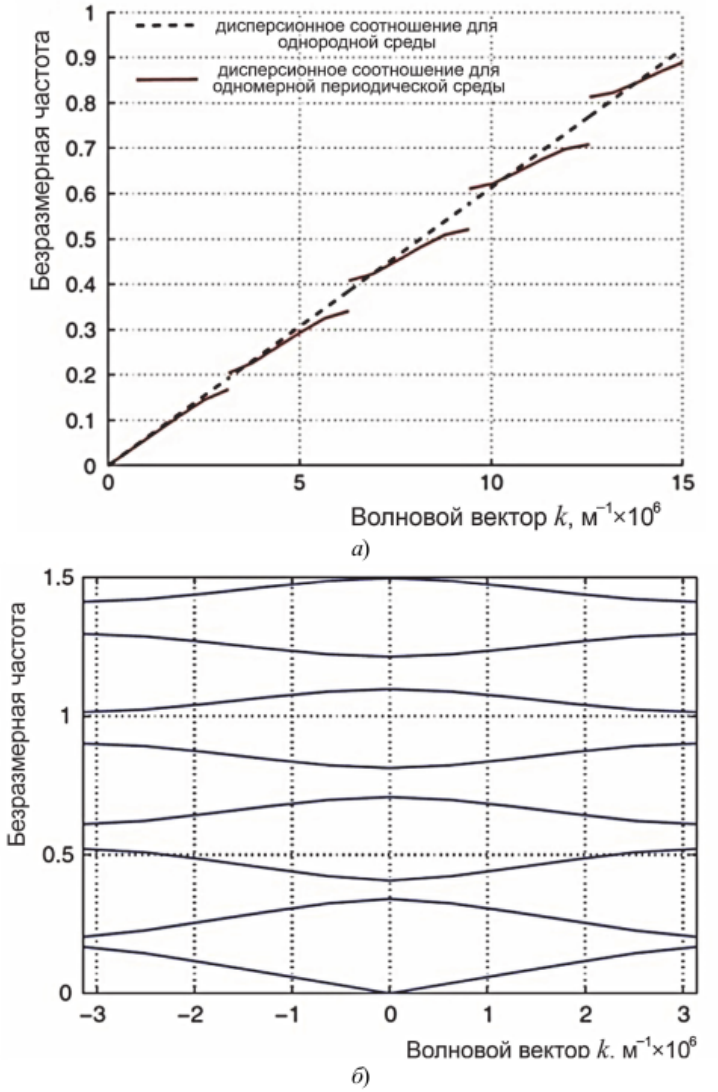


Рис. 9.63. Дисперсионное соотношение $\omega = \omega(k)$ для однородной среды и одномерной периодической среды фотонного кристалла

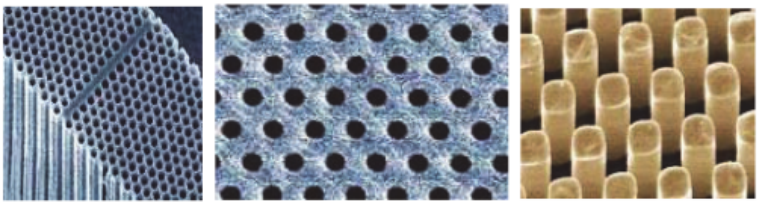


Рис. 9.64. Фотонные кристаллы: макропористый кремний, пористый алюминий, регулярный лес Si-нанопроволок

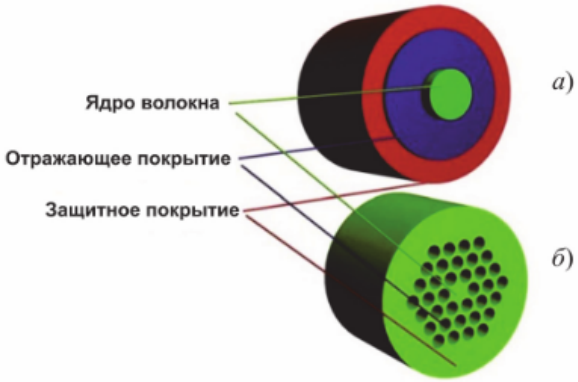


Рис. 9.65. Сравнение обычных оптических волокон (*а*) и волокон на основе фотонных кристаллов (*б*)

9.3.5. Выводы и перспективы

Описанные в настоящей главе функциональные энергетические материалы для использования в электронике, микроэлектронике, энергетике и других направлениях информационных технологий, показывают их грандиозное многообразие и богатство физических свойств; среди таких свойств можно выделить:

– широкую гамму теплопроводных материалов для термоменеджмента (ТИМ), включая полимерные композиты и нанокомпозиты с добавками микро- и нанокомпонентов для улучшения теплоотвода от элементов энергетических и электронных устройств;

– функциональные материалы для плазмоники, наноплазмоники, фотоники с уникальными электромагнитными свойствами и необычной архитектурой построения самих объектов (включая периодические и другие структуры);

– функциональные метаматериалы, обладающие набором важных свойств, включая электромагнитные, акустические, тепловые и т.п.;

Среди строительных блоков указанных функциональных материалов:

– плазмонные благородные металлы (высокое поглощение электромагнитного поля и большие омические потери);

– металлоорганические структуры с управляемыми электромагнитными и тепловыми свойствами;

– двумерные материалы с уникальными связями через ван-дер-вальсовы силы между слоями;

– новые материал для фононных кристаллов;

– диэлектрические и металлические материалы, в том числе «сэндвичи» диэлектрик-металл;

– нитриды металлов;

– прозрачные проводящие оксиды;

– ультратонкие плазмонные нитриды металлов;

– MXenes: новые квази-2D материалы.

Основные направления для будущего:

– создание управляемых оптических свойств;

– переключения и контроль между различными состояниями материалов;

– упрощенное изготовление;

– упрощение интеграции с другими материалами и системами;

Перспективы развития функциональных материалов, рассмотренных в настоящей главе:

– создание крупных систем квантовой связи и вычислений остается очень сложной задачей; большим шагом на пути к этой цели могло бы стать создание детерминированных источников неразличимых одиночных фотонов, которые могли бы работать при комнатной температуре; двумерные (2D) материалы и кристаллы Ван-дер-Ваальса, такие как гексагональный нитрид бора (h-BN) и дихалькогениды переходных металлов (TMDC) обладают уникальными оптоэлектронными и фотонными свойствами;

– испускание одиночных фотонов наблюдалось в различных типах двумерных материалов, что делает их перспективными в качестве новых платформ для квантового зондирования, квантовых вычислений и т.д.; их двумерная природа обеспечивает беспрецедентные преимущества для интеграции на кристалле и высокочувствительных приложений.

ГЛАВА 10. МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ: НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ

10.1. Функциональные материалы для солнечной энергетики

10.1.1. Фотоэлектрические преобразователи и солнечная энергетика

Солнечную энергию можно преобразовать в электрическую энергию в фотовольтаических (фотоэлектрических) ячейках или преобразователях (ФЭЯ или ФЭП, *англ.* photovoltaic cells, PVC). Солнечный спектр содержит фотоны с энергией от 3,5 эВ (ультрафиолетовое излучение) до 0,5 эВ (инфракрасное излучение). Энергия видимого спектра фотонов лежит в области от 3,0 эВ (фиолетовый) до 1,8 эВ (красный). Пик мощности солнечного излучения приходится на желтый диапазон частот ~2,5 эВ. В обычных условиях (безоблачное небо) поверхность Земли получает ~1 кВт/м^2 удельной солнечной мощности. ФЭЯ состоят из поглотителя фотонов, который поглощает солнечные фотоны с энергией выше определенной минимальной энергии. Эта минимальная пороговая энергия называется энергетической щелью или запрещенной зоной. Фотоны с энергией ниже потолка запрещенной зоны проходят через поглотитель, тогда как фотоны с энергией выше этой величины поглощаются (рис. 10.1).

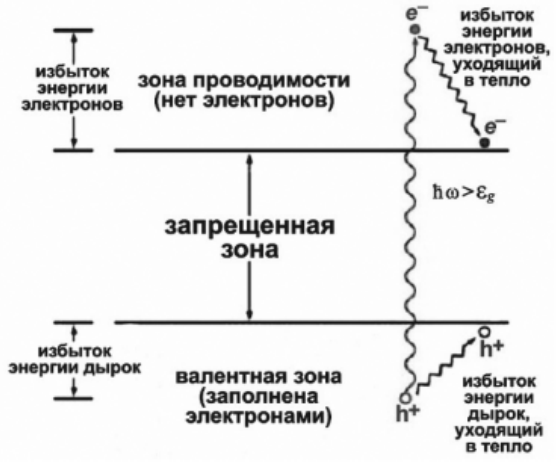


Рис. 10.1. Схема взаимодействия солнечного излучения с веществом

Поглотитель солнечного излучения в ФЭЯ может быть изготовлен из различных материалов: неорганических полупроводников, органических молекулярных структур или их комбинации. В неорганических полупроводниковых материалах, таких, например, как Si, электроны в отсутствие освещения имеют энергетическую зонную структуру (рис. 10.1). Падающие фотоны при освещении передают

свою энергию электронам, которые из валентной зоны переходят в зону проводимости, если $\hbar\omega > \varepsilon_g$. При этом в валентной зоне образуются положительно заряженные дырки. Таким образом, при освещении светом и поглощении фотонов в материале возникают электронно-дырочные пары, которые перемещаются в противоположные стороны в ФЭЯ, создавая возможность генерации электричества. Подробно физика фотоэлектрического преобразования изложена в [310, 313].

В органических молекулярных структурах энергия фотонов должна сначала превысить определенный порог, чтобы началось поглощение. Это поглощение создает новое энергическое состояние, которое называется экситоном. Такие экситоны разделяют электроны и дырки, приводя к генерации электрического тока или напряжения. Кроме того, некоторые органические полимеры и другие молекулярные структуры могут образовывать органические полупроводники, которые являются основой для органических ФЭЯ. Существует различие между неорганическими и органическими ФЭЯ: в органических ячейках электроны и дырки первоначально связаны друг с другом в экситонные пары, так что необходимо дальнейшее разбиение экситонов на электроны и дырки, чтобы генерировать электричество, в неорганических ФЭЯ электроны и дырки, созданные поглощением света не связаны вместе (свободны) и могут независимо перемещаться в полупроводнике.

Эффективность преобразования энергии фотонов в электричество максимальна, если энергия фотонов равна ширине запрещенной зоны $\varepsilon_{ph}=\varepsilon_g$. Если $\varepsilon_{ph}>\varepsilon_g$, то величина $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{ph}-\varepsilon_g$ переходит в тепло. Если $\varepsilon_{ph}<\varepsilon_g$, фотоны проходят сквозь материал и не поглощаются. Обычно ФЭЯ изготавливают из многослойных полупроводников с уменьшающейся шириной запрещенной зоны вдоль падения фотонов, так что верхние слои поглощают более высокоэнергетические фотоны, а нижние слои (при прохождении) – более низкоэнергетические фотоны (рис. 10.2).

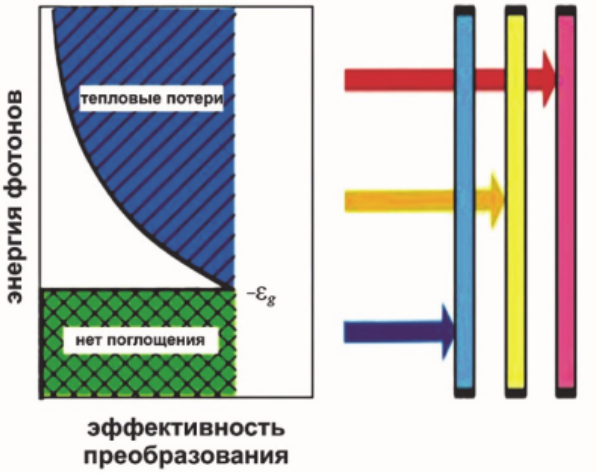


Рис. 10.2. Эффективность преобразования энергии фотонов в электричество

10.1.2. Типы фотоэлектрических ячеек

Фотоэлектрические ячейки в зависимости от вида поглощения света, образования и пространственного разделения зарядов, а также от образования электрического потенциала, можно разделить на несколько типов:

- **неорганические**, основанные на полупроводниковых неорганических материалах;
- **органические**, основанные на органических полупроводниках;
- **фотоэлектрохимические** (*англ.* photoelectrochemical, PEC), основанные на интерфейсах между полупроводниками и молекулами.

На рисунке 10.3 представлена структура неорганической ФЭЯ, состоящая из двух полупроводниковых материалов – *n*-типа и *p*-типа.

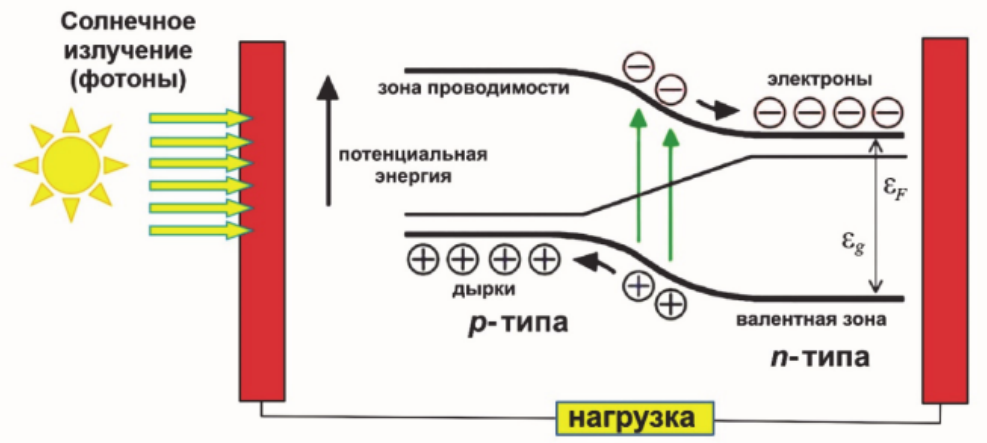


Рис. 10.3. Схема работы фотоэлектрической ячейки

Эффективность фотоэлектрического преобразования связана с генерацией электронов и дырок, с разделением и получением фототока и возникающим фотоэлектрическим напряжением. Произведение фототока на фотонапряжение есть сгенерированная электрическая мощность, которая и определяет эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую.

Максимальная мощность электрического преобразования (в полдень с безоблачным небом) определяется эффективностью преобразования $\eta(\%) = W_p/W_R$, где W_p, W_R – вырабатываемая электрическая мощность и мощность солнечного излучения, соответственно. На рисунке 10.4 приведена схема фотоэлектрической ячейки с *p*-*n*-переходом.

Рассмотрим основные типы ФЭЯ, отличающиеся применяемыми материалами, технологиями изготовления, свойствами и эффективностью.

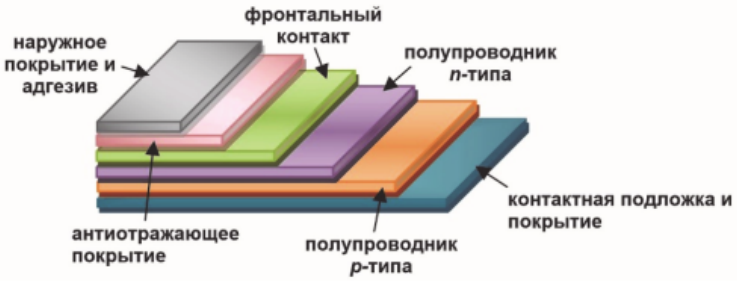
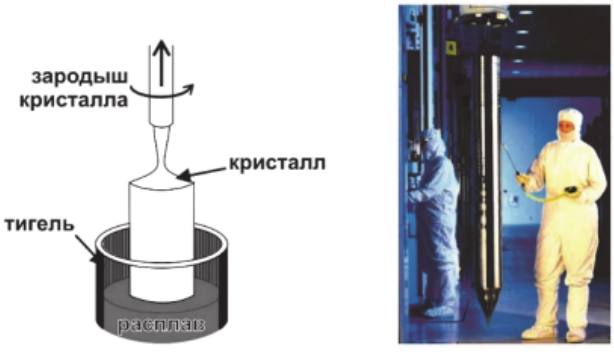


Рис. 10.4. Схема фотоэлектрической ячейки с *p-n*-переходом

10.1.3. ФЭЯ на основе кристаллического кремния (c-Si)

Основным типом ФЭЯ, которые сегодня присутствуют на рынке, являются кремниевые структуры. Преимуществами таких структур являются достаточное количество сырья в мире, высокая прочность материала, высокий коэффициент преобразования излучения в электричество (до 22%); недостатками – дороговизна производственного кремния высокой чистоты (из-за спроса на компьютерные чипы), низкая поглощательная способность (толщина элемента должна быть не менее 100 мкм), поэтому технология его производства сложна, высокая стоимость сырья (до 100 долл/кг) и соответственно высокая выработка электричества (3–5 долл/Вт). На рисунке 10.5 показан типовой метод выращивания кристаллов кремния.



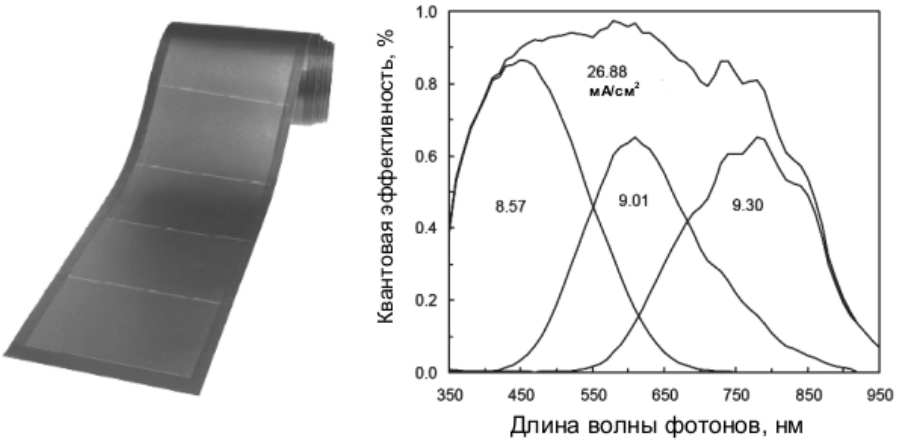
а) *б*)

Рис. 10.5. Типовой метод выращивания кристаллов кремния (*а*) и вид таких кристаллов после выращивания (*б*)

10.1.4. Аморфно-кремниевые ФЭЯ

Помимо монокристаллических большое распространение в настоящее время получили аморфные кремниевые (a-Si) фотоэлектрические элементы. Этот тип тонкопленочных элементов изготавливается в основном методом плазмохимического осаждения из паровой фазы (PECVD) с использованием газовой смеси

силана SiH_4 и водорода для нанесения тонкого слоя кремния (до 1 мкм) на подложку (из стекла, пластика или металла), покрытую слоем прозрачного проводящего оксида (*англ.* transparent conductive oxide, TCO, проводник *n*-типа, например оксид индия-олова, ITO). На рисунке 10.6 показана трехслойная пленка на основе a-Si, полученная по автоматизированной технологии roll-to-roll (R2R), с эффективностью ~13%, длиной до 2500 м, а также зависимость квантовой эффективности от длины волны (указаны также плотности токов при преобразовании для различных длин волн фотонов).



а) *б*)

Рис. 10.6. Общий вид пленочного солнечного элемента из аморфного кремния (*а*) и зависимость квантовой эффективности от длины волны (указаны плотности токов при преобразовании для разных длин волн фотонов) (*б*)

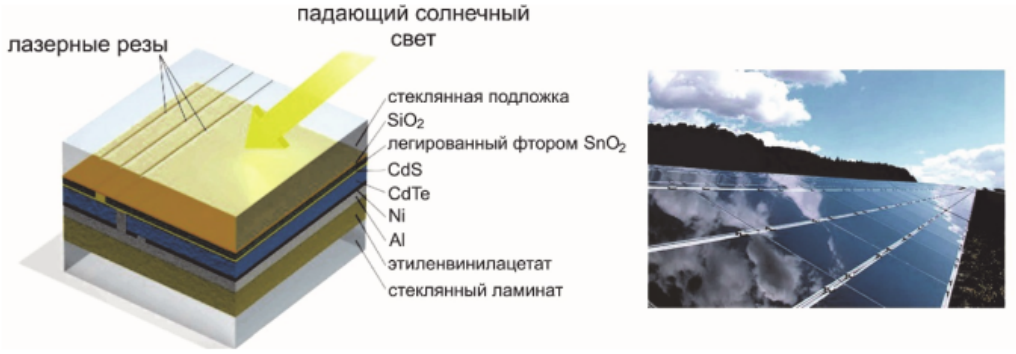
Интересно отметить, что объем производства пленочных ФЭЯ на базе a-Si увеличился с 3,1 млрд долл. в 2014 г. до 6,7 млрд долл. в 2023 г.

10.1.5. Тонкопленочные ФЭЯ

При создании ФЭЯ возникает вопрос какой материал лучше использовать, толстый или тонкий, что связано с длиной поглощения l_{ph} фотонов. Для кристаллического Si длина составляет l_{ph} >100 мкм, для аморфного l_{ph}~1 мкм, поэтому ФЭЯ на аморфном кремнии должны быть пленочными. Помимо аморфного кремния, тонкопленочные ФЭЯ могут быть изготовлены и из других материалов.

Тонкопленочные материалы очень перспективны для ФЭЯ, поскольку используют существенно меньше дорогостоящего материала, сравнительно недороги в производстве (технологии распыления, CVD) и являются гибкими и лег-

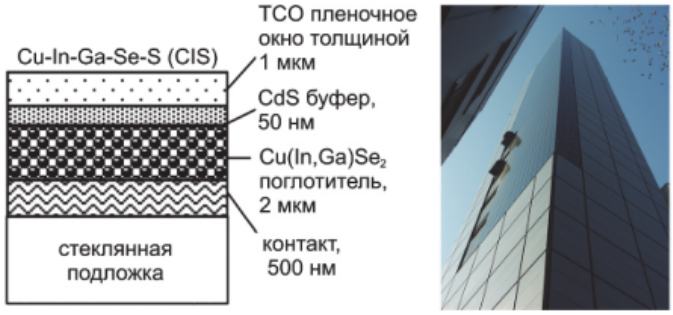
кими. Вместе с тем, к недостаткам пленочных материалов можно отнести сравнительно низкую эффективность преобразования: аморфный кремний – 18%, $CuInSe_2$ – 20%, CdTe – 10%. Тонкопленочные ФЭЯ укрепляют свои позиции в мире всех ФЭЯ (сегодня их рынок – до 32 %, а к 2025 г. ожидается до 52%). На рисунке 6.7 представлены структура пленочной ФЭЯ на основе CdTe *p*-типа и CdS *n*-типа стоимостью ~ 1долл./Вт и солнечная электростанция мощностью 40 МВт на основе CdTe со стоимостью 4,2 долл./Вт (Германия) .



а) *б*)

Рис. 10.7. Структура пленочной ФЭЯ на основе *p*-типа CdTe и *n*-типа CdS (*а*) и общий вид солнечной электростанции (*б*)

На рисунке 10.8 показаны поликристаллическая тонкопленочная фотоэлектрическая панель панель на основе CIS ($CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$) и функциональный элемент дизайна – массив из 1306 таких модулей на высотном здании (Германия).



а) *б*)

Рис. 10.8. Поликристаллическая тонкопленочная ФЭ панель на основе CIS (*а*) и массив из 1306 таких модулей на высотном здании (*б*)

10.1.6. Гетероструктурные ФЭЯ

В качестве наиболее вероятных материалов для фотоэлектрических систем преобразования солнечной энергии в настоящее время рассматривается кремний и арсенид галлия (GaAs), причём в последнем случае речь идёт о гетероструктурных фотопреобразователях со структурой AlGaAs–GaAs.

Гетероструктурные солнечные элементы на основе GaAs имеют более высокий КПД, чем кремниевые (c-Si и особенно из a-Si). КПД арсенид-галлиевых солнечных батарей доходит до 35–40%. Их максимальная рабочая температура достигает +150 °С в отличие от + 70 °С у кремниевых батарей, а их теоретический КПД выше, так как ширина запрещённой зоны у них практически совпадает с оптимальной шириной запрещённой зоны для полупроводниковых преобразователей солнечной энергии – 1,4 эВ (у кремниевых этот показатель равен 1,1 эВ).

Другие гетероструктуры ($Ga_{0.5}In_{0.5}P/GaAs/Ge$) – особый класс полупроводниковых неорганических структур, в которых можно достичь коэффициента преобразования ~ 34% под сконцентрированным солнечным светом. Согласование параметров решеток в сплавах предохраняет от возникновения дефектов и дислокаций в местах возможной рекомбинации носителей заряда. Многочисленные слои полупроводников с уменьшающимися энергиями запрещенной зоны позволяют захватить большой диапазон энергий фотонов. Гетеропереходы представляют собой переходы, образующиеся при контакте двух различных полупроводников.

Фотоны с энергией, меньшей ε_{g1}, но большей ε_{g2}, проходят через слой первого полупроводника, который играет роль оптического окна, и поглощаются во втором полупроводнике (рис. 10.9). Носители, генерируемые излучением внутри обедненного слоя и в электронейтральном объеме полупроводника в пределах диффузионной длины от перехода, будут собираться переходом подобно тому, как это имеет место в обычных солнечных элементах с *n-p*-переходами. Фотоны с энергией, большей ε_{g1}, поглощаются в первом полупроводнике, и переход будет собирать носители, генерируемые этим излучением на расстоянии от перехода, не превышающем диффузионную длину, или непосредственно в области пространственного заряда.

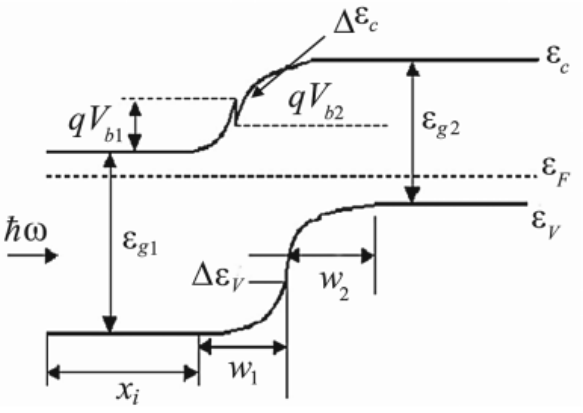


Рис. 10.9. Энергетические зоны в состоянии термодинамического равновесия в *n-p*-гетеропереходах

Преимущества солнечных элементов с гетеропереходами перед обычными солнечными элементами с *p-n*-переходами заключаются в следующем:

1) в увеличении спектрального отклика в коротковолновом диапазоне при условии, что энергия ε_{g1} достаточно велика и фотоны с высокой энергией поглощаются в обедненном слое второго полупроводника;

2) в понижении последовательного сопротивления при условии, что первый полупроводник можно сильно легировать, не ухудшая при этом условия прохождения света через него;

3) в высокой радиационной стойкости, если первый слой полупроводника достаточно толстый и полупроводник имеет широкую запрещенную зону.

Определенные улучшения в гетероструктурах могут внести квантовые точки, такие, например, как InAs, выращенные на GaAs (рис. 10.10). Высокоэффективные гетероструктурные элементы, широко используемые в космических солнечных батареях, перспективны и для наземных энергосистем, например, в системах с концентрированием солнечной энергии, которое может осуществляться с помощью недорогих линз Френеля с коэффициентом концентрации до 1000 раз.

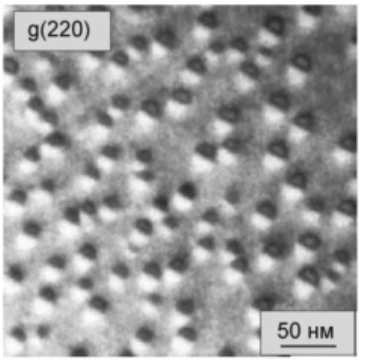


Рис. 10.10. Система квантовых точек InAs, выращенных на GaAs (ФТИ им. Иоффе) для ФЭЯ с «промежуточными зонами» и расчетным КПД до 60%

Солнечное излучение, падающее, например, на поверхность размером 40х40 мм, концентрируется на площади менее 3 мм^2. Элементы при этом не нагреваются из-за малой единичной мощности (~1Вт) солнечного излучения, собираемого этими минилинзами.

В таких концентраторных фотоэлектрических системах стоимость электроэнергии может быть уменьшена более чем в 2 раза благодаря снижению в 1000 раз площади солнечных элементов. При этом удельный энергообъем в концентраторных фото-энергосистемах может быть увеличен в 3 раза за счет большего КПД и обеспечения постоянной точной ориентации на Солнце.

На рисунке 10.11 показана гетероструктурная каскадная ФЭЯ с КПД>35% при концентрации 1000 «солнц».

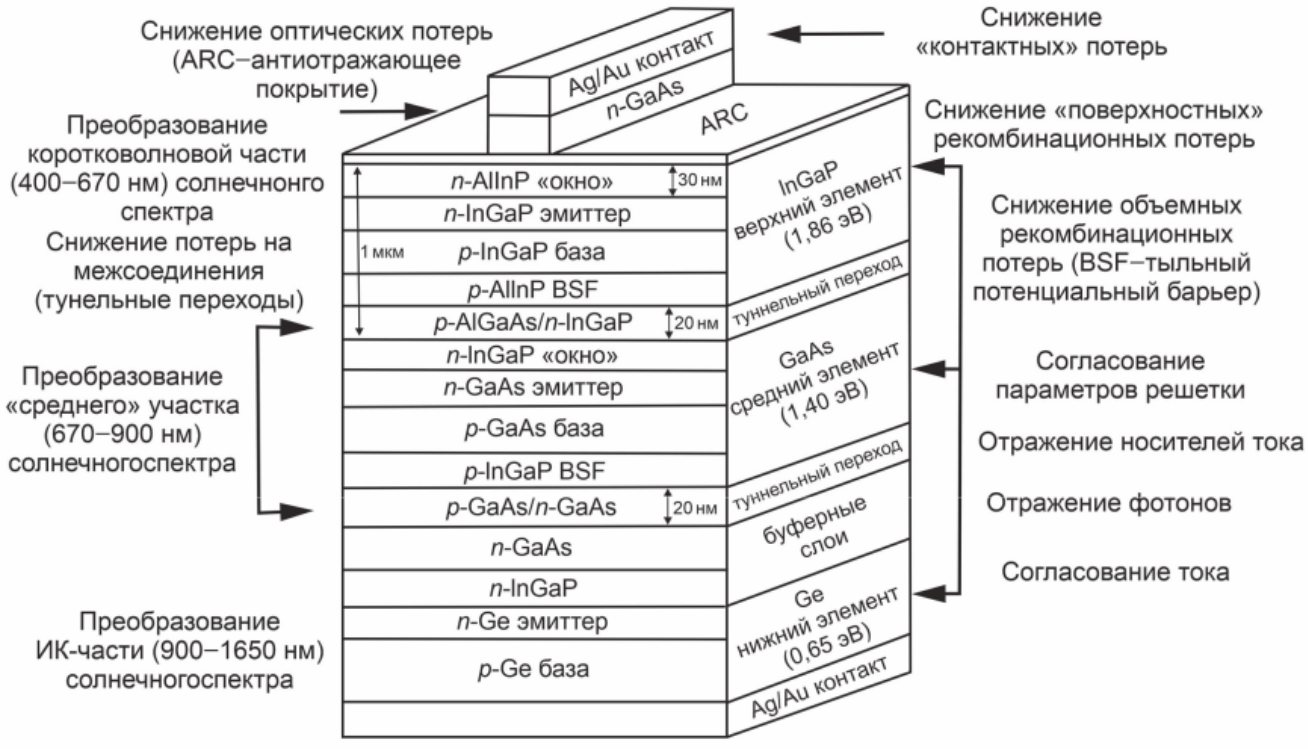


Рис. 10.11. Гетероструктурная каскадная ФЭЯ с КПД > 35% при концентрации 1000 «солнц»

10.1.7. ФЭЯ с барьером Шоттки

Еще одним видом ФЭЯ являются солнечные элементы на барьерах Шоттки. На рисунке 10.12 представлена диаграмма энергетических зон освещённого солнечного элемента с барьером Шоттки. При этом слой металла должен быть достаточно тонким, чтобы основная доля света достигла полупроводника. Можно выделить три компонента фототока. Один из них обусловлен поглощением в металле фотонов с энергией $\hbar\omega$ ($q\varphi_b$ – высота барьера), что вызывает возбуждение дырок через барьер в полупроводник *1* (рис. 10.12) *p*-типа. Попадающий в полупроводник коротковолновый свет поглощается главным образом в обеднённом слое *2*. Длинноволновый свет поглощается в нейтральном объёме полупроводника, создаёт электронно-дырочные пары; затем электроны, так же как и в случае обычного *p-n*-перехода, диффундируют к краю обеднённого слоя, где происходит их коллектирование (фототок *3*). В условиях, типичных для работы солнечных элементов, возбуждение светом носителей из металла в полупроводник составляет менее 1% полного фототока, и поэтому этим процессом можно пренебречь.

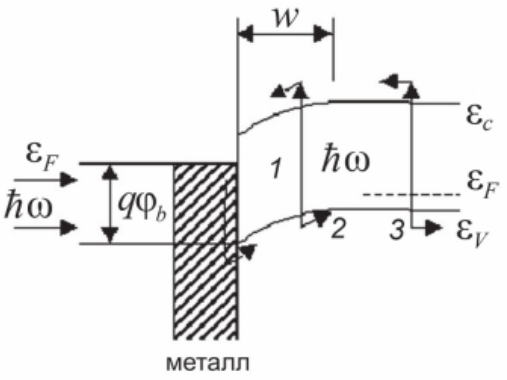


Рис. 10.12. Диаграмма энергетических зон освещенной ФЭЯ с барьером Шоттки

Преимущества солнечных элементов с барьерами Шоттки:

• изготовление таких элементов при низких температурах, поскольку отпадает необходимость в проведении высоковольтной операции – диффузии;

• применение данной технологии при создании поликристаллических и тонкоплёночных солнечных элементов;

• высокая радиационная стойкость элементов, поскольку вблизи их поверхности существует сильное электрическое поле;

• большой выходной ток и хороший спектральный отклик, что обусловлено непосредственным примыканием обеднённого слоя к поверхности полупроводника, вследствие чего ослабляется негативное влияние малых времен жизни и высокой скорости поверхностной рекомбинации.

Два основных компонента спектрального отклика и фототока связаны с генерацией носителей в обедненном слое и в электро-нейтральной базовой области. Сильное поле в обеднённом слое выносит из него генерируемые светом носители еще до того, как они успевают рекомбинировать, вследствие чего фототок оказывается равным

$$j_d = qT(\lambda)F(\lambda)\left[1-\exp(-\alpha w)\right]. \qquad (10.1)$$

Фототок базовой области определяется соотношением:

$$j_n = qT(\lambda)F(\lambda)\left\{\alpha L_n / (\alpha L_n + 1)\right\}\exp(-\alpha w). \qquad (10.2)$$

Полный фототок равен сумме этих выражений. Для увеличения фототока следует повышать коэффициент пропускания и диффузионную длину. Однако его величина при любой заданной энергии фототока оказывается несколько меньше за счет отражения и поглощения света металлической пленкой. Коэффициент пропускания света золотыми пленками (толщиной 10–100 ангстрем) с просветляющим покрытием может достигать 90–95%.

10.1.8. Наноматериалы в ФЭЯ

Помимо указанных типов, в настоящее время активно развиваются ФЭЯ на основе наноматериалов – нанокристаллические солнечные батареи, основанные на кремниевой подложке и имеющие покрытие из нанокристаллов. Пока предыдущие методы создания квантовых ячеек полагаются на дорогостоящие эпитаксиальные процессы, производство с использованием коллоидного синтеза позволило повысить ценовую эффективность. Тонкие плёнки нанокристаллов получаются в процессе, известном как «спин-покрытие». Он включает размещение квантовых ячеек в виде раствора на плоском субстрате, который затем вращается с большой скоростью. Раствор распределяется равномерно, а субстрат вращается до тех пор, пока не будет достигнута требуемая толщина слоя. Ниже использованию наноматериалов и нанотехнологий в ФЭЯ будет уделено особое внимание.

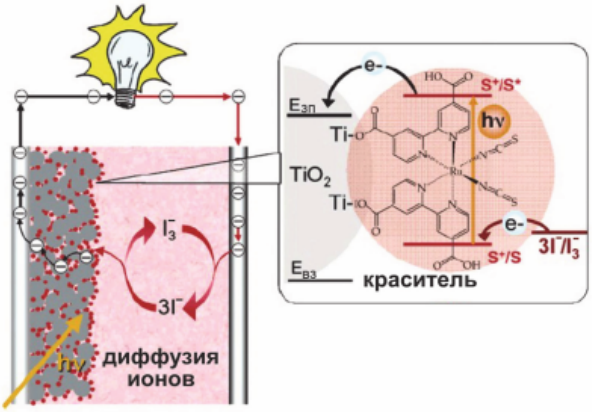
10.1.9. Фотосенсибилизированные ФЭЯ

Фотоэлектрические ячейки, основанные на цветосенсибилизированных коллоидных плёнках TiO_2, были открыты в 1991 г. и оказались многообещающими по эффективности преобразования световой энергии в электрическую. Из-за низкой стоимости материалов они обнадёживают в поиске коммерчески жизнеспособных возобновляемых источников энергии.

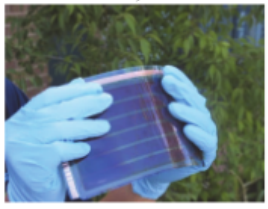
Несмотря на то, что исследования до сих пор находятся в зачаточном состоянии, в будущем квантовые ячейки, основанные на фотоэлектричестве, могут обладать такими преимуществами, как механическая подвижность (квантовые ячейки на основе полимерных композитов), низкая стоимость, при производстве

«чистой» энергии. Цветосенсибилизированные солнечные батареи – фотоэлектрохимические ячейки, в которых применяются фотосенсибилизированные мезопористые оксидные полупроводники с широкой запрещённой зоной. Эти ячейки открыты в 1991 г. М. Гретцелем (Michael Graetzel), по имени которого и получили название ячеек Гретцеля. Солнечные батареи этого типа перспективны, поскольку изготавливаются из дешёвых материалов и не требуют сложной аппаратуры при производстве. Ячейки имеют простую структуру, состоят из двух электродов и йодсодержащего электролита. Один электрод состоит из высокопористого насыщенного красителем нанокристаллического диоксида титана (nc-TiO_2), нанесённого на прозрачную электропроводящую подложку. Другим электродом является просто прозрачная электропроводящая подложка. Работа ячейки часто сравнивается с фотосинтезом, поскольку оба процесса используют окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в электролите. Эффективность преобразования энергии в ячейке ещё не достигла уровня кремниевых батарей. В настоящее время она составляет около 10%. Теоретически возможно достичь уровня в 33%.

Типичный вид ячеек Гретцеля показан на рис. 10.13. Солнечный свет поступает сквозь электропроводящий стеклянный электрод, насыщенный красителем, где поглощается. Когда краситель поглощает свет, один из электронов его молекулы переходит из основного состояния в возбуждённое состояние. Это явление называется «фотовозбуждение».



а)



б)

Рис. 10.13. Принцип работы фотоэлектрических ячеек на красителях TiO_2 (*а*) и их общий вид (*б*)

Возбуждённый электрон перемещается от красителя в зону проводимости TiO_2. Переход происходит очень быстро – за 10^{-15} секунд. В TiO_2 электрон диффундирует через TiO_2-плёнку, достигает стеклянного электрода и далее по проводнику стекает во второй электрод.

Молекула красителя с потерей электрона окисляется. Восстановление молекулы красителя в первоначальное состояние происходит путём получения электрона от йодид-иона, превращая его в молекулу йода, которая, в свою очередь, диффундирует к противоположному электроду, получает от него электрон и снова становится йодид-ионом. По такому принципу цветосенсибилизированная солнечная батарея преобразует солнечную энергию в электрический ток, протекающий по внешнему проводнику.

В качестве альтернативы традиционной неорганической фотоэлектроэнергетике цветосенсибилизированные солнечные батареи уже используют слой инкапсулированных наночастиц в сочетании с высокопроводящей ионной жидкостью.

К сожалению, ионные жидкости, показывающие высокую эффективность конверсии при использовании в этих новых солнечных батареях, термически и химически не стабильны, и способны терять эффективность. В последнее время с использованием в качестве новой устойчивой ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолинтетрацианобората ($EMIB(CN)_4$) был достигнут уровень эффективности преобразования энергии 7% при полной освещённости даже после термического или светового старения.

Для подтверждения химической и термической стабильности ФЭЯ подвергалась нагреванию до 80°C в темноте на протяжении 1 000 часов, а затем на свету при 60°C в течение того же времени. После нагревания в темноте и на свету 90% исходной фотоэлектрической эффективности сохранилось.

Впервые такая превосходная термическая стабильность наблюдалась для жидкого ионного электролита с высокой эффективностью конверсии. В противоположность кремниевым солнечным батареям, производительность которых падает с ростом температуры, цветосенсибилизированные солнечные батареи испытывают лишь незначительное изменение, когда их температура возрастает от комнатной до 60°C.

10.1.10. Полимерные солнечные батареи

Полимерные солнечные батареи – разновидность солнечных батарей, это относительно новая технология, активно исследуемая в университетах, национальных лабораториях и нескольких компаниях по всему миру. Демонстрируются устройства-прототипы с эффективностью конверсии энергии 5%. В сравнении с устройствами, основанными на кремниевой технологии, полимерные солнечные батареи легки (что важно для автономных датчиков малых размеров), доступны,

недороги в производстве, гибки, оказывают незначительное влияние на окружающую среду, однако их энергетический выход едва достигает 1/4 эффективности обычных кремниевых солнечных батарей (~ 15%).

Полимерные солнечные батареи также страдают значительным эффектом деградации: их эффективность снижается под воздействием окружающей среды. Хорошие защитные покрытия до сих пор не разработаны. Открытым вопросом остаётся степень коммерческой конкуренции с кремниевыми солнечными батареями. Несмотря на то, что полимерные ячейки относительно дёшевы в производстве, индустрия кремниевых солнечных батарей имеет важное промышленное преимущество, будучи способной использовать кремниевую инфраструктуру, развитую для компьютерной индустрии.

Однако производители солнечных батарей находятся в невыгодном положении, поскольку вынуждены конкурировать с (более крупной) компьютерной индустрией в снабжении высококачественным кремнием. Эффективность остаётся проблемой для этого типа технологии. Наивысшая эффективность достигнута для солнечных батарей для питания космических спутников – до 40%. Современные тенденции и термодинамические пределы развития фотоэлектрических ячеек представлены на рис. 10.14. Общие характеристики современных ФЭЯ и панелей приведены в табл. 10.1, а на рис. 10.15 показан тренд увеличения КПД ФЭЯ на основе кремния и наноструктур.

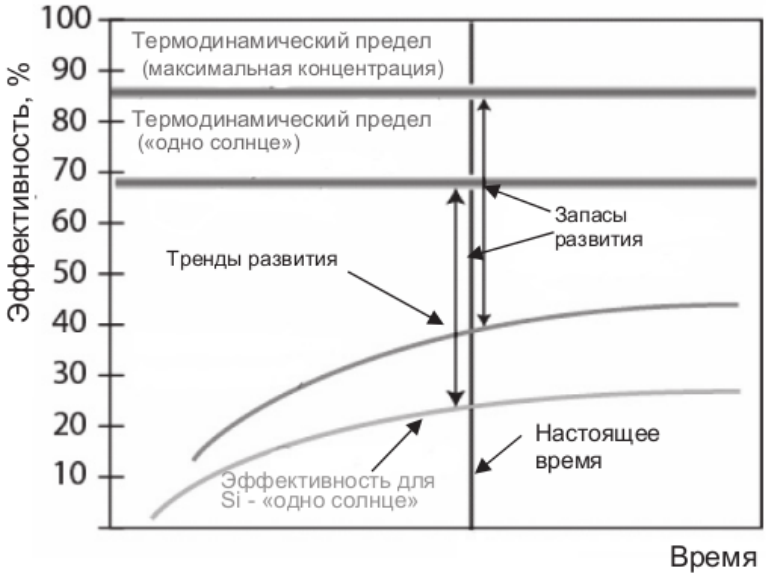


Рис. 10.14. Тенденции и термодинамические пределы развития фотоэлектрических ячеек

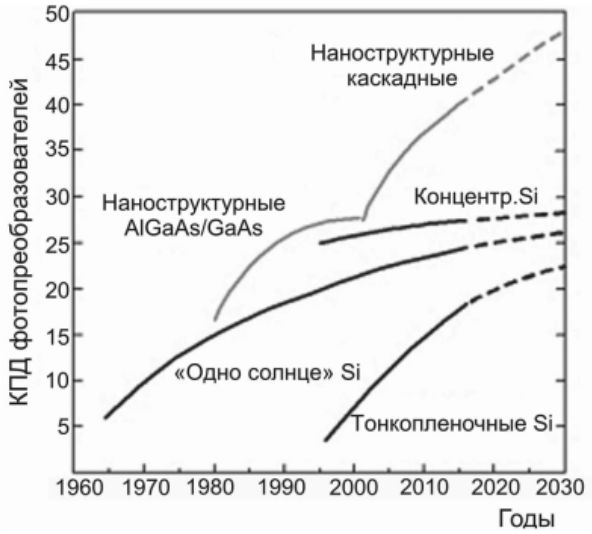


Рис. 10.15. Тренд увеличения КПД ФЭЯ на основе кремния и наноструктур

Таблица 10.1

Общие характеристики современных ФЭЯ

Максимальные значения эффективности фотоэлементов и модулей, достигнутые в лабораторных условиях			
Тип	**Коэффициент фотоэлектрического преобразования, %**	**Тип**	**Коэффициент фотоэлектрического преобразования, %**
Кремниевые		Аморфный/нанокристаллический кремний	
Si (кристаллический)	24,7	Si (аморфный)	9,5
Si (поликристаллический)	20,3	Si (нанокристаллический)	10,1
Si (тонкопленочная передача)	16,6	Фотохимические	
Si (тонкопленочный субмодуль)	10,4	На базе органических красителей	10,4
На основе элементов III–V групп		На базе органических красителей (субмодуль)	7,9
GaAs (кристаллический)	25,1	Органические	
GaAs (тонкопленочный)	24,5	Органический полимер	5,15
GaAs (поликристаллический)	18,2	Многослойные	
InP (кристаллический)	21,9	GaInP/GaAs/Ge	32,0
Тонкие пленки халькогенидов		GaInP/GaAs	30,3
CIGS (фотоэлемент)	19,9	GaAs/CIS (тонкопленочный)	25,8
CIGS (субмодуль)	16,6	a-Si/mc-Si (тонкий субмодуль)	11,7
CdTe (фотоэлемент)	16,5	–	–

10.2. Физические принципы фотоэлектрического преобразования

Физические принципы работы неорганических ФЭЯ (PVC) основаны на создании разности электрических потенциалов между областями в полупроводниках *n*-типа и *p*-типа, а в фотоэлектрохимических ячейках (EPVC) – между полупроводниками *n*-типа и *p*-типа и окислительно-восстановительным электролитом. В этих случаях образуется диодная структура, так что поведение текущего напряжения описывается уравнениями для диода, электрический ток в котором в одном направлении является постоянным при увеличении напряжения, а в другом направлении увеличивается по экспоненте с ростом напряжения. Таким образом, плотность темнового тока j_d связана с напряжением V

$$j_d(V) = j_0\left[\exp(qV / k_BT) - 1\right], \tag{10.3}$$

где j_0 – константа, q – электрический заряд, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

При воздействии на диод солнечного излучения за счет поглощения генерируются дополнительные заряды, что создает дополнительный электрический ток, который добавляется к темновому току j_d. Поскольку падающее излучение имеет широкий спектр частот, полный генерируемый ток может быть вычислен по соотношению, учитывающему вклад каждой частоты:

$$J_\phi = q\int I_S(\varepsilon)\cdot\beta(\varepsilon)\mathrm{d}\varepsilon, \tag{10.4}$$

где $I_S(\varepsilon)$ – поток солнечного излучения, ε – энергия фотонов (обратно пропорциональна длине волны фотонов – $\varepsilon = \hbar\omega = \hbar ck = \hbar c/2\pi\lambda$), $\beta(\varepsilon)$ – квантовый выход (число электронов, генерируемых на один падающий и поглощенный фотон). Суммарный ток, таким образом, есть

$$J(V) = J_\phi - J_d(V) = J_\phi - J_0\left[\exp(qV / k_BT) - 1\right]. \tag{10.5}$$

Однако идеальное поведение, описанное выше, требует введения поправки на неидеальность, так что уравнение (10.5) будет иметь вид

$$J(V) = J_\phi - J_d(V) = J_\phi - J_0\left[\exp(qV / \gamma k_BT) - 1\right], \tag{10.6}$$

где γ – параметр неидеальности. Поскольку в разомкнутой цепи нет тока, то напряжение в таком диоде можно записать в форме (при этом $J(V)$=0)

$$J_\infty = (k_BT / q)\ln\left[(J_\Phi / J_o) + 1\right]. \tag{10.7}$$

Вольт-амперная характеристика ФЭЯ показана на рис. 10.16.

Эффективность преобразования ФЭЯ η определяется максимумом прямоугольника фототок–напряжение на рис. 10.16. Максимум точки мощности ячейки, так называемая рабочая точка (V_{max}, J_{max}), определяет фактор заполнения

ф $=J_{max}V_{max}/J_{ф}V_0$. Максимальное значение фактора заполнения равно единице, однако реальное значение ф примерно равно 0,83. Коэффициент преобразования в ФЭЯ, %, тогда можно определить как

$$\eta = J_{max}V_{max}/P_S = 100(J_{ф}V_0\,ф/P_S), \qquad (10.8)$$

где P_S – плотность солнечной мощности. Естественно, при преобразовании энергии солнечного излучения часть ее идет на необратимые тепловые потери, как это показано на рис. 10.17.

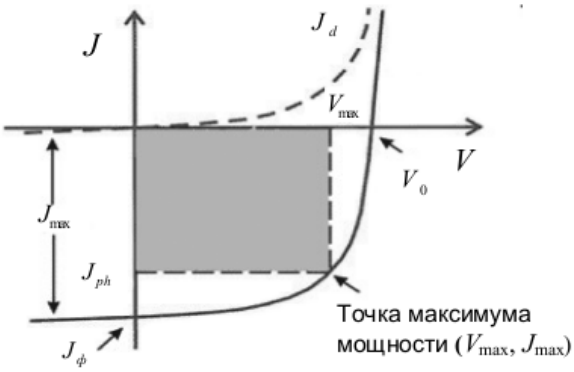


Рис. 10.16. Вольтамперная характеристика фотоэлектрической ячейки

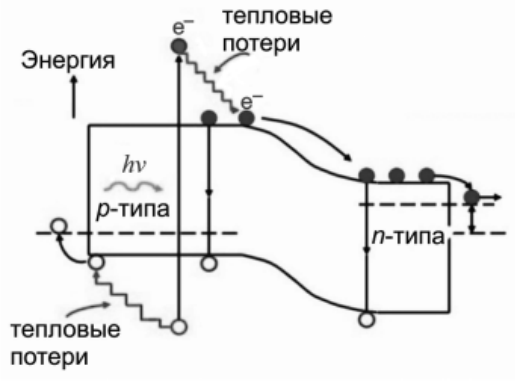


Рис. 10.17. Схема преобразовании энергии солнечного излучения с необратимыми тепловыми потерями

Как уже говорилось, преобразование энергии в ФЭЯ основано на *фотовольтаическом эффекте*, который возникает в неоднородных полупроводниковых структурах при воздействии на них солнечного излучения. Неоднородность структуры ФЭЯ может быть получена легированием одного и того же полупроводника различными примесями (создание *p-n*-переходов) или путём соединения различных

полупроводников с неодинаковой шириной запрещённой зоны с энергией отрыва электрона из атома (создание гетеропереходов), или же за счёт изменения химического состава полупроводника, приводящего к появлению градиента ширины запрещённой зоны (создание вариозонных структур). Возможны также различные комбинации перечисленных способов. Эффективность преобразования зависит от электрофизических характеристик неоднородной полупроводниковой структуры, а также оптических свойств ФЭЯ, среди которых наиболее важную роль играет фотопроводимость. Она обусловлена явлениями внутреннего фотоэффекта в полупроводниках при облучении их солнечным светом.

Основные необратимые потери энергии в ФЭП (рис. 10.17) связаны:

- с отражением солнечного излучения от поверхности преобразователя;
- с прохождением части излучения через ФЭП без поглощения в нём;
- с рассеянием на тепловых колебаниях решётки избыточной энергии фотонов;
- с рекомбинацией образовавшихся фотопар на поверхностях и в объёме ФЭП;
- с внутренним сопротивлением преобразователя.

Для уменьшения всех видов потерь энергии в ФЭП разрабатываются и успешно применяется различные мероприятия. К их числу относятся:

- использование полупроводников с оптимальной для солнечного излучения шириной запрещённой зоны;
- направленное улучшение свойств полупроводниковой структуры путём её оптимального легирования и создания встроенных электрических полей;
- переход от гомогенных к гетерогенным и вариозонным полупроводниковым структурам;
- оптимизация конструктивных параметров ФЭП (глубины залегания *p-n*-перехода, толщины базового слоя, частоты контактной сетки и др.);
- применение многофункциональных оптических покрытий, обеспечивающих просветление, терморегулирование и защиту ФЭП от космической радиации;
- разработка ФЭП, прозрачных в длинноволновой области солнечного спектра за краем основной полосы поглощения;
- создание каскадных ФЭП из специально подобранных по ширине запрещённой зоны полупроводников, позволяющих преобразовывать в каждом каскаде излучение, прошедшее через предыдущий каскад, и пр.

Также существенного повышения КПД ФЭП удается добиться за счёт создания преобразователей с двухсторонней чувствительностью (до +80 % к уже имеющемуся КПД одной стороны), применения люминесцентно переизлучающих структур, предварительного разложения солнечного спектра на две или более спектральные области с помощью многослойных плёночных светоделителей (дихроичных зеркал) с последующим преобразованием каждого участка спектра отдельным ФЭП и т.д.

В системах преобразования энергии СЭС (солнечных электростанций) могут быть использованы любые созданные и разрабатываемые в настоящее время типы ФЭП различной структуры на базе разнообразных полупроводниковых материалов, однако не все они удовлетворяют комплексу требований к этим системам:

- высокая надёжность при длительном (десятки лет!) ресурсе работы;
- доступность исходных материалов в достаточном для изготовления элементов системы преобразования количестве и возможность организации их массового производства;
- приемлемые с точки зрения сроков окупаемости энергозатраты на создание системы преобразования;
- минимальные расходы энергии и массы, связанные с управлением системой преобразования и передачи энергии, включая ориентацию и стабилизацию станции в целом (для космических приложений);
- удобство техобслуживания.

Ранее отмечалось, что солнечная энергетика (фотовольтаика и другие направления) основана на прямом преобразовании солнечной энергии в электрическую или тепловую. Основным элементом фотовольтаики – прямого преобразования солнечной энергии в электрическую – является фотоэлектрическая ячейка (солнечная батарея).

Солнечная батарея – один из генераторов так называемых альтернативных видов энергии, превращающих солнечное электромагнитное излучение в электричество, является объектом исследования гелиоэнергетики (от греч. Helios – Солнце).

Солнечные батареи используются очень широко в тропических и субтропических регионах с большим количеством солнечных дней. Особенно они популярны в странах Средиземноморья, где их помещают на крыши жилых зданий для нагрева воды и получения электричества. В перспективе они, вероятно, будут применяться для подзарядки автомобилей. На один квадратный метр приходится около 1000 ватт солнечной энергии. С помощью наиболее распространённых солнечных батарей можно преобразовать эту энергию в электричество с КПД 9–14%.

В фотовольтонике вводят понятие об интенсивности солнечного излучения как функции угла падения относительно поверхности земли. Величина AM (*англ.* air mass) определяется как самый короткий путь между точкой наблюдения и источником (Солнцем): $AM = 1/\cos\theta$. В общем случае эта величина падает за счет поглощения излучения атмосферой (воздухом и пылью). Когда солнце находится в зените, то AM=1 (рис. 10.18), вне атмосферы (в космосе – AM=AM0), стандартная величина солнечного излучения обычно обозначается как AM1,5; на рис. 10.19 показаны значения этих величин.

Ресурс солнечной энергии около Земли составляет примерно $1{,}5 \cdot 10^{18}$ кВт/год или на поверхности Земли – $5{,}5 \cdot 10^{17}$ кВт/год. Для сравнения: ресурсы ветровой энергии на Земле составляют около $6 \cdot 10^{14}$ кВт/год, а ресурсы, используемые сегодня цивилизацией, – около $5 \cdot 10^{14}$ кВт/год.

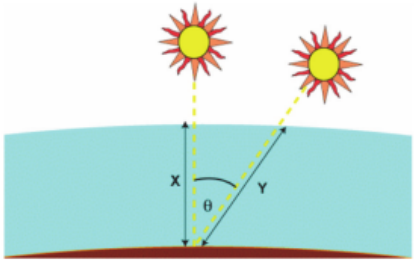


Рис. 10.18. Определение интенсивности солнечного излучения

Указанные величины выбирают следующими: AM0 = 1366 Вт/м^2 (≈1,4 Вт/м^2), AM1,5G (global) = 1000 Вт/м^2, AM1,5D (direct) = 900 Вт/м^2. Имеется еще важный термин (для архитекторов и строителей) – инсоляция (*англ.* insolation: incoming solar radiation); эта величина измеряется в ваттах на квадратный метр в день. На рисунке 10.20 приведены зависимости коэффициента поглощения различных материалов от длины волны. Зависимости энергий запрещенной зоны от параметров решеток в различных сплавах и относительная квантовая эффективность различных материалов в зависимости от длины волны фотонов показаны на рис. 10.21.

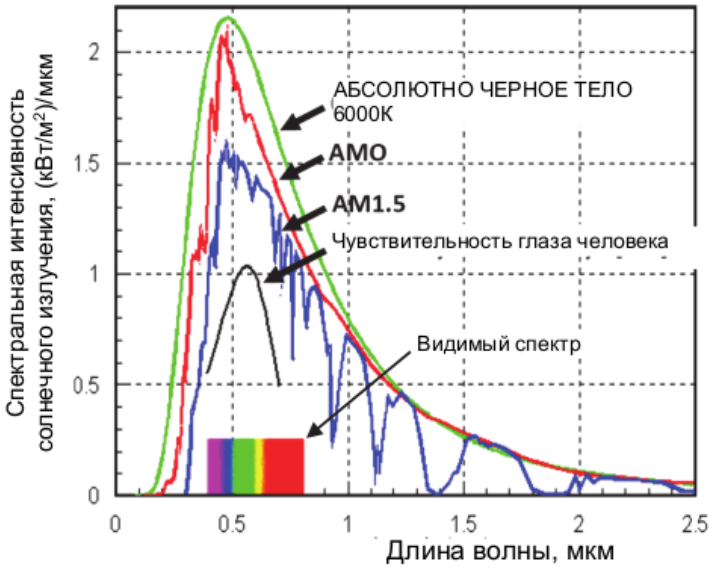


Рис. 10.19. Спектральная интенсивность солнечного излучения как функция длины волны

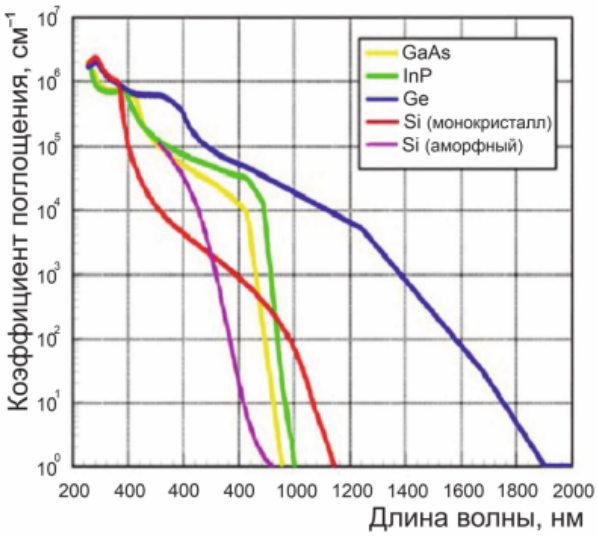


Рис. 10.20. Зависимости коэффициента поглощения различных материалов от длины волны

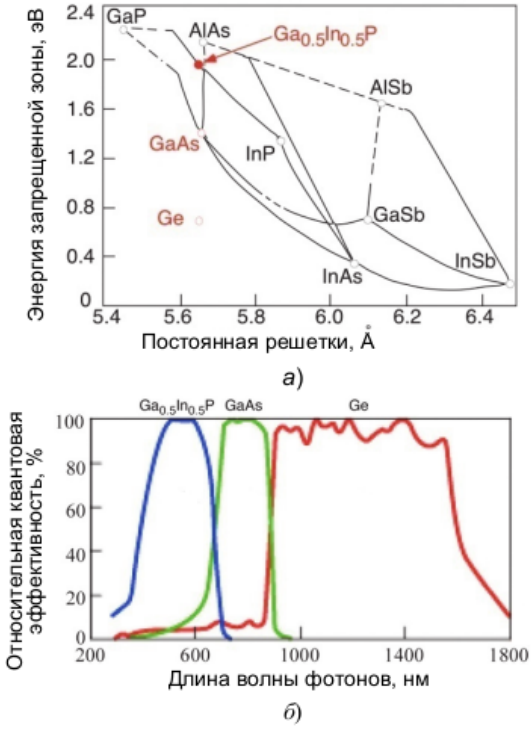


Рис. 10.21. Зависимости энергий запрещенной зоны от параметров решеток в различных сплавах (*а*) и относительная квантовая эффективность ряда материалов в зависимости от длины волны фотонов (*б*)

Важное значение для понимания тока в ФЭЯ имеют специфические возбуждения – экситоны. Характерная картина появления таких возбуждений показана на рис. 10.22. Существует несколько типов экситонов, среди которых выделяют два основных: экситоны Ванье–Мотта и экситоны Френкеля. Экситоны Ванье–Мотта имеют большой экранирующий потенциал и большой радиус. При этом энергия связи достаточно мала – несколько мэВ (например, для CdS – $\varepsilon_g \approx 27$ мэВ, для CdSe – $\varepsilon_g \approx 15$ мэВ, для InP – $\varepsilon_g \approx 5{,}1$ мэВ, для GaAs – $\varepsilon_g \approx 4{,}9$ мэВ). Подобные экситонные возбуждения типичны для объемных полупроводниковых материалов. Можно оценить энергетические уровни экситонов по соотношению $\varepsilon_n = \varepsilon_m = \varepsilon_\infty - R/n^2$, где радиус экситона находится из $R = m^* e^4/2\hbar^2\varepsilon^2$ (при $n = 1, 2, 3,\ldots$), m^* – эффективная масса экситонов.

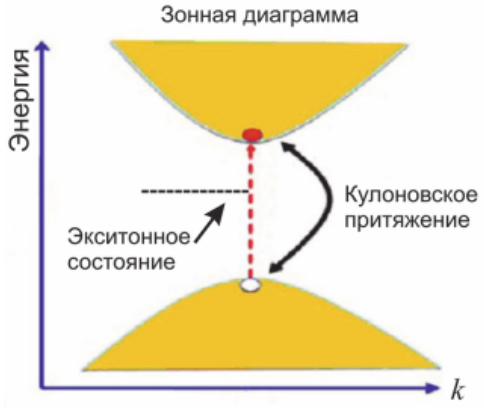


Рис. 10.22. Схема возникновения экситона (связанной кулоновскими силами электронно-дырочной пары)

Другой тип экситонов (экситоны Френкеля) типичны для молекулярных кристаллов. Они имеют малый экранирующий потенциал и малый радиус. Типичная энергия связи таких экситонов достаточно велика – от долей до нескольких эВ (например, для углеродных нанотрубок, показанных на рис. 10.23, $\varepsilon_g \approx 400$ мэВ).

Ток, возникающий в полупроводнике за счет падающего излучения, может быть записан в виде

$$j_L = ef_s \int_{\varepsilon_g/\hbar}^{\infty} \frac{(1-R_\omega) I_{b\omega}(\omega, T)}{\hbar\omega} d\omega, \qquad (10.9)$$

где e – заряд электрона; R_ω – коэффициент отражения на частоте ω, $I_{b\omega}(\omega, T)$ – спектральная интенсивность излучения при заданной температуре; f_s – доля солнечной радиации, достигающей Земли. Один фотон генерирует одну электронно-дырочную пару, так что имеем $\eta = jV/I_s$. Как определить максимально возможную эффективность? Эта величина в сильной степени зависит от ширины запрещенной зоны в материалах, как показано на рис. 10.24.

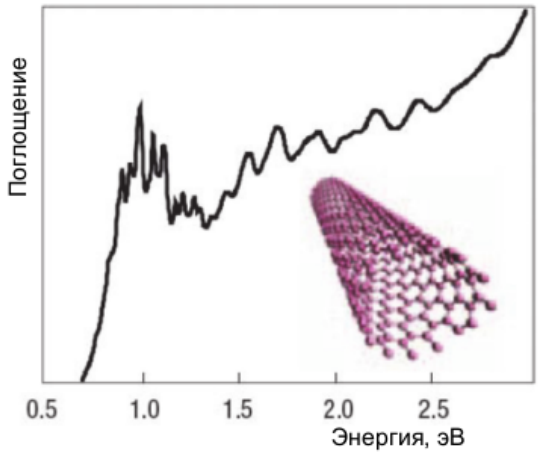


Рис. 10.23. Зависимость поглощения углеродных нанотрубок от энергии

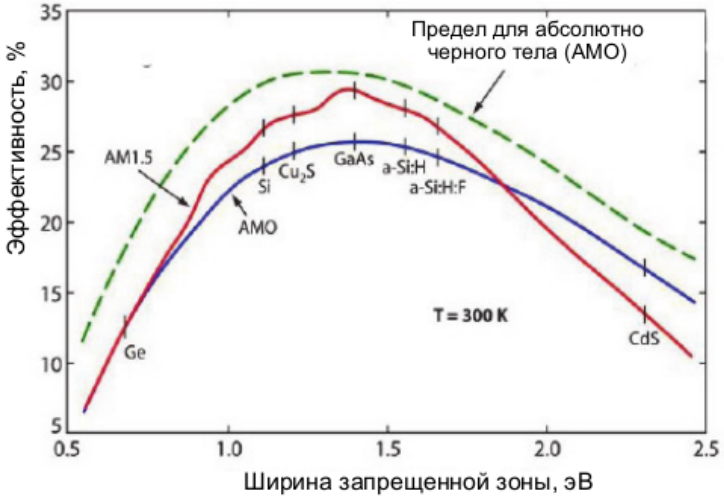


Рис. 10.24. Максимальная эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую как функция ширины запрещенной зоны

10.3. Наноматериалы и нанотехнологии в ФЭЯ

Выше уже приводились некоторые примеры использования нанокомпонентов для ФЭЯ. Проведем более последовательный анализ таких применений. Известно, что размерные и квантовые эффекты в ФЭЯ могут значительно изменить их параметры, в первую очередь, за счет использования наноразмерных компонентов. Наноматериалы, состоящие из нанокомпонентов, размеры которых хотя бы в одном измерении менее 100 нм, могут проявлять специфические свойства, связанные с тем, что такие размеры сравнимы с масштабами электронных волновых

функций, что приводит к явлению квантового удержания (confinement). Например, меняя форму и размеры нанокомпонентов (рис. 10.25), можно влиять на характеристики ФЭЯ.

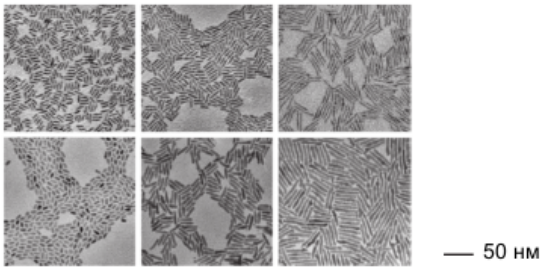


Рис. 10.25. Структуры наноматериалов, состоящие из нанокомпонентов, размеры которых хотя бы в одном измерении могут быть сравнимы с электронными волновыми функциями (квантовое удержание – confinement)

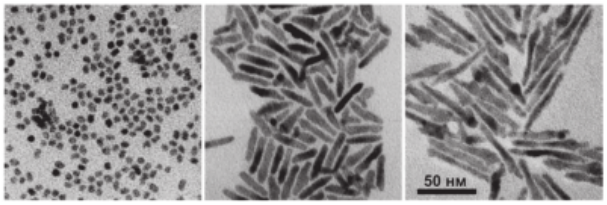


Рис. 10.26. Различные формы нанокристаллов CdSe

Квантовое удержание является функцией размеров наночастиц и их формы и меняет параметры поглощения солнечного излучения. В частности, на рис. 10.26, представлены различные формы нанокристаллов CdSe, а на рис. 10.27 – внешняя квантовая эффективность наностержней диаметром 7 нм и длиной соответственно 7, 30 и 60 нм. Хорошо видно, что в зависимости от размеров и формы наностержней такая квантовая эффективность сильно изменяется.

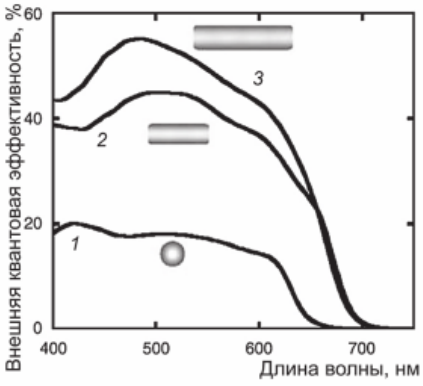


Рис. 10.27. Внешняя квантовая эффективность наностержней диаметром 7 нм и длиной соответственно 7, 30 и 60 нм (кривые *1*, 2, *3*)

10.3.1. Фотоэлектрические ячейки с наночастицами и квантовыми точками

Введение в ФЭЯ квантовых точек (полупроводниковых наночастиц малого размера) меняет ширину запрещенной зоны в полупроводнике, поэтому при наличии таких квантовых точек можно «настроить» ширину запрещенной зоны, тем самым увеличивая эффективность ФЭЯ.

Диоксид титана TiO_2 – полупроводник с широкой запрещенной зоной, способный эффективно переносить заряды, если инжектировать их в зону проводимости. В связи с этим использование их в ФЭЯ (например, на красителях) представляется очень перспективным. Как отмечалось выше, в подобных ячейках поры пленок в монослое насыщены молекулами адсорбированного красителя, а внутренние поры заполнены жидким электролитом, содержащим иодид/трииодид. В случае использования нанокристаллов они фактически заменяют молекулы красителя. Нанокристаллы показывают более высокую эффективность и более высокий ресурс. Характерный вид ФЭЯ с квантовыми точками показан на рис. 10.28.

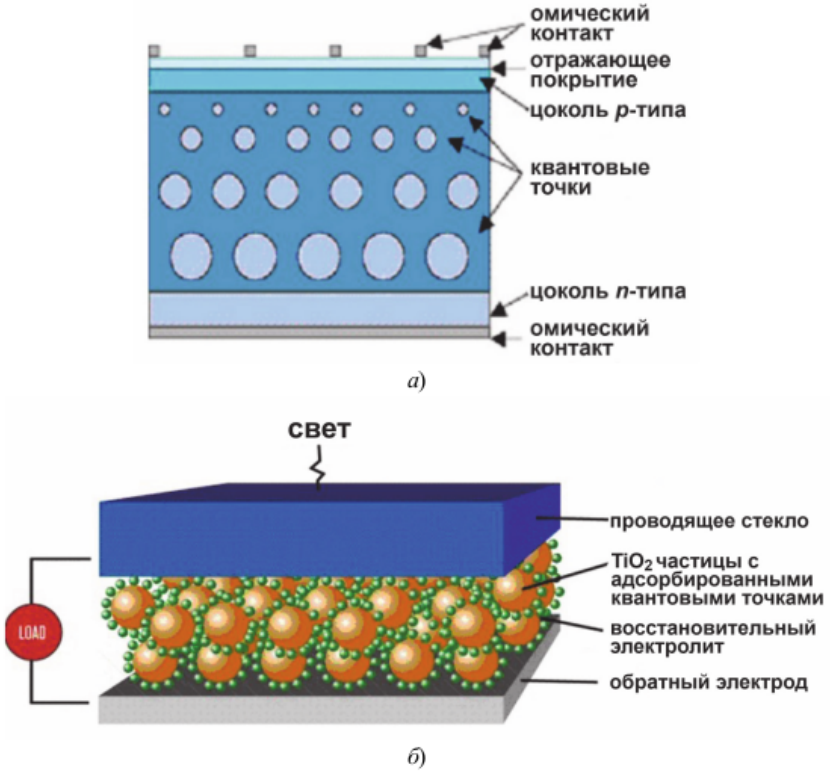


Рис. 10.28. Общий вид фотоэлектрических солнечных ячеек с квантовыми точками

10.3.2. Фотоэлектрические ячейки на базе TiO_2-нанопроволок

Другой вариант использования нанокомпонентов – применение нанопроволок, в частности из TiO_2. Схема ФЭЯ с TiO_2-нанопроволоками и фото наноматериала на их основе представлены на рис. 10.29.

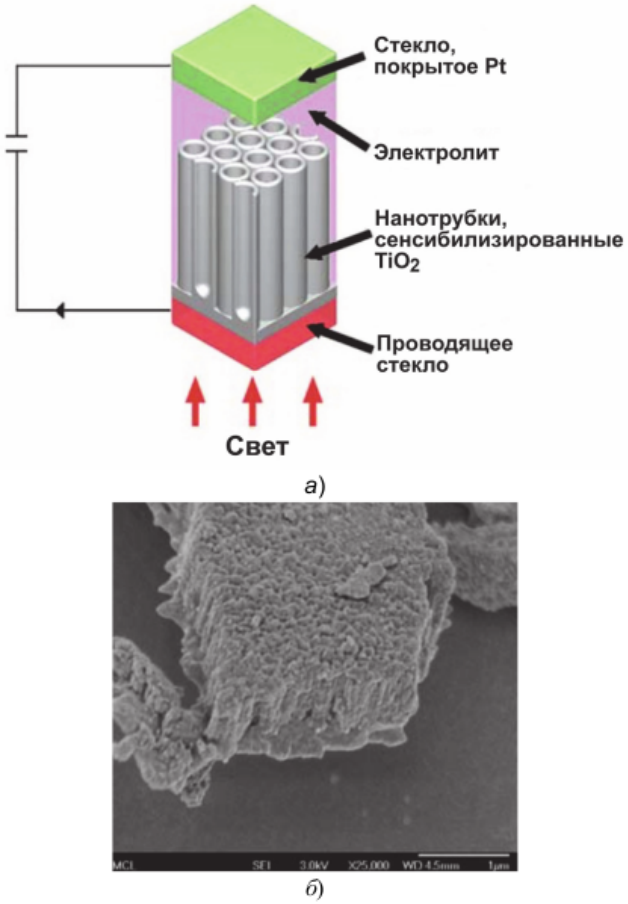


Рис. 10.29. Схема фотоэлектрических солнечных ячеек с TiO_2-нанопроволоками (*а*) и наноматериал на их основе (*б*)

Фотоэлектрические системы на базе гибридных технологий органических материалов с наночастицами в последнее время привлекают внимание в связи со сравнительно низкой стоимостью и высокой потенциальной производительностью изготовления. Солнечная ФЭЯ на красителях (*англ.* dye-sensitized solar cells, DSSCs) на основе TiO_2 с адсорбированным рутением (Ru) имеет большую величину энергетического преобразования (>11%), что делает такой материал конкурентным на рынке ФЭЯ.

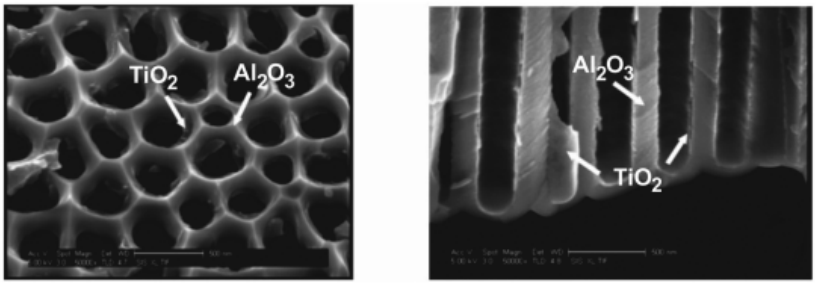
В стандартных вариантах ФЭЯ на красителях используется пленка мезопористого титана с сильно развитой внутренней поверхностью, на которой адсорбированы светочувствительные частицы красителя. При наличии потока фотонов такие частицы получают фотовозбуждение и инжектируют электроны в зону проводимости TiO_2. Далее, мигрируя через сеть TiO_2, электроны собираются на прозрачном электроде-подложке.

Фотовозбужденные частицы красителя после этого регенерируют электрохимически через электролит, который обычно основан на иодид/трииодид-восстановительной реакции. Мезопористый TiO_2-электрод изготавливают из коллоидной дисперсии наночастиц TiO_2, осажденных на поверхности с последующей тепловой обработкой. Случайная природа поликристаллической сети ограничивает характеристики ФЭЯ.

При создании упорядоченных наноразмерных структур появляется возможность контроля наноразмерной архитектуры TiO_2-сети, что позволяет создавать более компактные ФЭЯ, более прямые пути миграции зарядов и упрощает конструкцию устройств. Существует много методов изготовления упорядоченных наноструктур на базе материала TiO_2 – нанотрубки, нанопроволоки, квантовые точки и наностолбики.

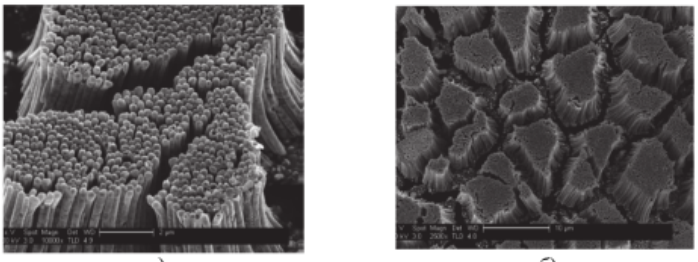
Особое внимание при этом уделяется структурам на основе нанотрубок и наностолбиков в связи с возможностью значительного улучшения в них переноса заряда и фотоэлектрохимического переноса.

На рисунке 10.30 показана полевая сканирующая электронная микроскопия (FESEM) алюминиевого шаблона для изготовления указанных выше структур из нанопроволок, а на рис. 10.31, *а-б* – TiO_2-нанотрубок на липкой углеродной подложке. Рисунок 10.32 демонстрирует общую схему архитектуры для построения ФЭЯ с нанотрубками TiO_2 (легированный фтором оксид олова на стеклянной подложке).



а) *б*)

Рис. 10.30. Фотографии сверху и вид сечения сбоку (полевая сканирующая электронная микроскопия, FESEM) алюминиевого шаблона



а) *б*)

Рис. 10.31. Полевая сканирующая электронная микроскопия (FESEM) нанотрубок TiO_2 на липкой углеродной подложке

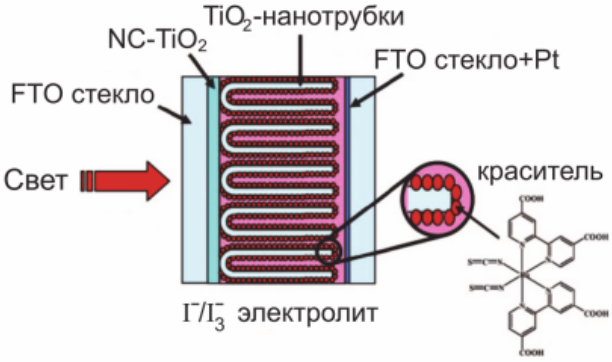


Рис. 10.32. Схема архитектуры для построения ФЭЯ с TiO_2-нанотрубками

Характерные кривые преобразования солнечной энергии в электрическую в ФЭЯ на основе TiO_2-нанотрубок показаны на рис. 10.33.

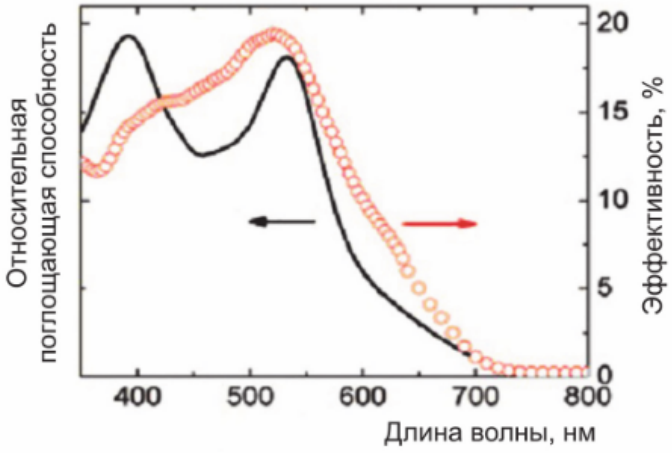


Рис. 10.33. Преобразование солнечной энергии в электрическую в ФЭЯ на основе TiO_2-нанотрубок

10.3.3. Наноплазмоника в технологиях ФЭЯ

Быстрое развитие плазмоники (направление оптоэлектроники) в настоящее время привело к возможности управления световым излучением на наномасштабах, значительно меньших длины световой волны в вакууме, что позволяет использовать ряд методов плазмоники в фотоэлектрических ячейках. В частности, используя некоторые эффекты плазмоники в ФЭЯ, можно управлять поглощением света и значительно сократить физическую толщину фотогальванических слоев поглотителя (рис. 10.34). Это обстоятельство позволяет исполнить новые дизайны ФЭЯ. Таким образом, объединив плазмонику и фотовольтонику, можно добиться новых возможностей в преобразовании солнечной и тепловой энергии.

Фотоэлектрическое преобразование солнечного излучения, которое в 2022 г. уже давало почти 450 ГВт электрической мощности в мире, к 2030 г. обеспечит, по прогнозам, свыше 600 ГВт. Однако для того, чтобы фотоэлектричество стало конкурентным с технологиями ископаемых топлив, его стоимость необходимо снизить в 2–5 раз.

Сегодня большая часть мирового рынка солнечных батарей основана на прозрачных кремниевых «вафлях» толщиной 180–300 мкм. Поскольку кремний дорог, то большая часть цены фотоячеек относится к стоимости материалов и технологиям их обработки. Естественно, что уменьшение толщины ФЭЯ – важнейшая задача. Отсюда большой научный и практический интерес к пленочным ФЭЯ с толщиной 1–2 мкм. Такие пленки могут размещаться на массивных материалах (стекло, нержавеющая сталь, пластики, и т.д.). Тонкопленочные ФЭЯ могут изготавливаться из различных полупроводников, включая аморфные и поликристаллические: Cu, GaAs, CdTe и $CuInSe_2$, а также органические полупроводники. Однако в тонкопленочных технологиях имеется сильное ограничение на толщину ФЭЯ: спектральная поглощательная способность вблизи запрещенной зоны мала, в частности, в полупроводнике Si с прямым переходом.

На рисунке 10.34, *а* показана спектральная интенсивность солнечного излучения, поглощаемого толстым слоем (2 мкм) кристаллического Si (простое поглощение без отражения). В области 600–1100 нм тонкий слой Si практически не поглощает падающее излучение. На рисунке 10.34, *б* представлена картина диффузии заряженных фотогенерируемых носителей, движущихся к *p*-*n*-переходу. Заряженные носители, которые генерируются вдали от *p*-*n*-перехода (на расстоянии больше диффузионной длины $L>>L_D$), рекомбинируют в объеме и не достигают его.

Создание специальных ловушек для квантов света на основе наноразмерных компонентов может существенно изменить поглощательные характеристики ФЭЯ. На рисунке 10.35 представлены некоторые характерные процессы с использованием наноразмерных компонентов, позволяющие управлять процессами в ФЭЯ.

Световые кванты рассеиваются и задерживаются внутри полупроводниковой тонкой пленки при многократном рассеянии на большие углы, что приводит к росту оптической длины внутри ФЭЯ (рис. 10.35, *а*). При возникновении локализованных возбуждений (поверхностных плазмонов) (рис. 10.35, *б*) кванты света

рассеиваются ими в металлических наночастицах, внедренных в полупроводник. Возбуждение поверхностных плазмонов в ближнем поле ведет к росту электронно-дырочных пар в полупроводнике. На рисунке 10.35, *в* видно, что кванты света задерживаются возбужденными поверхностными плазмон-поляритонами на интерфейсе металл-полупроводник, и формируются распространяющиеся фотонные моды в плоскости полупроводникового слоя.

Схемы нанотехнологической реализации описанных процессов приведены на рис. 10.36. Характерный вид (сканирующая электронная микроскопия) упорядоченной структуры наночастиц Ag в плазмонных ФЭЯ на металлических наночастицах показан на рис. 10.37. Технология их формирования следующая. Сначала на подложку SiO_2 наносится пленка Ag толщиной 14 нм, из которой за счет капиллярных сил формируются наночастицы серебра; средний размер наночастиц ~ 135 нм (покрытие поверхности составляет около 26%). После этого, используя специальный шаблон и литографию, получают структуру, показанную на рис. 10.37.

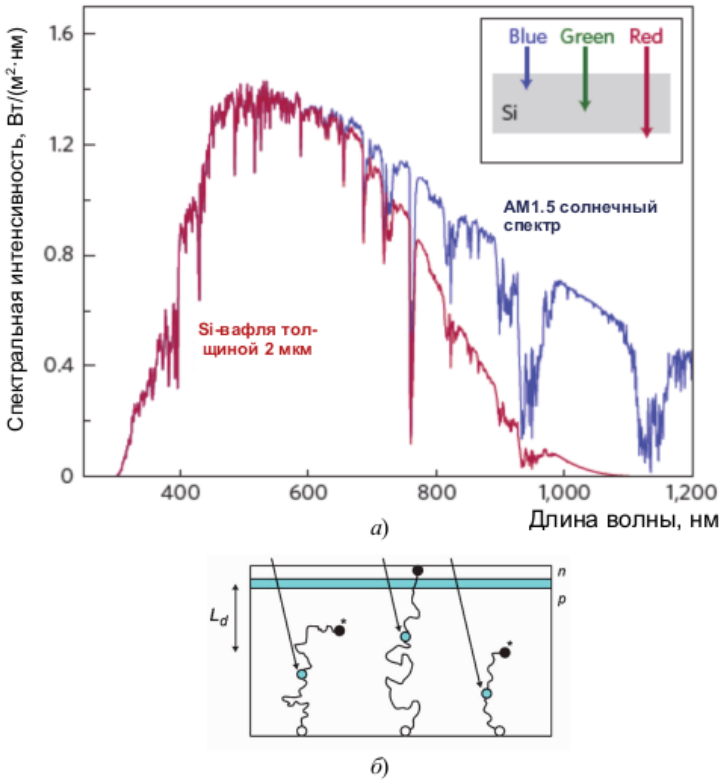
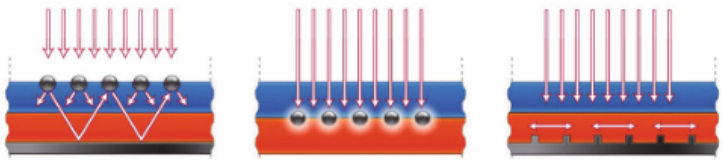


Рис. 10.34. Иллюстрация эффектов поглощения запрещенной зоны и диффузии носителей в кремниевой солнечной ФЭЯ:

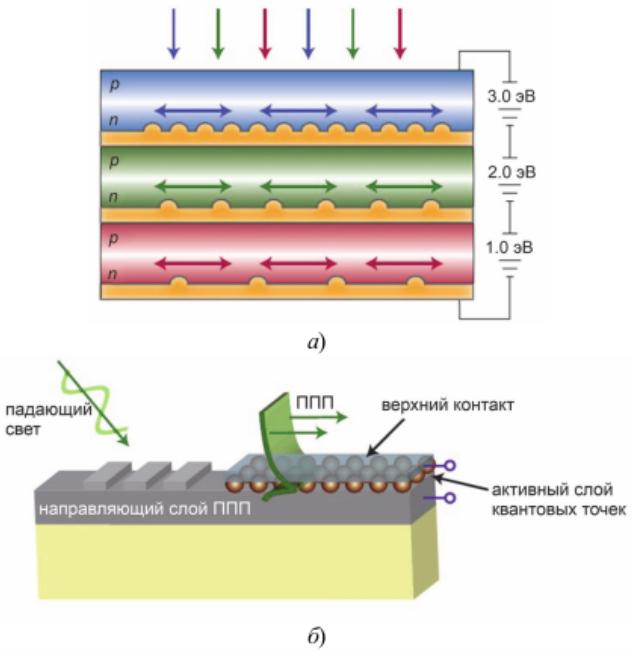
а) солнечный спектр AM1.5, поглощение за один проход без отражения в кристаллической Si-пленке толщиной 2 мкм;

б) схема типичной диффузии носителей из их локализованной генерации в объеме вдали от *p-n*-перехода > L_d (голубые точки) и случаев, когда рекомбинация со свободными носителями происходит в объеме (звездочки)



а) *б*) *в*)

Рис. 10.35. Световые ловушки в виде наночастиц внутри ФЭЯ:
а) ловушки световых квантов за счет рассеяния на металлических наночастицах вблизи поверхности; *б*) возникновение поверхностных плазмонов, *в*) генерация поверхностных плазмон-поляритонов на границе металл/полупроводник



а)

б)

в) *г*)

Рис. 10.36. Схемы реализации наноплазмонных и нанофотонных механизмов изменения оптической длины квантов света в плазмонных конструкциях солнечных элементов:
а) геометрия тандемного многопереходного солнечного элемента с ППП на каждой поверхности; *б*) плазмонные сверхтонкие слои квантовых точек солнечного элемента с улучшенным светопоглощением за счет связывания света с модами ППП в Ag, распространяющимися в плоскости интерфейса между металлами и активным слоем квантовых точек; *в*) массив оптических антенн, образованный гетероструктурой, объединяющей металл и poly (3-hexylthiophene) (P3HT); *г*) массив коаксиальных отверстий в металлической пленке, которые поддерживают локализованные плазмонные моды Фабри-Перо

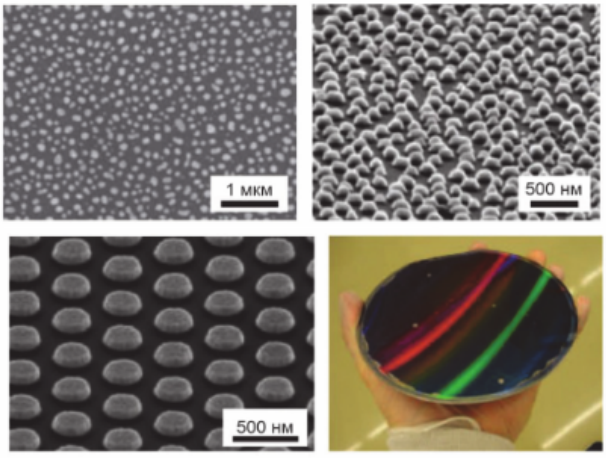


Рис. 10.37. Характерный вид металлических наноструктур в наноплазмонных ФЭЯ

10.3.4. Нанотехнологии в фотоэлектрических ячейках на красителях

Напомним механизм работы ФЭЯ (рис. 10.38). Сначала молекула сенсибилизатора, адсорбированная на поверхности нанокристаллического TiO_2, поглощает падающий фотон и возбуждается из основного состояния S в состояние S^*. Один тип фотовозбуждения вызывает переход электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО, *англ.* HOMO) сенсибилизатора на его низшую незанятую молекулярную орбиталь (ННМО, англ. LUMO). После этого возбужденный электрон инжектируется в зону проводимости TiO_2-электрода, что ведет к окислению молекул сенсибилизатора. В свою очередь, электрон диффундирует через TiO_2-электрод к прозрачному оксиду (рабочему электроду) и через внешнюю нагрузку переносится к противоположному электроду. Окисленный сенсибилизатор редуцируется ионами йода I^-, находящимися в электролите, до основного состояния, а сами ионы окисляются до состояния I^-_3. Образовавшиеся ионы I^-_3 диффундируют к противоположному электроду и снова превращаются в ионы I^-. Таким образом, генерируется электроэнергия без всяких конечных химических превращений (рис. 10.39).

Описанный механизм работы ФЭЯ на красителях требует разработки специальных сенсибилизаторов, поскольку имеются сильные ограничения на электронные энергетические спектры в молекулах красителя. В частности, ширина запрещенной зоны между ВЗМО и ННМО (она аналогична ширине запрещенной зоны в неорганических полупроводниках) определяет диапазон длин волн работы ФЭЯ. Поглощение в широком спектральном диапазоне, которое имеет место до ближнего инфракрасного диапазона (из-за небольшой величины энергии запрещенной зоны ε_g), позволяет использовать более широкий спектральный диапазон солнеч-

ного света. Кроме того, верхний и нижний уровни энергии должны соответствовать смене йодного потенциала и потенциалу TiO_2-электрода. На рисунке 10.40 показана типичная зависимость эффективности фотоэлектрического преобразования как функции длины волны в ФЭЯ на красителях (для красителя МК-2 компании Aldrich Chemical Co., Inc.). Хорошо видно, что фотоны в широком диапазоне длин волн (от 350 до 800 нм) могут быть преобразованы в электрический ток с высокой эффективностью (более 70% для диапазона 400–650 нм). Максимум эффективности составляет около 80% при $\lambda = 498$ нм.

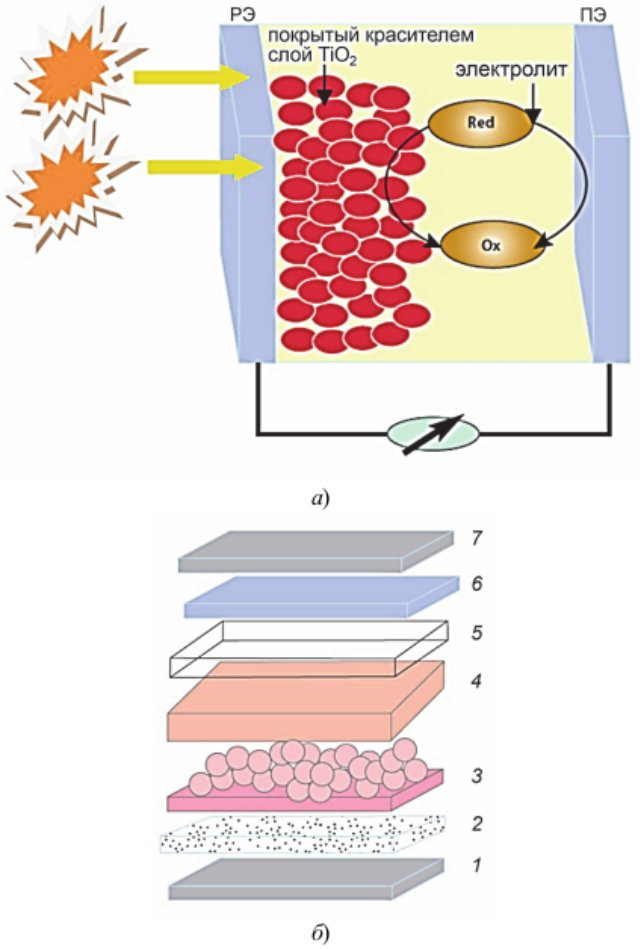


Рис.10.38. Схема фотосенсибилизированной ФЭЯ на красителях:
а) общий вид; *б*) последовательность слоев: *1* – прозрачный проводящий оксид ТСО (рабочий электрод, РЭ), *2* – подслой (мезопористый оксид), *3* – фотоактивный мезопористый оксид с покрытием молекулами красителя, *4* – электролит, *5* – сепаратор, *6* – тонкий слой Pt-катализатора, *7* – прозрачный проводящий оксид ТСО (противоэлектрод, ПЭ)

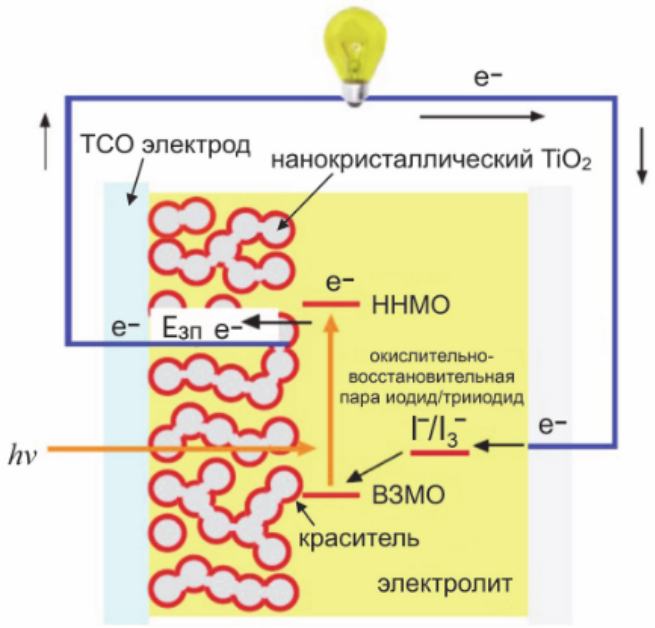


Рис. 10.39. Схема действия фотосенсибилизированной ФЭЯ на красителях

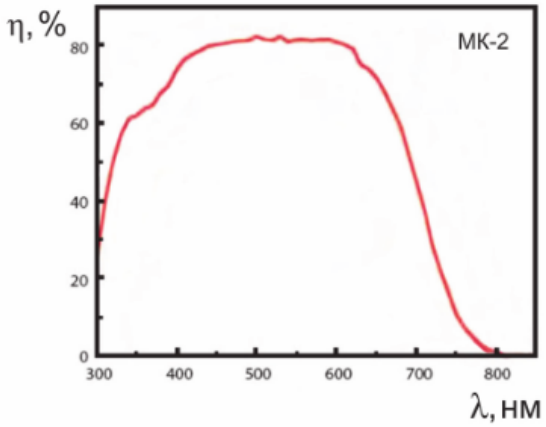


Рис. 10.40. Эффективность фотоэлектрического преобразования как функция длины волны в ФЭЯ на красителях

Эффективность преобразования, %, солнечного излучения в электрическую энергию можно оценить по соотношению $\eta = FJ_{sc}/V_{oc}/I_0$, где J_{sc} – плотность тока короткозамкнутого контура для МК-2, $J_{sc} \approx 15{,}5$ мА/см^2; V_{oc} – напряжение разомкнутого контура, $V_{oc} \approx 0{,}73$ В; I_0 – поток фотонов, F – некоторый фактор заполнения, для МК-2 $F \approx 0{,}75$. Для приведенных величин КПД преобразования $\eta \approx 8{,}3\%$.

Имеет место еще один важный вопрос, связанный с электронным переносом в нанокристаллических электродах TiO_2, поскольку этот процесс конкурирует с процессом рекомбинации между электронами и катионами красителя, а также между электронами и ионами I^-_3 в электролите. При фотогенерации для электронов, которые собираются в нанокристаллическом электроде TiO_2, этот эффект должен доминировать над процессами рекомбинации.

Известно, что кинетика электронного переноса в материале определяется соотношением для электронной длины диффузии $l_e \sqrt{D\tau}$, где D –коэффициент электронной диффузии, τ – электронное время жизни. В частности, для традиционных красителей τ много меньше, чем для красителей, основанных на современных компонентах (например, за счет включения элемента Ru).

10.3.5. Фотоячейки на основе наностержней (наностолбиков)

Одним из последних достижений в использовании нанотехнологий для ФЭЯ является создание на алюминиевой подложке регулярной 3D-структуры наностолбиков (наностержней) оптически активных полупроводников – монокристаллического *n*-типа CdS и поликристаллического тонкопленочного *p*-типа CdTe, что позволяет достичь высокого поглощения света и эффективности. На рисунке 10.41 представлена схема работы таких 3D-наноструктур, а на рисунке 10.42 – технология построения таких структур и зависимость эффективности от геометрических параметров структуры.

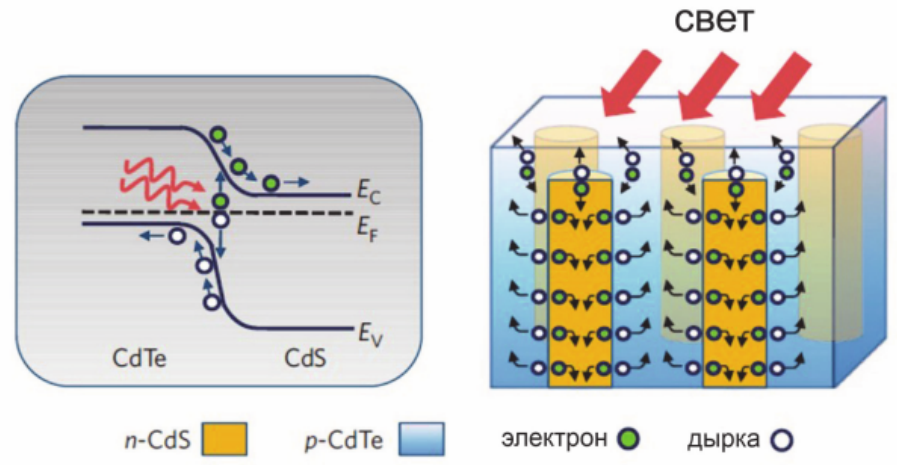
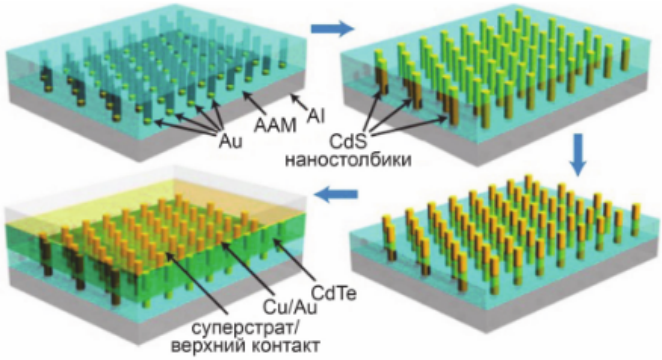
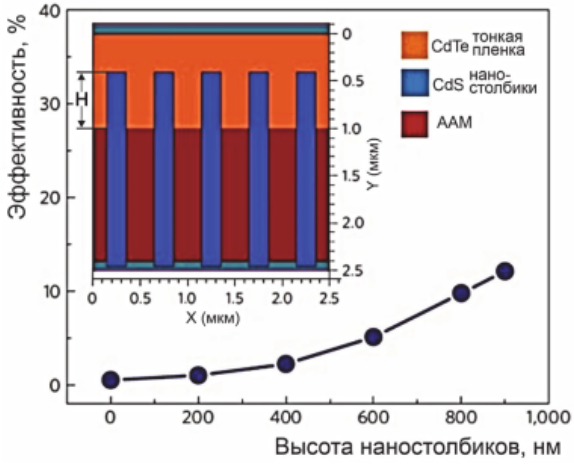


Рис. 10.41. Схема работы 3D-наноструктур на основе регулярного леса CdS-, CdTe-наностержней



а)



б)

Рис. 10.42. Технология построения 3D структур: анодная мембрана из оксида алюминия (AAM) выращивается на Al фольге для формирования массива пор, на дне которых электрохимически осаждается Au катализатор; затем применяется выращивание CdS наностолбиков (*а*) и зависимость эффективности от геометрических параметров структуры (*б*), толщина пленки CdTe ~1 мкм

Особенностями поведения 3D-структур на основе наностержней является возможность поглощения фотонов с более низкой энергией внутри структуры, чем для случая плоской поверхности. Это показывает большие потенциальные возможности 3D-наноструктур по сравнению с планарными, особенно в случае, когда скорость объемной рекомбинации носителей больше скорости поверхностной рекомбинации.

Другой пример 3D-структур представлен на рис. 10.43 – структура термофотоэлектрического преобразователя (TPV) – нанопроволоки SiO_2, покрытые тонким слоем W или Mo, уложенные в регулярную структуру «поленница». Электронная микроскопия такой структуры представлена на рис. 10.44. Такой тип преобразователей необходим, поскольку обычные ФЭЯ преобразуют один квант света в один электрон, что малоэффективно. Альтернативным и более эффективным является

способ, когда солнечный свет создает низкоэнергетические фотоны (теплового инфракрасного диапазона). Однако такой метод ограничивает тепловые спектры излучения и поглощения обычных объемных материалов. Понятно, что если будет возможно создавать мезо- и наноструктуры, то возрастут коэффициенты поглощения, что приведет к заметному повышению эффективности ФЭЯ.

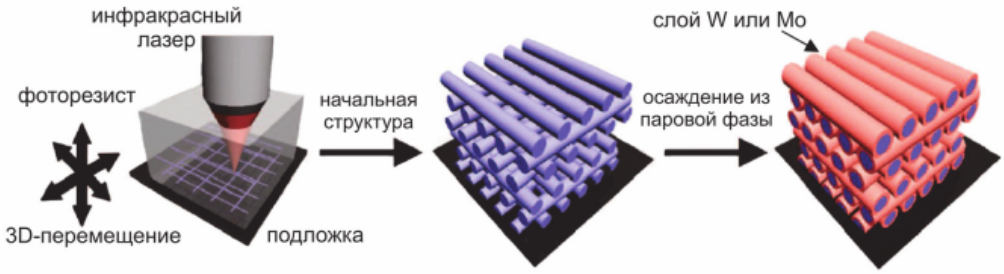


Рис. 10.43. Схема создания и вид 3D-архитектуры («поленница») термоФЭЯ на основе полупроводников, покрытых слоем вольфрама или молибдена

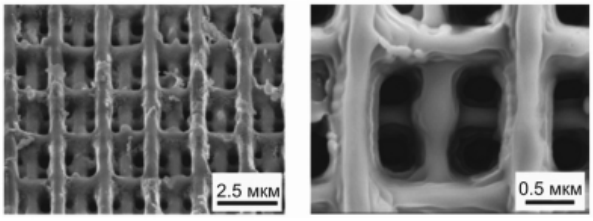


Рис. 10.44. Электронная микроскопия структуры «поленница» на основе полупроводника с W или Mo

На рисунке 10.45 представлены зависимости свойств отражения и поглощения «поленниц» из W или Mo от длины волны.

Ранее указывалось, что эффективность ФЭЯ связана с поглощательной способностью полупроводниковых структур. Создание упорядоченных наноструктур влияет на процесс поглощения квантов света. Еще одной возможностью для этого является создание конических структур на основе кремния (рис. 10.46). Такие структуры показывают удивительные свойства: коэффициент поглощения 99% для диапазона длин волн 400–1100 нм при толщине структуры всего 5 мкм. При этом образцы таких устройств показали эффективность ФЭЯ около 10,8%.

Аналогичная изображенной на рис. 10.46, но пирамидальная структура поглотителя (рис. 10.47) в термоФЭЯ может оказаться эффективной для преодоления так называемого предела Шокли–Квайссера. Этот предел связан с тем, что когда на ФЭЯ падет свет, то фотоны с энергией меньше запрещенной зоны не могут генерировать электрический ток, а для фотонов с энергией выше запрещенной зоны

$\varepsilon > \varepsilon_g$ разность между их энергией и энергией запрещенной зоны переходит в тепло: $\varepsilon - \varepsilon_g \rightarrow q$. В результате теоретическая максимальная эффективность идеальной ФЭЯ, работающей при комнатной температуре 300 К, не может превышать 41% при солнечном освещении максимальной концентрации; при отсутствии концентрации солнечного излучения этот предел составляет 31%.

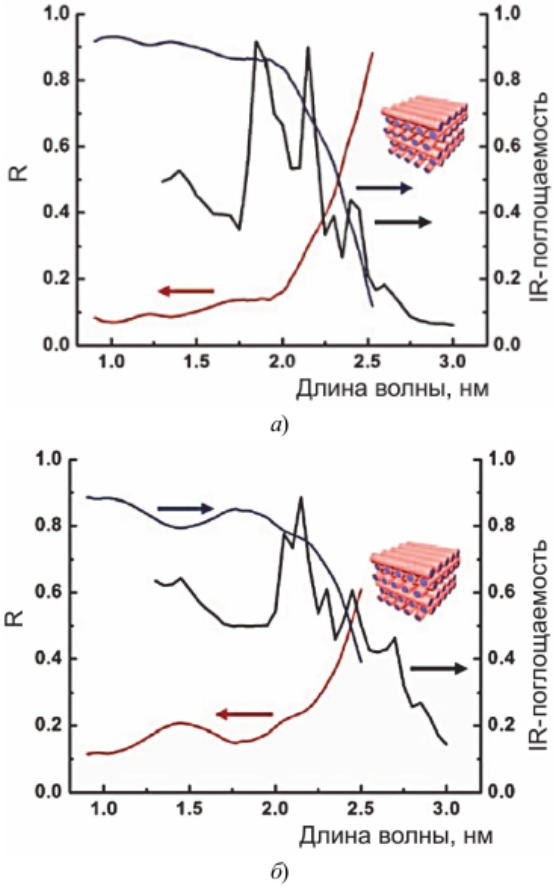


Рис. 10.45. Зависимости свойств отражения и поглощения «поленниц» из Mo (*а*) или W (*б*) от длины волны

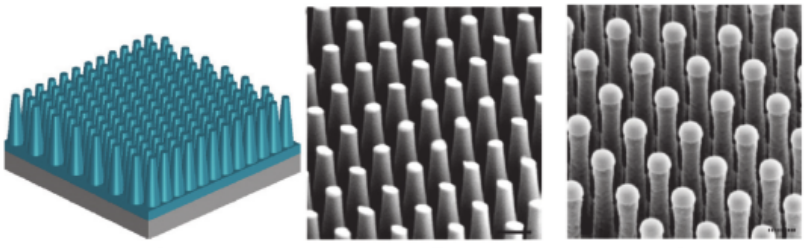


Рис. 10.46. Коническая наноструктура кремния и типы конических окончаний

Преодолеть предел Шокли–Квайссера можно, используя промежуточную структуру, которая поглощает солнечные лучи, нагревается и испускает узкий диапазон спектра в направлении солнечных батарей непосредственно над запрещенной зоной (рис. 10.47). Такие промежуточные структуры (поглотитель/эмиттер) позволяют достичь теоретического КПД до 54% и 85%, при отсутствии концентрации и полной концентрации света соответственно.

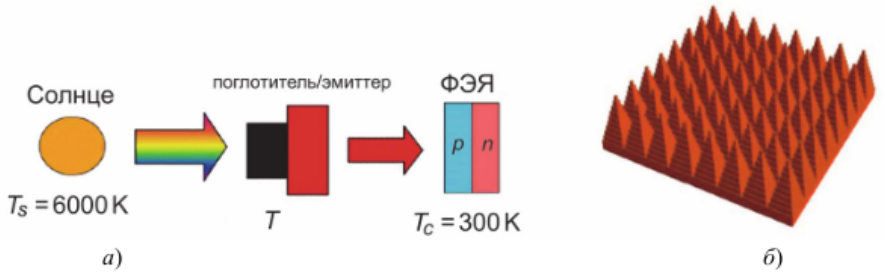


Рис. 10.47. Схема термоФЭЯ (*а*) и слоистая структура (пирамидальная наноструктура) поглотителя (*б*) (период – 250 нм, высота – 500 нм)

Таким образом, основные достижения в ФЭЯ в последние годы связаны с использованием наноматериалов и нанотехнологий, причем есть еще много различных способов применения нанотехнологий как для снижения стоимости ФЭЯ, так и для повышения их эффективности.

10.4. Материалы для водородной энергетики

Данный раздел посвящен некоторым современным представлениям и подходам к использованию наноматериалов и нанотехнологий в активно развивающейся отрасли – водородной энергетике.

Водород является хорошим претендентом для транспортных и иных энергетических систем, свободных от углеродного цикла (выбросы CO_2). Общее обсуждение технологий водородной энергетики имеется в [319, 321]. Экономическим проблемам водородной энергетики посвящены работы [320, 323, 339]. При этом одна из важнейших проблем – хранение водорода, от решения которой в сильной степени зависит развитие и экономичность водородной энергетики. Именно этой проблеме и будет посвящен настоящий раздел. Другим аспектам водородной энергетики (самому процессу конверсии и т.п.) посвящен отдельный раздел по топливным ячейкам.

10.4.1. Основные представления

В настоящее время предпочтительна технология хранения водорода в металлогидридах, которая более безопасна и позволяет повысить объемную емкость хранения по сравнению с баллонным хранением при высоких давлениях и другими

методами. На рисунке 10.48 проведено сравнение объемных плотностей энергии хранения в различных типах топлива. Видно, что водород занимает промежуточное состояние между хранением в жидких топливах и батареях и конденсаторах.

Медленная кинетика ввода и вывода водорода, высокая температура выхода водорода, низкая эффективность хранения из-за высокой энтальпии образования соединений водорода, необходимость термического управления при вводе/выводе водорода – все это серьезные трудности при создании водородных систем хранения. Поэтому основная цель создания систем хранения водорода – малый объем и малый вес (рис. 10.49).

Нанотехнологии позволяют предложить новые пути и преимущества, связанные с особенностями физико-химического поведения наноструктурных материалов, взаимодействующих с водородом. В частности, эти материалы существенно уменьшают энтальпию образования соединений водорода и поглощение водорода, понижают температуру вывода водорода за счет дестабилизации металлогидридов и наличия сильных каталитических свойств. Однако наноструктурные свойства могут иметь и отрицательные эффекты: снижение эффекта цикличности сорбции/десорбции водорода, падение сорбционной способности материалов, существенное уменьшение их теплопроводности, что может сделать наноструктурированные металлогидриды непрактичными для использования в качестве систем хранения водорода.

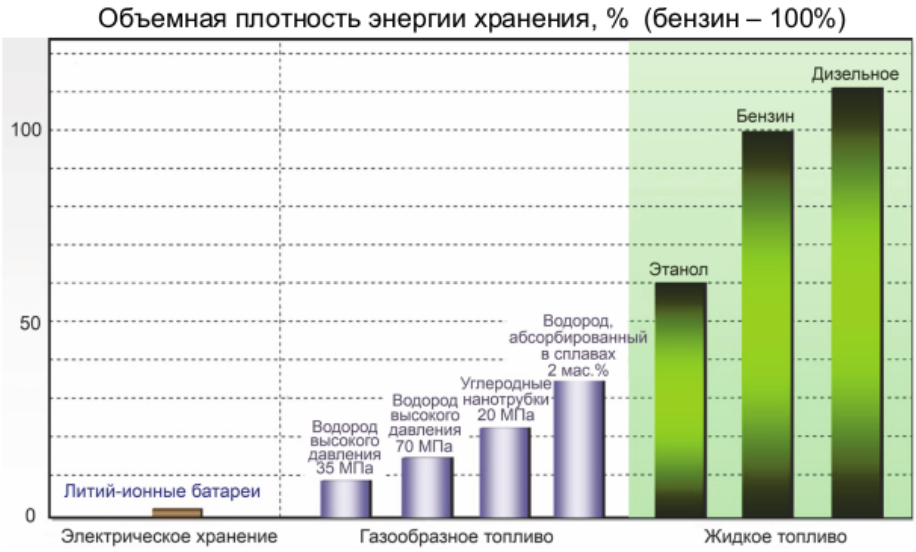


Рис. 10.48. Объемная плотность энергии хранения в различных типах топлива

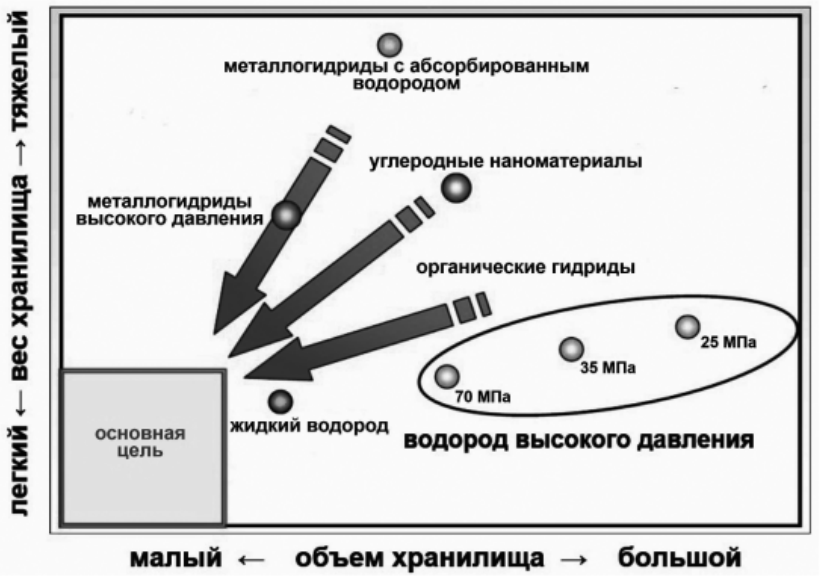


Рис. 10.49. Основная цель создания систем хранения водорода –малый объем и малый вес

Для выбора наноструктурных материалов в качестве хранилищ водорода необходимо ответить на основные вопросы:

- каково влияние размерных эффектов на термодинамические и кинетические свойства систем хранения водорода, ввода/вывода водорода, массового переноса водорода и процессов теплообмена;
- в чем состоит повышение реактивной способности наноматериалов для водородного хранения;
- насколько должен быть мал размер наноструктуры, чтобы проявлялись размерные эффекты хранения;
- как должны быть стабилизированы наноструктуры, чтобы увеличить циклическую способность хранения без уничтожения наномасштабных свойств за счет спекания;
- каковы типы размерно-зависимых эффектов и переходов в металлических кластерах и как их использовать для водородного хранения;
- как меняются за счет размеров свойства металлических кластеров и как эти изменения могут повлиять на характеристики хранения водорода в металлических наночастицах.

Основные свойства по системам хранения водорода приведены в табл. 10.4 – хранение в газовой сжатой фазе (баллоны, давление – до 700 бар) и в металлогидридах, время жизни системы и число необходимых циклов сорбции/десорбции водорода.

Таблица 10.4

Основные свойства систем хранения водорода

Свойства	Металлогидриды	Газовая фаза, ~ 700 бар	2010–2016 гг.	2015–2022 гг.
Гравиметрическая емкость (удельная энергия)	<0,18 кг H_2/кг <5,9 кВт·час/кг	0,057 кг H_2/кг 1,9 кВт·час/кг	0,060 кг H_2/кг 2,0 кВт·час/кг	0,090 кг H_2/кг 3,0 кВт·час/кг
Объемная емкость (плотность энергии)	<0,15 кг H_2/л <5,0 кВт·час/л	0,039 кг H_2/л 1,3 кВт·час/л	0,045 кг H_2/л 1,5 кВт·час/л	0,081 кг H_2/л 2,7кВт·час/л
Показатель заправки	Очень медленно	Приемлемо	1,5 кг H_2/мин	2,0 кг H_2/мин
Температура	Выше 200^0C	Комнатная температура	–30/85^0C	–40/85^0C
Стоимость системы	16 долл./кВт	16 долл./кВт	4 долл./кВт	2 долл./кВт
Время жизни системы	Недостаточно	Достаточно	1000 циклов	1500 циклов

Металлогидриды определяются как однофазные компаунды между металлом («хозяин») и водородом («гость»). Металлогидриды классифицируют двоичным кодом, который определяет три типа таких материалов:

– *ионные и солевые гидриды* (например, MgH_2, NaH, CaH_2) образуются щелочными или щелочноземельными металлами с ионными связями между водородом и металлом;

– *ковалентные металлогидриды* формируются неметаллическими элементами, такими как S, Si, C или B, и металлическими гидридами (например, $LaNi_5H_6$, $PdH_{0,6}$, $FeTiH_2$) с металлическими связями между водородом и переходными или редкоземельными металлами;

– *металлы групп IA, IIA, и IIIA* – легкие металловодородные комплексы $[AlH_4^-]$, $[BH_4^-]$, которые формируют ковалентные или ионные связи с катионами, образуя стабильные гидридные комплексы $NaAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$, в которых водород обычно находится в углах четырехгранника с B или Al в центре.

10.4.2. Нанокристаллические или наномасштабные металлогидриды

Использование нанотехнологий в водородных системах хранения связано с размерными эффектами, которые имеют место в наночастицах металлогидридов. В производстве наногранул металлогидридов применяются различные методы, включая лазерную абляцию, разбрызгивание, конденсацию пара, размол в шаровых мельницах. Последний метод применяется наиболее часто из-за удобства использования и вследствие возможности получения наногранул различных размеров. В этом методе возможно получение конечных кластеров частиц

размером 300–2000 нм, состоящих из нанокристаллических частиц размером 10–50 нм. Для активации таких кластеров иногда применяют отжиг, приводящий к переходу аморфного в кристаллическое состояние, а также к возникновению развитых границ зерен.

10.4.2.1. Механизм гидрирования (гидризации)

Для описания образования металлогидридов при поглощении H_2 используют некоторые приближения и модели (рис. 10.50). В частности, в качестве потенциала взаимодействия обычно применяют потенциал Леннарда–Джонса. Когда молекулярный водород приближается к металлической поверхности, он определяет последовательные минимумы в потенциальной кривой, соответствующие молекулярной адсорбции, атомной адсорбции и объемному поглощению. Сначала водород физически адсорбируется на поверхности металла (физическая сорбция – процесс взаимодействия атомов с поверхностью металла без образования химических связей, только на основе сил Ван-дер-Ваальса или электростатического взаимодействия); при этом энергия физической сорбции примерно составляет энергию конденсации $\varepsilon \sim 1$–5 кДж/моль. Физическая сорбция – процесс обратимый, зависит от давления и температуры. Для адсорбции монослоя имеет место так называемая изотерма Ленгмюра, описывающая отношение числа адсорбированных молекул, деленных на число свободных для адсорбции мест, как функцию давления, температуры и энергии связи:

$$\Theta = K_L p/(1+ K_L p) \qquad (10.10)$$
$$K_L \sim T^{-1/2} \exp(-\varepsilon/k_B T).$$

Малая величина энергии связи ε обычно не позволяет водороду существенно поглощаться при комнатной температуре, что объясняет почему хранение водорода на сильно развитой поверхности различных материалов (таких, как углеродные нанотрубки или металлоорганические соединения) возможно только при криогенных температурах. Существуют и иные (многослойные) модели, описывающие многослойную адсорбцию, что является следствием взаимодействия водорода с собственным конденсатом; в этом случае энергии связи также приблизительно равны энергии конденсации.

При достаточно высоких давлениях и температурах адсорбированный водород диссоциирует на поверхности и становится хемосорбированным. Процессом хемосорбции является химическая комбинация водорода с металлом в форме нового соединения, энергия связи которого $\varepsilon \sim 50$ кДж/моль. В процессе хемосорбции адсорбат и материал-хозяин необратимо химически изменяются на поверхности или в объеме твердого тела. Это приводит к передаче электрона между металлом и водородом, для чего требуется тепловая или каталитическая активация из-за наличия энергетического барьера. После поверхностной хемосорбции

водородные атомы переходят в приповерхностные слои и быстро диффундируют в объем материала. Растворение водорода в металле приводит к образованию так называемой α-фазы. Когда концентрация водорода в α-фазе увеличивается, становятся важными водород-водородные взаимодействия и зарождается новая стабильная β-фаза (рис. 10.51).

Этот фазовый переход обычно характеризуется сменой кристаллической структуры, увеличением объема и возникновением интерфейса между фазами. Последовательные стадии наводороживания металлов показаны на рис. 10.52. Термодинамическая диаграмма формирования различных фаз водорода в металлогидридах показана на рис. 10.53: твердый раствор (α-фаза), гидридная фаза (β-фаза) и область существования двух фаз (характеризуется критическим плато и заканчивается критической температурой T_C). Гидриды металлов могут поглощать большие количества водорода при постоянном давлении из-за этого фазового перехода, т.е. давление не увеличивается с количеством адсорбированного водорода.

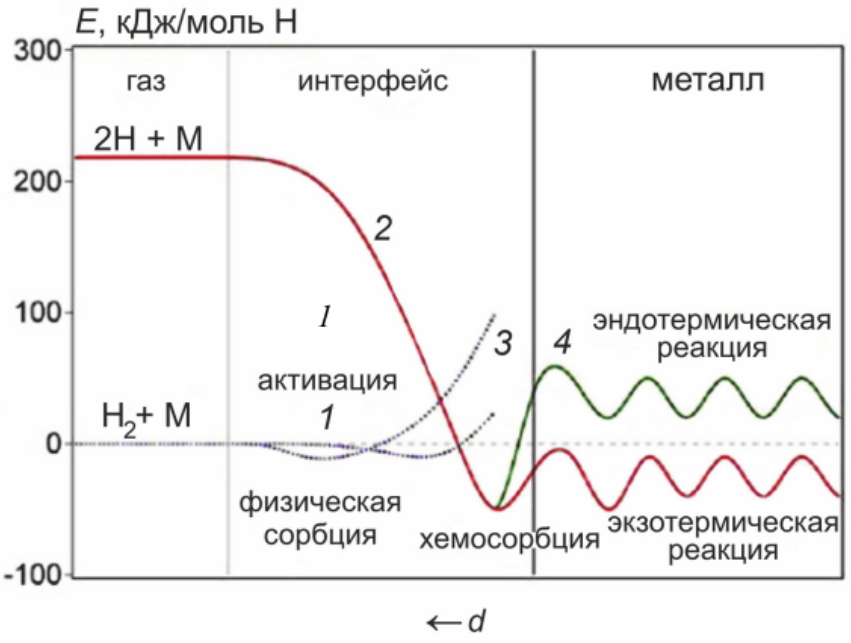


Рис. 10.50. Потенциальная энергия (потенциал типа Леннарда-Джонса) для водородной связи с металлом:

1 – физическая сорбция для активации и деактивации, *2* – диссоциация и поверхностная хемосорбция, *3* – поверхностное проникание и хемосорбция под поверхностью металла, *4* – диффузия

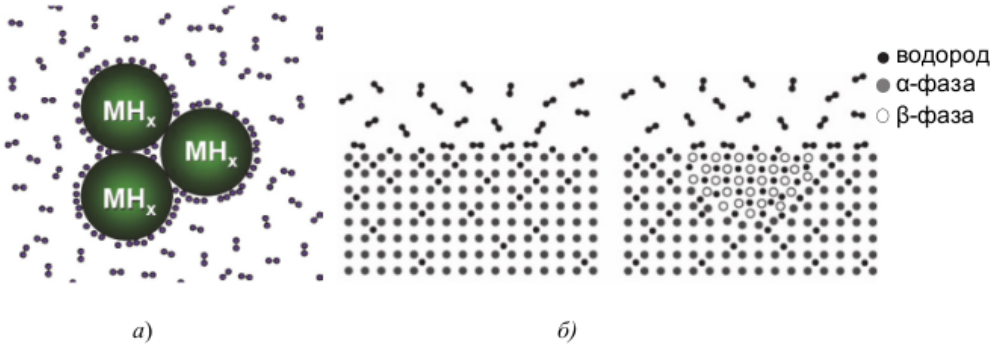


Рис. 10.51. Простейшая схема зарождения новой β-фазы (фазовый переход):
а) несколько атомов H_2 диссоциируют и диффундируют внутрь менее плотной α-фазы;
б) при возрастании концентрации H_2 внутри α-фазы становится существенным взаимодействие между атомами водорода, что ведет к деформациям решетки атомов H_2 и образованию кристаллического водорода высокой плотности (β-фаза)

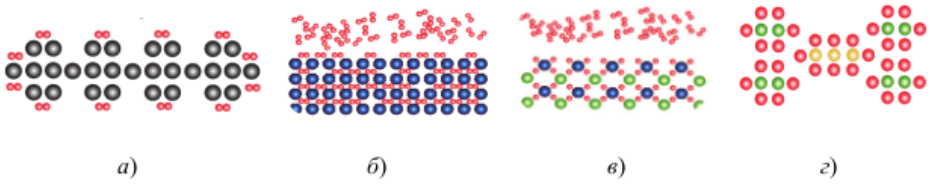


Рис. 10.52. Последовательные стадии наводороживания металлов:
а) физическая сорбция, *б*) интерметаллические гидриды (стадия хемосорбции),
в) сложные гидриды, *г*) химические гидриды (металлогидриды)

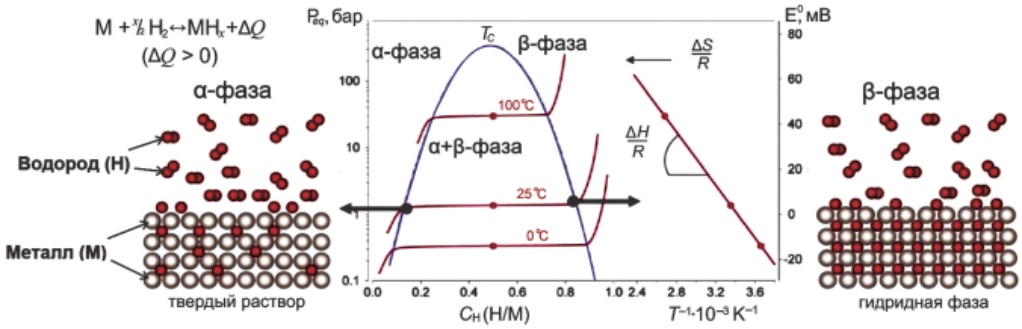


Рис. 10.53. Формирование различных фаз водорода в металлогидридах и процесс высвобождения водорода из твердотельной водородной системы

А. Термодинамика реакции

Термодинамика реакции наводороживания представляется начальной точкой в понимании механизмов систем хранения водорода, в том числе с учетом наномасштабных эффектов. При фиксированных температуре и давлении основная движущая сила гидридной реакции связана с изменением свободной энергии Гиббса ΔG. Если изменение свободной энергии Гиббса отрицательно, то химические реакции предпочтительнее, даже при наличии энергетического барьера или медленной диффузии. На рисунке 10.50 показаны типы энергетических барьеров для реакций наводороживания. Энергетические барьеры в химических процессах могут быть учтены с использованием уравнения Аррениуса для кинетики реакции, связанного с существованием энергетического барьера ε_Δ (энергия активации). В этом случае температурно зависимая скорость реакции определяется выражением

$$K_r(T) \sim \exp(-\varepsilon_\Delta / k_B T). \qquad (10.11)$$

Абсорбция водорода в металлах – это реакции типа $M+(x/2)H_2 \rightarrow$(абсорбция)$\rightarrow MH_x$; $MH_x \rightarrow$(десорбция)$\rightarrow M+(x/2)H_2$. При этом имеют место соотношения $\ln(p/p_0) = 2\ln(x/(x-1)) + 2/RT\Delta G_s$ в α–фазе, $\ln(p/p_0) = -(\Delta H^0/RT) + \Delta S_0/R$ в β-фазе. В α-фазе имеет место твердый раствор MH_x ($0<x<1$), $\Delta V/V = kC_H$; β–фаза – гидридная фаза MH_x, $x = 1, 2, 3, \ldots$.

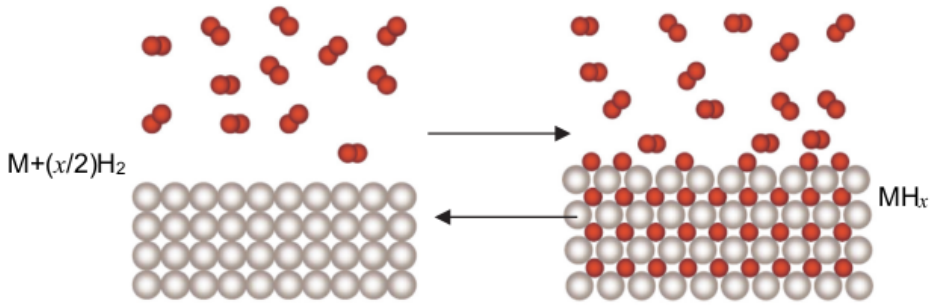


Рис. 10.54. Механизмы абсорбции и десорбции в металлогидридах

Свободная энергия Гиббса для объемных материалов связана с энтальпией реакции ΔH (иногда называют энтальпией образования или теплом реакции) и энергетическим вкладом благодаря изменению энтропии ($-T\Delta S$), где ΔS – изменение энтропии при фазовом переходе. Величина ΔH представляет собой количество тепла, поглощенного в материале при химической реакции при постоянном давлении и отрицательна для реакции гидридизации. Если пренебречь вкладами поверхностной перестройки в материале и изменением энтропии кристаллической решетки, то основной вклад в величину ΔS вносит уменьшение энтропии при переходе водорода из газовой фазы в хемосорбированное состояние и составляет примерно $\Delta S \sim 130$ кДж/(моль·К). Реакция гидрирования идет при

низких температурах, когда ΔH является определяющей и делает величину ΔG отрицательной. При высоких температурах величина $-T\Delta S$ является большой, так что ΔG становится положительной и реакция дегидрирования становится термодинамически преобладающей. Это объясняет, почему большинство гидридов необходимо нагревать до темпеартур выше 200 °C. Можно вычислить изменение ΔG в приближении идеального газа для водорода при заданной температуре:

$$\Delta G = \Delta G_0 + \int_{p_0}^{p} \frac{RT}{p} dp \,, \qquad (10.12)$$

где p_0 – стандартное давление (1 атм). Соотношение (10.12) может быть обобщено длоя любого тела (жидкого, твердого или неидеального газа), если заменить давление на величину активности a. Для идеального твердого тела (без примесей) активность a примерно равна единице. Для простой реакции $M + H_2 = MH_2$ величина ΔG есть $\Delta G = \Delta G_0 + RT\ln(a_{MH2}/a_M p_{H2})$, где $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$.

Величины стандартной энтальпии ΔH_0 и энтропии ΔS_0 могут быть получены из закона Вант-Гоффа. Равновесное давление, соответствующее фазовому переходу между α-фазой и β-фазой, есть функция температуры. Закон Ван-Гоффа тогда можно записать в виде:

$$\ln p_{H_2}^0 = \Delta H_0 / RT - \Delta S_0 / R. \qquad (10/13)$$

Отсюда получаем температуру разложения $T_{дес.} = \Delta H_0 / \Delta S_0$.

Б. Поверхностная энергия

Вследствие огромной площади поверхности наночастиц поверхностная энергия может играть существенную роль в абсорбции водорода в наноструктурированных материалах. Обычно энергию, которая имеет место на границе двух схожих материалов, называют энергией когезии, а на границе разнородных – энергией адгезии. Поверхностная свободная энергия γ (или поверхностное натяжение) есть половина энергии когезии и определяется как работа, необходимая для создания единичной поверхностной области.

Сильные химические связи, которые формируются между атомами водорода и металла во время хемосорбции, приводят к высокой емкости хранения металлогидридов и их стабильности при комнатной температуре. Однако эти же сильные связи мешают процессу дегидридизации (выводу) водорода, что требует нагрева металлогидридов. Последнее сильно снижает эффективность хранения водорода, если энтальпия образования является существенной долей энергии хранения водорода (примерно 30% для MgH_2). Получение дестабилизированного гидрида в условиях термодинамического равновесия с водородом при комнатной температуре – ключ к уменьшению температуры формирования, что снизило бы температуры вывода водорода и увеличило эффективность использования энергии. На рисунке 10.55 представлен диапазон прочности связей ε_b, который позволяет

выпускать водород при комнатной температуре. В большинстве материалов водород хранится за счет хемосорбции (металлические и химические гидриды) или физической сорбции (углеродные структуры, металлоорганические структуры и т.д.). Прочность связей при физической сорбции сравнительно мала ~10 кДж/моль, поэтому для хранения водорода с высокой емкостью требуются криогенные температуры. Хемосорбция, напротив, имеет очень высокую прочность связей >50 кДж/моль, поэтому для десорбции водорода нужны высокие температуры. Идеальная энергия связей должна лежать в диапазоне 10–60 кДж/моль, что достигается снижением энергии хемосорбции и увеличением энергии физической сорбции.

Энергии связи ε_b очень отличаются для этих двух механизмов хранения: она очень велика для хемосорбции и слишком мала для физической сорбции. Поэтому необходимы механизмы, которые позволят снизить энергию связи при хемосорбции и поднять энергию связи при физической сорбции. С другой стороны, возможен механизм термодинамической дестабилизации для снижения ε_b, чего можно достичь химическим путем, вводя новый элемент или соединение. Это формирует промежуточные состояния или структурно вводит поверхности раздела, границы зерен, дефекты и интерфейсы, которые уменьшают стабильность гидрида относительно негидридного состояния.

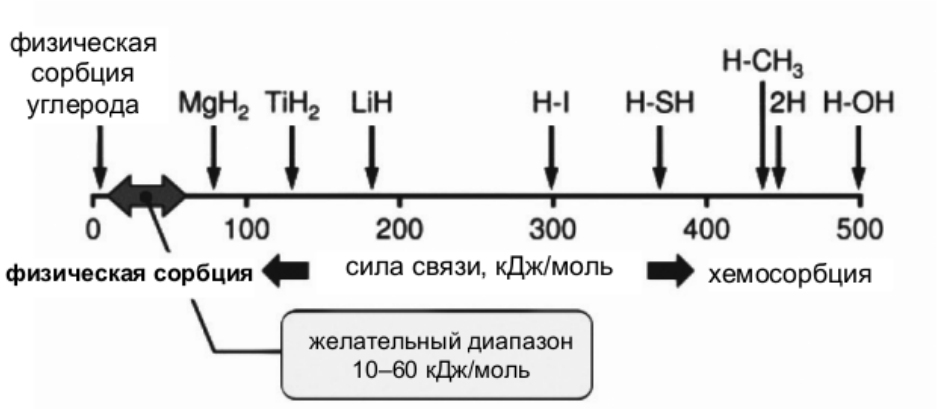


Рис. 10.55. Целевой диапазон прочности связей, который позволяет выпуск водорода при комнатной температуре

На рисунке 10.56, *а* показан пример энергетических барьеров для водородной адсорбции и десорбции, а на рис. 10.56, *б* – характерное уменьшение энтальпии формирования. Видно, что даже если реакция гидридизации термодинамически выгодна из-за отрицательного значения свободной энергии Гиббса ΔG, она может не происходить при низких давлении и температуре из-за энергетического барьера адсорбции $\Delta\varepsilon_{адс}$, который необходимо преодолеть.

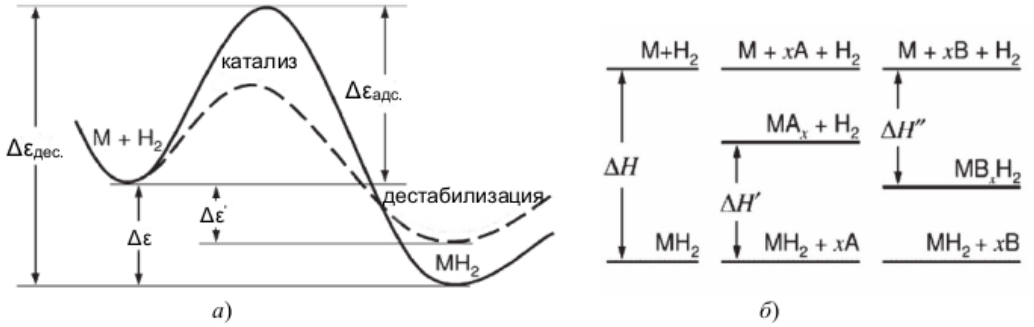


Рис. 10.56. Пример энергетических барьеров для водородной адсорбции и десорбции (*а*) и характерное уменьшение энтальпии формирования (*б*)

Энергетический барьер для десорбции $\Delta\varepsilon_{дес.}$ является еще более высоким, что и объясняет высокую температуру выпуска водорода для металлических гидридов. При этом выделяемое тепло пропорционально разнице между внутренней энергией начального состояния и состоянием гидридизации – $\Delta\varepsilon$. Если дестабилизировать металлогидрид, то это ускорит кинетику десорбции и уменьшит температуру выхода водорода. Если же использовать катализаторы, то это способствует как кинетике гидридизации, так и кинетике дегидридизации.

В. Химическая дестабилизация

Если ввести химические компоненты, которые реагируют с металлом и формируют промежуточное состояние, это позволит уменьшить теплоту образования металлогидрида. Например, если взять Mg, легированный 5% Si, то (рис. 10.56, *б*) при дегидрировании Mg не возвращается в свою оригинальную кристаллическую структуру, а формирует промежуточное состояние с уменьшенной энтальпией $\Delta H \sim 40$ кДж/моль. Это снижение энтальпии сохраняется во время протекания реакции гидрирования, что снижает впоследствии необходимое тепло для дегидрирования. Недостатком этого метода является снижение емкости от 7,6% до 5%. Аналогично можно добавить компоненты, которые одновременно реагируют как с металлом, так и с водородом, дестабилизируя состояние гидрирования.

Таким образом, имеются следующие пути снижения энтальпии формирования нового химического соединения: *а*) отвод тепла в течение реакции дает некоторое различие в энтальпии начального и конечного состояния ΔH; *б*) добавление компонента A формирует метастабильное состояние, в котором разность энтальпий $\Delta H'$ уменьшена по сравнению с объемным материалом, *в*) введение нового элемента создает дестабилизацию гидрогенизованного состояния MB_xH_2; в последнем случае это всегда возможно для метастабильного состояния, которое переходит в фазу MH_2+xB, если нет никакого энергетического барьера. В любом случае будет наблюдаться снижение энтальпии от ΔH до $\Delta H'$ или $\Delta H''$.

Г. Влияние поверхности на теплоту формирования

Наноматериалы характеризуются сильно увеличенной поверхностью по сравнению с объемным материалом (рис. 10.57). В этом случае также значительно растет поверхностная энергия как металлической, так и гидридной фаз. Если поверхностная энергия гидридной фазы выше, чем металлической, то часть теплоты формирования будет сохраняться как избыточная поверхностная энергия, что снижает теплоту и десорбции, и вывода водорода. На наномасштабах поверхность и размерные эффекты влияют на изменение энтальпии, поскольку растет отношение поверхности к объему, возрастает внутренняя адсорбция благодаря низкому координационному числу атомов и, наконец, имеет место слабая энергия связи в металлических кластерах. Например, для наночастиц малого размера нельзя пренебрегать вкладом в свободную энергию поверхностной энергии $\sigma(r)$, что видно из выражения для изменения молярной свободной энергии:

$$\Delta G\left(r\right) = \Delta G_0(r) + RT\ln\left(\frac{a_{MH_2}}{a_M P_{H_2}}\right) + \frac{3V_M \Delta_{M\to MH_2(\gamma,r)}}{r}, \qquad (10.14)$$

где r – радиус сферической наночастицы; Δ_M – поверхностная энергия, которая равна

$$\Delta_{M\to MH_2(\sigma,r)} = \left[\sigma_{MH_2}(r)(V_{MH_2}/V_M)^{2/3} - \sigma_M(r)\right] + \varepsilon_{адс}, \qquad (10.15)$$

где V_i – молярный объем каждой фазы, который позволяет на 10–29% увеличить гидрирование. Поверхностная и свободная энергии Гиббса меняются с изменением объема, что с учетом роста поверхности позволяет существенно изменять физико-химические свойства наноматериалов.

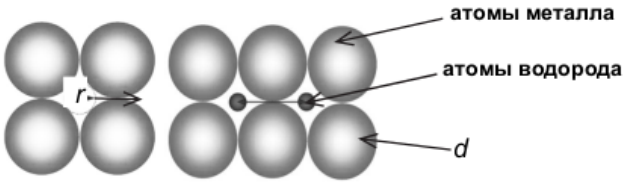


Рис. 10.57. Характерные масштабы внутри металлогидридов

Связи водорода на поверхности как металла, так и гидрида должны уменьшать их поверхностную энергию. Такое снижение поверхностной энергии приведет к дополнительной энергии $\Delta\varepsilon_{адс.}$ в уравнении (10.15), поскольку снижение поверхностной энергии не может быть одинаково для металла и гидридной фазы. Включение эих дополнительных энергетических условий позволяет записать новое соотношение Вант–Гоффа, учитывающее размерное уменьшение и снижение теплоты дегидрирования $\Delta H'$

$$\ln p^0_{H_2} = \frac{\Delta H'}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R},\ \Delta H' = \Delta H_0 + 3(V_M \Delta_{M\to MH_2}/r), \qquad (10.16)$$

где ΔH_0 – величина отрицательная (при этом $\Delta H' > 0$). Если внутренняя энергия зависит от радиуса, то ее можно записать в виде

$$\Delta\varepsilon(r) \approx \Delta\varepsilon_0(r) + \frac{3V_M \Delta_{M\to MH_2}(\sigma, r)}{r}. \qquad (10.17)$$

В общем случае поверхностное натяжение связано с радиусом приближенным соотношением $\Delta = \Delta_0/(1+a/r)$, a = const. Поправки на равновесное давление и энтальпию будут иметь следующий вид:

$$\ln p^0_{H_2} = \frac{\Delta H'}{RT} - \frac{\Delta S_0}{R} + \frac{3V_M \Delta_{M\to MH_2}}{rRT}, \qquad (10.18)$$

$$\Delta H_{eff} = \Delta H_0 + \frac{3V_M \Delta_{M\to MH_2}}{r} \qquad (10.19)$$

На рисунке 10.58 приведена вычисленная энтальпия образования MgH_2 как функция радиуса наночастиц. Видно, что энтальпия на наночастицах с радиусом менее 1–2 нм может уменьшаться на 5–10 %, а на наночастицах с радиусом менее 1 нм – до двух раз. Конечно, использование подобных размеров наночастиц физически пока затруднительно, но общие тенденции говорят о тех возможностях, которые имеются для оптимизации теплоты образования.

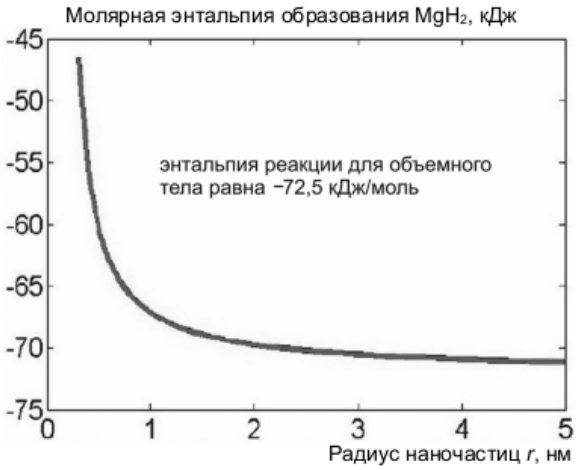


Рис. 10.58. Вычисленная энтальпия образования MgH_2 как функция радиуса наночастиц

Использование наноматериалов ставит новые задачи в термодинамике и кинетике гидрирования и вывода водорода. Как видно из рис.10.59, при использовании наномасштабных систем из наночастиц или нанокластеров возникает ряд

новых вопросов. Во-первых, размер пор внутри наноструктуры ограничивает кинетику гидрирования, поэтому необходимы оптимальные размер пор и размер частиц. Тогда может осуществляться баланс в диффузии водорода внутри пор и диффузия водорода внутри частицы. Поскольку реакции гидрирования сильно экзотермическая, растет внутренняя температура в наноструктуре, что приводит, с другой стороны, к снижению скорости или даже к остановке реакции. Таким образом, возникает серьезная проблема отвода излишков тепла из наноструктуры.

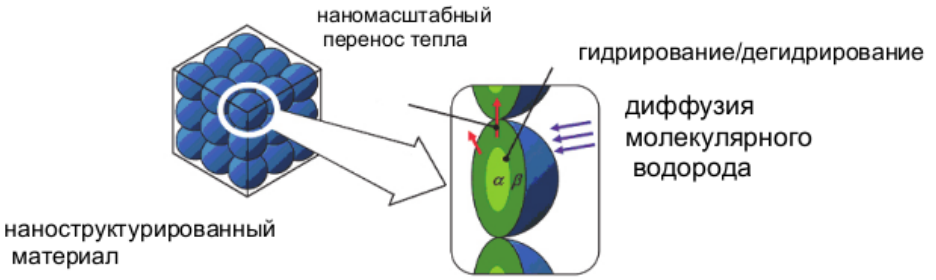


Рис. 10.59. Схема наномасштабной структуры для хранения водорода с процессами диффузии и отвода тепла

Д. Избыток энтальпии и напряжение на границах зерен

Аналогично вышесказанному границы зерен в материале содержат избыточную энергию, которая согласно уравнениям (10.14) и (10.18) дает возможность уменьшить энтальпию образования металлогидридов.

Гетерогенная природа границ зерен отличает их физические свойства от свойств внутри самих зерен, а следовательно, наномасштабные эффекты начнут действовать, если число атомов на поверхности зерен будет сравнимо с числом атомов внутри зерен.

Действительно, как показывает опыт, при толщине межзеренных границ $l_b \sim 1$ нм в кластере размером 5 нм примерно 50% атомов располагается на границе (рис.10.60).

Избыточный объем на границах зерен металлических кристаллов приводит к избыточной энергии, что обусловливает формально дополнительное давление

$$p(V) = (3K_0 / (\nu / \nu_0)^{2/3} \left[(\nu / \nu_0)^{1/3} \right] \exp\left\{ -a_*(1 - 0{,}15a_* + a_*^2) \right\}, \qquad (10.20)$$

где K_0 – объемный модуль; ν_0 – равновесный атомный объем; a_* – масштабный параметр, который зависит от материала (порядка единицы). Используя соотношение (10.20), можно вычислить избыточную энергию, энтальпию, энтропию и изменение теплоемкости с помощью термодинамических соотношений.

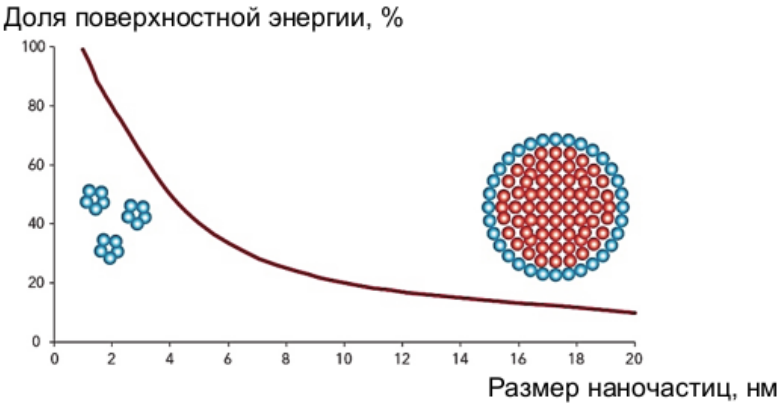


Рис. 10.60. Зависимость доли поверхностной энергии в наночастицах и нанокластерах по сравнению с объемной от их диаметра

Опыты показывают, что нанокристаллические тела действительно изменяют термодинамические параметры. В частности, известно, что нанокристаллический Cr увеличивает энтальпию на ~30 кДж/моль. Отметим, что нанокристаллические границы зерен часто возникают в процессе цикличности, что приводит к избыточной удельной энергии нанокристаллических тел ~ 4 Дж/м^2 (по сравнению с 1 Дж/м^2 в поликристаллах). Как и в случае поверхностной энергии, дополнительная энтальпия межзеренных границ важна для хранения водорода, только если ее избыток в металлогидридной фазе превосходит ее значение в металлической фазе. Используя уравнение (10.20), можно показать, что энтальпия формирования металлогидрида снизится на 30%, если взять наночастицы Mg размером < 5 нм.

Помимо энергии и энтальпии межзеренные границы заметно влияют и на удельную теплоемкость. Например, для нанокристаллического Cr теплоемкость возрастает на 20–50% по сравнению с поликристаллическим. Этот эффект важен, поскольку позволяет по-иному взглянуть на управление тепловыми процессами во время хранения водорода: во время процесса гидрирования с выделением энергии, часть тепла поглощается колебаниями атомов на поверхности границ зерен более эффективно.

E. Влияние процессов рекристаллизации

Поверхностное натяжение, напряжение решетки и дефектов, а также избыток энтальпии за счет межзеренных границ в целом приводит к снижению энтальпии формирования металлогидридов, но с другой стороны, ведет к нестабильности – увеличению свободной энергии и процессу рекристаллизации. Это одна из серьезных проблем в обеспечении хранения водорода. Рекристаллизация происходит за счет миграции границ зерен растущего кристалла в окружающие частицы и приводит к потере наноструктурных свойств материала. В кинетическом смысле имеется соотношение, связывающее рост зерен и избыточную свободную энергию ΔG_r:

$$\eta = M_b \Delta G_r / V_M, \quad (10.21)$$

где M_b – подвижность границы, V_M – молярный объем материала.

Межзеренные границы с большой избыточной энтальпией таким образом рекристаллизуются значительно быстрее, что сводит на нет все преимущества наноструктур. Миграция границ может быть снижена, если использовать частицы другой фазы для ограничения рекристаллизации. Для легирующего компонента с размером частицы r и объемной долей f диаметр максимального размера зерна, который можно стабилизировать легированием, составляет величину $D_{max} \approx 3r/4f$.

Этот метод можно использовать для мезоскопических систем, но он требует ультрамалых частиц или очень большой их фракционной доли для стабилизации наномасштабных свойств материала, важных для хранения водорода. Согласно теореме Гиббса об адсорбции, возможно стабилизировать наночастицы, изолируя атомы растворенного вещества вблизи межзеренных границ, уменьшая тем самым поверхностную энергию, препятствующую рекристаллизации и предохраняющую от роста зерен. Можно провести оценку этого эффекта, воспользовавшись простым соотношением для эффекта изоляции растворенного вещества на границе зерен. Если поверхностная плотность растворенного вещества есть γ и внутренняя подвижность есть M_{b0}, то подвижность границы выражается соотношением $M_b = M_{b0}/(1+\xi\gamma)$, где ξ –параметр, зависящий от растворителя и растворенного вещества. Из приведенного соотношения видно, что с ростом поверхностной плотности растворенного вещества γ подвижность границы зерен M_b – уменьшается, что ведет к снижению степени рекристаллизации (10.21). Таким образом, снижение подвижности напрямую связано с уменьшением свободной поверхностной энергии на границе, что, в свою очередь является следствием изоляции растворенного вещества. Это и определяет конкурентное поведение между термодинамической дестабилизацией, необходимой для снижения энтальпии формирования металлогидридов, и термодинамической стабильностью для предотвращения рекристаллизации наноструктур.

10.4.2.2. Кинетика процессов в наноструктурах

Кинетика гидрирования и дегидрирования очень важна для работы устройств водородной энергетики и в сильной степени диктует как выбор материалов, так и дизайн водородных энергетических устройств (топливных ячеек). Наноматериалы, в частности, продемонстрировали возможности ускорения таких кинетических процессов, как диссоциация и диффузия. Например, для наночастиц MgH_2 диаметром ~ 30 нм показано, что они способны выделять водород до 5мас.% менее, чем за 1 час при температуре около 300°C, что значительно лучше, чем для объемного аналогичного материала – менее 0,5% (за тот же период времени).

Объемные термодинамические свойства простых металлов и металлогидридов естественно различны, но еще сильнее различается кинетика водорода в них – из-за наличия энергетических барьеров ограничиваются скорости реакций. При развитии реакции водорода с материалом скорости реакций меняются от скоростей диссоциации и проникновения водорода на интерфейс до реакции формирования β-фазы. Наконец, идет диффузия водорода через слой β-фазы, который формируется вокруг частицы. Для процесса десорбции водорода медленная диффузия через слой β-фазы и высокий энергетический барьер реакции диссоциации являются факторами, ограничивающими скорость реакции. Для решения таких проблем предлагается использовать возможные структурные изменения и изменения в электронном спектре для улучшения каталитических свойств различных реакций при высоких давлении и температуре.

А. Поверхностная диссоциация, диффузия и зародыши новой фазы

Рост площади поверхности и пористости в наноструктурных материалах рассматривается как вариант улучшения реакций диссоциации за счет роста центров диссоциации (рост поверхности) и роста диффузии газовой фазы к центральной части материала. Помимо этого, использование соответствующих катализаторов, например Pd, способно улучшить кинетику диссоциации и электронный перенос за счет так называемого процесса «переливания через край» (рис. 10.61), который состоит в том, что молекула водорода диссоциирует на высокоактивном металлическом катализаторе, после чего водород диффундирует в окружающую среду хранения. Более того, каталитическая частица обеспечивает диффузию мимо оксидов металла.

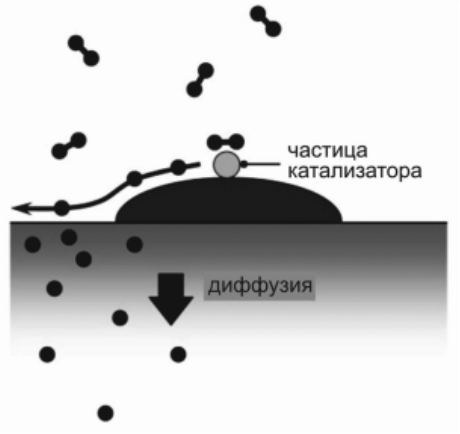


Рис. 10.61. Процесс «переливания через край» в кинетике с каталитическими наночастицами

Растущий объем межзеренных границ приводит к ослаблению связи между металлом и атомами водорода, что, в свою очередь, ведет к повышенной диффузии к α-фазе. Внутренние напряжения также приводят к возникновению связей при

более низком давлении. Все это приводит к значительному уменьшению времени и давления формирования α-фазы. Поле напряжений вблизи границы α-, β-фаз из-за роста объема β-фазы также ведет к снижению переноса водорода от β-фазы к α-фазе. Все это может играть важную роль в выборе металла для хранения водорода.

Плотность центров зародышеобразования обусловлена его свободной энергией за счет энергии границы между α-, β-фазами (рис. 10.62): для частицы большого размера (путь А) многочисленные центры зародышеобразования располагаются на ее поверхности, объединяются и формируют замкнутый слой, который закрывает быструю диффузию водорода внутрь частицы; если частица маленькая (путь Б), то быстрая диффузия водорода возможна через остатки α-фазы при большой доле границы между α-, β-фазами. В случае десорбции в большой частице (путь А) водород должен диффундировать через толстый слой β-фазы, прежде чем выйдет наружу, в то время как для малой частицы (путь Б), водород диффундируя, быстро достигает поверхности.

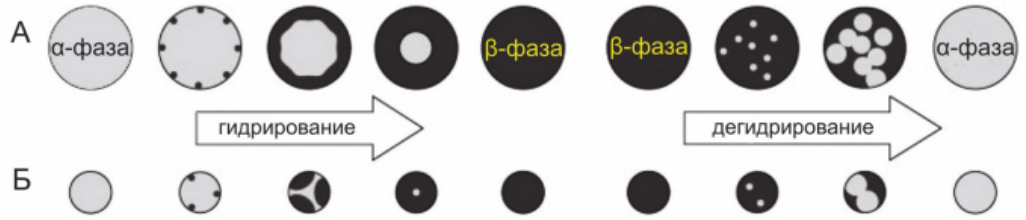


Рис. 10.62. Схема процессов гидрирования/дегидрирования и рост α-, β-фаз

Первая частица β-фазы создает множество интерфейсов между β-фазой и окружающей α-фазой. Энергетический барьер на этих интерфейсах, который преодолевается при формировании β-фазы, может уменьшать скорость реакции. Многочисленные микротрещины, дефекты решетки, дислокации и интерфейсы могут ускорить кинетику гетерогенного зародышеобразования β-фазы, например в случае дислокаций, если зарождение новой фазы помогает убрать часть высокоэнергетического состояния дислокации, или если зарождение фазы вдоль дислокации уменьшает избыточную свободную энергию напряжения, связанного с дислокацией. Хотя такие перестройки могут приводить к необратимым процессам, рост скорости реакции это компенсирует.

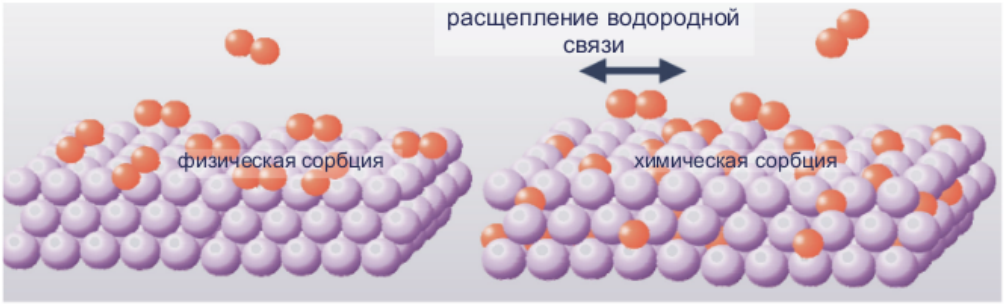
Ранее рассматривались положительные аспекты роли поверхностных катализаторов, однако улучшение кинетики можно получить и распределенными катализаторами или допированием агентов в частицах. Для последнего случая могут быть использованы типичные металлы – Pd, Fe, Ni, V, Zr, Mn и Ti, переходные металлы – V, Cr, Mn, оксиды или AB_2-компаунды, например $FeTi_2$.

Б. Емкость хранения

Хотя в целом металлогидриды удовлетворяют сегодня критериям хранения водорода, объемные и гравиметрические показатели хранения еще не достигли необходимых характеристик [337]. Следует ожидать, что переход к наноструктурам может несколько понизить эти параметры, но увеличенная площадь поверхности и пористость наноструктур может привести к увеличению эффекта физической сорбции (рис. 10.63). При физической сорбции молекулы H_2 имеют на поверхности тела слабую связь ван-дер-Ваальса. При химической сорбции молекулы H_2 расщепляются на поверхности на атомы H, устанавливая с атомами поверхности сильную химическую связь.

Возможность хранить водород на сильно развитой поверхности материалов привела к использованию новых наноматериалов, таких как нанотрубки, листы графита и графена, металлоорганические каркасы (МОК), аэрогели и т.п. Добавление эффектов физической сорбции и рост емкости водорода за счет значительной хемосорбции ведет к возможности дегидрировать (выпускать водород) при более низкой температуре за счет пониженной энергии связи (напомним, что энергия физической сорбции существенно ниже энергии хемосорбции).

В практическом контексте этот дополнительно запасенный водород можно использовать для разогрева остальной части хранилища, чтобы активизировать десорбцию хемосорбированного водорода. Интересно, что до сих пор подобный комбинированный механизм не рассматривался ни теоретически, ни экспериментально.



а) *б*)

Рис. 10.63. Физическая (*а*) и химическая (*б*) сорбции молекул водорода

Капиллярная конденсация

Порошки материалов для хранения водорода, получаемые в шаровых мельницах, при засыпке представляют собой сеть небольших пор и трещин, в которых растут ван-дер-ваальсовы силы притяжения, и поверхностное натяжение может приводить к росту емкости хранения водорода. Наглядным примером подобных

эффектов является капиллярная конденсация газа в небольших порах при давлении, ниже давления равновесного пара. Давление сконденсированной фазы в пределах поры связано с окружающим давлением через средний радиус пор уравнением Лапласа:

$$\mathrm{d}p_c = \mathrm{d}p_0 + \mathrm{d}\left(2\sigma / r\right). \tag{10.22}$$

Используя уравнение (10.22) и требование равенства химического потенциала в обеих фазах, получим при постоянной температуре следуя соотношению Гиббса–Дюгема, соотношение Кельвина:

$$\ln\left(p_c / p_0\right) = 2\sigma V_c / rRT, \tag{10.23}$$

где V_c – молярный объем конденсированной фазы (он существенно выше, чем для окружающего газа). Соотношение Кельвина показывает, что газовая конденсация в этом случае может происходить в среде с низким давлением, существенно ниже типичного давления конденсации.

В частности, если взять аммиак, то приведенное выше соотношение показывает, что давление конденсации аммиака в порах менее 1 нм составит при 310 К около 13 атм., что почти вдвое ниже, чем стандартное. К сожалению, для водорода такой способ может работать только при низких температурах, поскольку он не может быть ожижен при любых давлениях выше критической температуры Т = 33К. Кроме того, поверхностное натяжение жидкого водорода очень мало (~1мН·м при 30 К) и ограничивает возможность капиллярной конденсации, хотя привлекательность самой идеи для металлогидридов остается очень высокой.

Размерные эффекты для адсорбции водорода в α- и β-фазах

Хотя, как показано выше, прямая конденсация водорода в нанопористых структурах практически невозможна для комнатных температур, имеются опытные данные, подтверждающие дополнительную адсорбцию водорода на наночастицах. Известно, что с уменьшением размеров частиц доля поверхности растет по сравнению с объемом так, что появляются дополнительные центры адсорбции. Кроме того, для несферических частиц доля поверхностных атомов, имеющихся на углах и гранях наночастиц, также растет. Последние атомы связаны более слабо с основным телом наночастицы (меньшее количество ближайших соседей – большое координационное число), что ведет к большей реакционной способности.

Модели для кластеров Pd, состоящих из небольшого числа атомов, показали, что они могут связывать больше атомов водорода (например, для диаметра кластера 1нм каждый атом Pd может связывать до восьми атомов водорода). Также было предсказано пересыщение α-фазы благодаря поверхностной энергии. В частности, пересыщение водорода в α-фазе с Mg для наночастиц радиусом < 2 нм на три порядка выше, чем в объемном материале. Это можно объяснить ростом энергии зародышеобразования β-фазы благодаря большому вкладу поверхностной энергии в наночастицах металлогидридов.

Несмотря на то, что при уменьшении размеров частиц должна повышаться способность к водородному поглощению в α-фазе, есть опытные данные, что при этом падает поглощение водорода в β-фазе. В частности, для сплавов MgCu поликристаллические образцы показывают 2,6 мас.% поглощения водорода, а нанокристаллические (размер зерна ~30 нм) только 2,25 мас.%. Это связывают с избыточными механическими напряжениями в нанокристаллах и с возникновением беспорядка, что приводит к уменьшению числа связей для водорода. Таким образом, пока нет окончательного решения вопроса о преимуществах нанокристаллических состояний для систем хранения водорода.

Электронные размерные эффекты в системах хранения водорода

Описанные выше эффекты изменения в физических свойствах систем хранения водорода были результатом наноструктурных свойств или следствием возникновения дефектов кристаллической решетки и новых поверхностей. Вместе с тем в металлических материалах уменьшение размеров может приводить к смене и химических свойств материала из-за модификации электронного взаимодействия между атомами, формирующими наночастицы. Сами металлические свойства материалов являются следствием дальнодействующего кулоновского взаимодействия и коллективных электронов проводимости, создающих непрерывный электронный спектр.

Однако можно ожидать, что при конечном числе атомов в металлическом кластере может наблюдаться возникновение и дискретного энергетического электронного спектра. В частности, в кластерах возможен переход металл–изолятор, если расстояние между дискретными уровнями есть $\Delta\varepsilon > k_B T$. В этом случае потенциал ионизации и электронное сродство изменяются при уменьшении размеров частиц, что ведет к серьезным изменениям химических свойств металлических кластеров.

Также имеют место размерные эффекты при абсорбции и реакционной способности металлических кластеров. Изучение водородной адсорбции группами переходных металлов показывает, что устойчивые кластеры для металлов с высоким первым потенциалом ионизации при числе атомов $N = 8, 10, 16,\ldots$ не реагируют с H_2. Это может быть связано с трудностью создания химической связи, необходимой для диссоциации H_2.

Возможно, этот эффект связан с действием на свободные электроны положительного зарядового фона ядра, что приводит к эффекту превращения переходных металлов по электронной структуре к благородным газам. В частности, для кластеров Fe наблюдался эффект уменьшения связанности водорода на кластере с величины $\theta \approx 1$ для кластера Fe_{40} до величины $\theta \approx 0{,}8$ для Fe_{250}.

В. Тепловое управление при гидрировании и дегидрировании

Помимо увеличения емкости хранения водорода большое значение в системах хранения имеет снижение температуры выпуска водорода. Кроме того, требования систем хранения приводят к необходимости иметь скорость реакции при образовании гидридов ~ 1,5 кгH_2/мин. Для Mg с энтальпией образования MgH_2, составляющей примерно 75 кДж/моль H_2, выделяется около 1 МВт тепла в течение трех минут при генерации 5 кг H_2.

Если предположить отсутствие отвода тепла (теплопроводность порошка гидридов низкая и составляет ~ 0,1 Вт/(м·К)), то повышение температуры составляет $\Delta T = Q/nC$, где n – число молей, C – удельная теплоемкость, Q – тепло, выделяемое в процессе гидрирования. Для металлического Mg удельная теплоемкость C составляет 24,9 Дж/моль, поэтому получаем $\Delta T \approx 1000$ °C. Без надлежащего управления температурным режимом этот температурный рост остановит реакцию гидрирования. Такие большие перегревы могут даже привести к локальному спеканию гидрида и уничтожению наноструктуры.

Существуют проблемы теплопроводности в металлогидридах. В частности, пористость уменьшает теплопроводность из-за газовых промежутков между частицами (теплопроводность газообразного водорода ~ на три порядка ниже, чем у Mg), что является термическим барьером при теплопереносе через поровое пространство.

Помимо этого, размер пор может быть меньше, чем средняя длина свободного пробега Λ_m газовых молекул (для молекул воздуха при атмосферном давлении $\Lambda_m \sim 70$ нм), что приводит к специфическому переносу тепла, уменьшая перенос в газовой фазе.

Для наночастиц с размерами меньшими, чем длина свободного пробега носителей тепла (фононов или электронов), т.е. $d<\Lambda_{ph}$, $d<\Lambda_e$, теплопроводность начинает зависеть от граничного рассеяния (на границе наночастиц), т.е. $\Lambda_{ph} \sim d$. Для большинства материалов имеем Λ_{ph},Λ_e~10–100 нм (при комнатной температуре). Поскольку теплопроводность $\lambda \sim \Lambda_{eff}$, то для наночастиц с диаметром d = 5нм, теплопроводность будет в 2–20 раз ниже, чем для объемного материала. Для увеличения теплопереноса через наноструктурированные материалы можно использовать теплопроводящие матрицы.

Использование ребер, пены, сеток и матриц из высокотеплопроводных материалов (например, Cu, Al, Fe и Ni) сегодня вполне реализуемо. Помимо этого, использование функциональных композитов, таких, например, как расширенный графит/металлогидрид ведет к увеличению теплопроводности от 0,1 Вт/(м·К) до 3 Вт/(м·К) (добавка графита ~2,1 мас.%).

Влияние наномасштабов на основные свойства систем хранения водорода приведены в табл. 10.5.

Таблица 10.5

Влияние наномасштабов на основные свойства металлогидридов

Свойства	Емкость хранения	Кинетика реакций	Энтальпия образования	Теплоперенос	Циклическая стабильность	Температура
Возрастание площади поверхности	Рост физической сорбции	Рост поверхностной диссоциации	Уменьшение для нанограну-лированных материалов	Уменьшение	Потенциальное снижение	Потенциальное снижение
Возрастание границ зерен	Уменьшение	Рост диффузии (в α-фазе)	Потенциальное снижение	Уменьшение	Потенциальное снижение	Потенциальное снижение
Каталитическое допирование	Уменьшение при избытке допинга	Возрастание	Нет наблюдаемых эффектов	Уменьшение	Неизвестно	Уменьшение
Возрастание пористости	Потенциаль-ный рост физической сорбции	Быстрая диффузия газа	Нет наблюдаемых эффектов	Уменьшение	Нет наблюдаемых эффектов	Нет наблюдаемых эффектов
Образование нанокомпозита	Средняя от компонент	Рост	Потенциальное снижение	Уменьшение	Потенциально как снижение, так и рост	Уменьшение
Допирование/ получение сплава	Потенциально как снижение, так и рост	Потенциально рост	Уменьшение	Потенциально как снижение, так и рост	Потенциально как снижение, так и рост	Уменьшение

10.4.3. Наноматериалы для хранения водорода

Ранее были рассмотрены в основном объемные материалы для хранения водорода, имеющие наномасштабные элементы, в том числе металлогидриды. Ниже будут показаны иные возможности, включающие и чисто наноструктурные системы.

Сегодня наноматериалы, предлагаемые для хранения водорода, представляют собой широкий набор различных наноструктур и нанокомпозитов. Начнем с простейших углеродных наноструктур, которые с самого начала привлекли к себе внимания как системы хранения водорода. Общий вид некоторых таких материалов показан на рис. 10.64, где отражены их структуры и морфология.

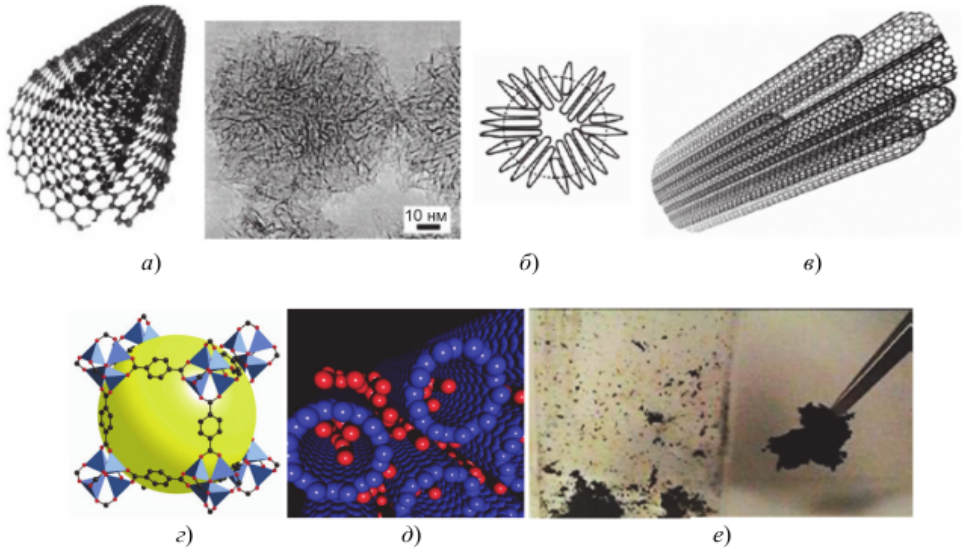


Рис. 10.64. Структура и морфология некоторых наноматериалов для хранения водорода: *а*) нанотрубки, *б*) нанорога, *в*) связки нанотрубок, *г*) металлоорганические каркасы, *д*) водород на нанотрубках, *е*) сорбция на углеродных нанотрубках

А. Углеродные наноструктуры

На рисунке 10.65 показаны схемы и фотографии графитовых нановолокон, многостенных нанотрубок и связок одностенных нанотрубок. Углеродные наноструктуры обладают одним из наиболее высоких сорбционных показателей (табл. 10.6). Указанная способность имеет большое практическое значение, так как открывает возможность безопасного хранения H_2 с целью его дальнейшего использования в качестве экологически чистого топлива в силовых установках на топливных элементах (согласно требованиям Международного энергетического агентства системы хранения должны содержать не менее 5 мас.% водорода и выделять его при температуре не выше 373 К). Хранение газа с использованием углеродных нанотрубок привлекло очень большое внимание после эксперимента с использованием высокотемпературного статического давления аргона (923К, 170МПа), в ходе которого обнаружили аргон в закрытых нанотрубках, извлеченных после охлаждения и снятия давления.

Проведенные многочисленные исследования показали наличие очень высокой адсорбции водорода при температурах, близких к комнатной, и давлениях, близких к атмосферному. Ряд исследователей в своих опытах получили очень большую степень поглощения водорода при комнатной температуре и давлении 12 МПа и ниже. Максимальное поглощение составляло ~ 20 л H_2/г (углерода), что соответствует стехиометрическому соотношению 21 атом водорода на 1 атом углерода (H/C). Для примера: в более раннем патенте по поглощению водорода

углеродными волокнами, оно составляло лишь 20 мл/г, что в 1000 раз меньше значения, приведенного выше. Исследователи считают, что критическим фактором для увеличения поглощения водорода является межплоскостное расстояние в нанотрубках, составляющее 0,337 нм – расстояние, характерное для турбостратного графита; другими словами, ученые считают, что водород проникает и хранится в пространстве между углеродными слоями.

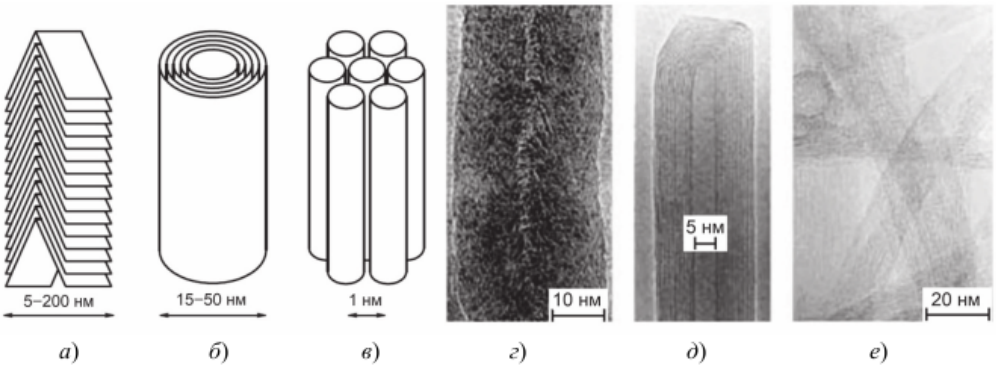


Рис. 10.65. Схемы и фотографии графитовых нановолокон (*а*, *г*), многостенных нанотрубок (*б*, *д*) и связок одностенных нанотрубок (*в*, *е*)

Нанотрубки значительно удобнее и практичнее графита в качестве поглощающей водород среды, поскольку они способны удерживать водород даже при комнатной температуре, а их изогнутая поверхность увеличивает энергию связи молекул водорода с графитом. Более того, при получении однослойных трубок образуются «связки», представляющие собой плотно упакованные треугольные решетки из параллельно уложенных цилиндров, расстояние между которыми составляет 3,4Å, что почти соответствует расстоянию между соседними слоями в графите. Такая треугольная укладка нанотрубок увеличивает аккумулирующую способность системы за счет возникающих в ней пустот.

Геометрическая упаковка молекул водорода внутри однослойных углеродных нанотрубок обеспечивает аккумулирование в количестве 3,3 мас.%. Объемы пустот добавляют к этой величине еще 0,7 мас.%, что доводит полную долю аккумулирования до 4 мас.%. Эта теоретическая оценка была подтверждена экспериментальными данными.

Механизм сорбции водорода пучком одностенных нанотрубок (ОСНТ) представлен на рис. 10.66. Внутри ОСНТ имеет место физическая адсорбция с энергией связи ~ –6,0 кДж/моль H_2, в каналах между ОСНТ ~ –11,5 кДж/моль H_2, в области контакта ОСНТ ~ –8,6 кДж/моль H_2, на внешней поверхности НТ ~ –4,7 кДж/моль H_2.

Углеродные наноструктуры в виде нанотрубок имеют характерное расстояние между углеродными атомами ~ 0,14 нм. В графите между отдельными плоскостями имеется расстояние ~ 0,34 нм. Удельное количество вещества, которое можно сорбировать, определяется значением массовой плотности слоя атомов графита, и его можно оценить по соотношению $\sigma_C = 2m_C/S \approx 0{,}76\cdot10^{-7}$ г/см^2, где $m_C = 2\cdot10^{-23}$ г – масса атома углерода; $S \approx 5{,}24\cdot10^{-16}$ см^2 – площадь правильного шестиугольника со стороной $1{,}42\cdot10^{-8}$ см (элементарная ячейка графитовой плоскости). Тогда удельная поверхность одиночной ОСНТ составляет $S_C = 1/\sigma_C \approx 1300$ м^2/г. Если сорбция осуществляется как на внешнюю, так и на внутреннюю сторону ОСНТ, то эта величина удваивается: $S_C \approx 2600$ м^2/г. Эта величина считается предельно достижимой для углерода. Массовая плотность ОСНТ при диаметре d составляет величину $\rho_{HT} = 4\sigma_C/d \approx 30{,}4/d$ г/см^3.

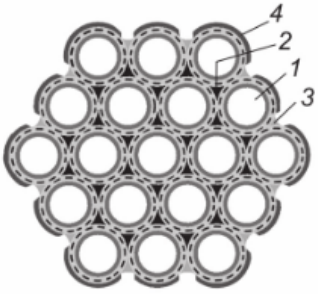


Рис. 10.66. Механизм сорбции водорода пучком одностенных нанотрубок:
1– внутри НТ; *2* – в каналах между НТ; *3* – в области контакта НТ; *4* – на внешней поверхности НТ

Первые эксперименты с углеродными наноструктурами дали очень высокие значения сорбционной способности по отношению к молекулярному водороду, что сразу вызвало большие сомнения в результатах экспериментов и их обработке. Более поздние исследования не подтвердили настолько высокую сорбционную способность углеродных наноструктур.

Действительно, можно провести общую оценку сорбции водорода, используя только качественные показатели. Положим, что углеродная поверхность покрыта мономолекулярным слоем водорода. Максимальная поверхностная плотность водорода в монослое составляет величину $\sigma_H \approx 2{,}56\cdot10^{-9}$ г/см^2 (что соответствует максимальной плотности жидкого водорода $\rho_H \approx 0{,}07$ г/см^3). Максимальную сорбционную способность графитовой (графеновой) плоскости можно оценить как $\eta_H = \sigma_H/(\sigma_H + \sigma_C) \approx 3{,}2$ мас.% ($\sigma_C \approx 0{,}77\cdot10^{-7}$ г/см^2). Для двухстороннего покрытия поверхности мономолекулярным слоем водорода получим $\eta \approx 6{,}4$ мас.%. Однако следует иметь в виду, что размер молекулы водорода ~ 0,3 нм, что сравнимо с межплоскостными расстояниями, поэтому трудно ожидать степень заполнения выше 3%.

Помимо углеродных нанотрубок и их связок были попытки сорбировать и хранить водород в нановолокнах. В принципе такой способ представляется очень перспективным, однако в этом случае существуют проблемы цикличности (гидрирования и дегидрирования), при которых нановолокна могут частично разрушаться, образуя нанощели в волокне из-за ухода водорода (рис. 10.67).

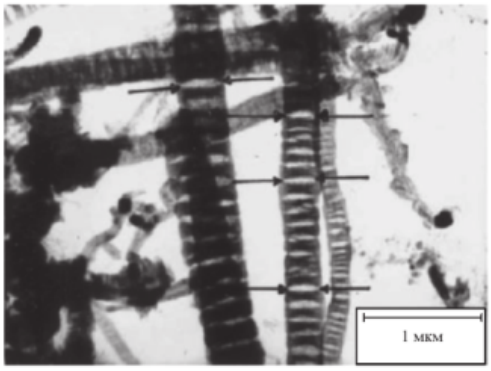


Рис. 10.67. Микрофотография графитовых нановолокон после выделения из них водорода

Сравнительные характеристики сорбционной способности различных материалов представлены в табл. 10.6 и 10.7.

Один из новых способов хранения водорода в углеродных наноструктурах – использование графена [328, 337, 343]. Особенностью графена является набор уникальных свойств – высокой теплопроводности и высокой жесткости. С другой стороны, атомы углерода в графене невероятно подвижны. Недавно созданные графеновые наноленты и другие модификации графена можно использовать как своеобразные «водородные губки».

Еще более более функциональны сложные архитектуры графена с углеродными или иными нанотрубками (рис. 10.68) – структуры в виде множества графеновых слоев, скрепленных углеродными трубками, в которых будет размещаться водород. Однако в такой конструкции водород слабо адсорбируется, поэтому необходимо модифицировать графен, например, окислить его.

Вместе с тем оказалось, что поглощательная способность все-таки остается сравнительно невысокой. Кроме того, необратимые дефекты в кристаллической структуре графена при циклической сорбции и десорбции молекулярного водорода, число которых растет с каждым актом этих процессов, в конце концов, способны образовать трещину в графеновом слое и разгерметизировать хранилище. Решить такую задачу еще предстоит. Многие специалисты уверены, что за графеновыми хранилищами водорода большое будущее.

Таблица 10.6

Результаты измерений сорбционной способности различных материалов

Материал	Масса, г	Поглощенный (десорбированный) водород, л/г	Поглощенный (десорбированный) водород, мас.%
Pd	0,223	0,24 (0,15)	2,07 (0,66)
$LaNi_5$	1,058	0,05 (0,03)	0,44 (0,13)
$MnNi_{4,5}Al_{0,5}$	0,742	0,38 (0,28)	3,33 (1,27)
Активированный уголь	0,898	0,18	1,63
Графит	0,243	0,53	4,52
Нановолокна (трубчатая структура)	0,121	1,42	11,3
Нановолокна («рыбная кость»)	0,319	13,4	62(±4,2)
Нановолокна (пластинчатая структура)	0,103	12,98	53(±4)

Таблица 10.7

Сорбционная способность углеродных наноструктур

Материал	Максимальная емкость, мас.%	Температура, K	Давление водорода, МПа
Одностенные углеродные нанотрубки	8,25	80	7,18
	5–10	133	0,04
	4,2	300	10–12
	3,5	77–300	5–10
	6,5–7	300	0,1
Графитовое нановолокно	11–66	300	11
	10–12	373	11
Графитовое нановолокно + K	14	473–673	0,1
Графитовое нановолокно + Li	20	473–673	0,1

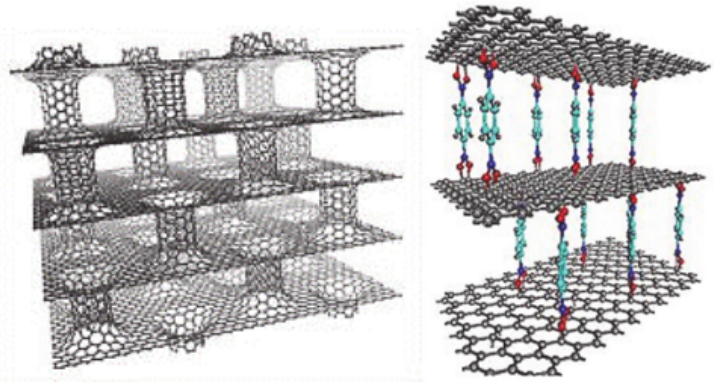


Рис. 10.68. Структуры графеновых слоев, связанных нанотрубками

Помимо приведенных выше типов углеродных наноструктур, в последнее время активно разрабатываются и другие наноструктурные системы. Проведено много численных исследований по гидрированию и дегидрированию конкретных наноструктур.

Так, изучена возможность эффектов водородной адсорбции и хранения водорода внутри покрытых атомами Ca борфуллеренов или B-нанотрубок. Дело в том, что атомы Ca сильно связываются с поверхностями борфуллеренов и нанотрубок из-за переноса заряда между атомами Ca и B. Атомы Ca не образуют кластеров на поверхности B, как, например, атомы переходных металлов (такие как Ti и Sc) кластеризуются на поверхности B_{80}. На рисунке 10.69 схематично показаны характерные подобные структуры. Как показывают расчеты функционала плотности, по этой причине фуллерен B_{80}, покрытый 12 атомами Ca, может удержать до 60 молекул H_2 с энергией связи $\varepsilon_{св} \approx 0{,}12–0{,}40$ эВ/H_2, что соответствует гравиметрической плотности хранения до 8,2 мас.% водорода. Анализ также показывает, что в нанотрубках B типа (9,0) с энергией связи $\varepsilon_{св} \approx 0{,}10–0{,}30$ эВ/H_2 возможно хранение до 7,6 мас.% [330, 343].

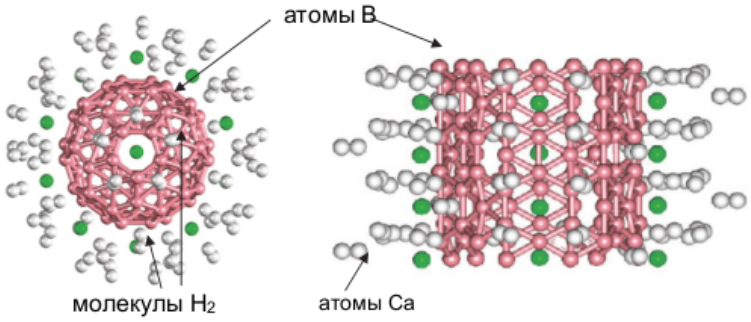


Рис. 10.69. Удержание молекул водорода в наноструктурах на основе фуллеренов и нанотрубок бора с атомами кальция

Еще один путь хранения водорода предсказан теоретически и в настоящее время активно исследуется – комбинированные системы на базе металлорганических сорбентов водорода – фуллеренов C_{60}, с которыми связаны атомы переходных металлов. Речь идет о металлорганических молекулах на базе C_{60}, а именно $C_{60}[ScH_2]_{12}$ и $C_{48}B_{12}[ScH]_{12}$. Эти системы способны обратимо адсорбировать дополнительный водород, образуя $C_{60}[ScH_2(H_2)_4]_{12}$ и $C_{48}B_{12}[ScH(H_2)_5]_{12}$; при этом теоретически может быть достигнута емкость 7,0 и 8,77 мас.%, соответственно.

Б. Металлоорганические каркасы (МОК)

В последние годы, помимо хорошо известных материалов с большой площадью поверхности в единичной массе (сотни квадратных метров на грамм вещества – цеолиты, оксиды некоторых металлов, активированный углерод и т.п.),

были открыты так называемые металлоорганические каркасы (МОК; *англ.* metal-organic materials, metal-organic frameworks, MOFs). В таких материалах имеется рекордная по сравнению с цеолитами и активированным углеродом внутренняя поверхность, достигающая площади футбольного поля (до 5–5,5 тыс. $м^2$) на один грамм вещества.

Структура одного из таких материалов (МОК-177 на основе соединения $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) на сегодня является материалом с наибольшей площадью поверхности на грамм вещества (4750 $м^2/г$) (рис. 10.70) [330].

Если иметь в виду, что процессы дистилляции и конверсии компонентов в более легкие связаны с большими затратами энергии, то упрощение таких процессов позволяют создать энергосберегающие технологии. Важное значение для энергоэффективности технологий имеет также процесс отделения CO_2 в продуктах горения.

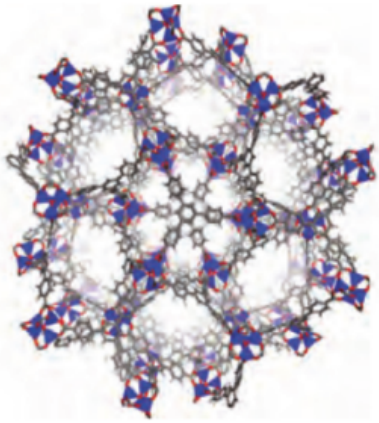


Рис. 10.70. Схема кристаллической структуры МОК-177

Хранение водорода в МОК вызывает особый интерес, поскольку показано, что при криогенном хранении (при T = 77K) в МОК-177 удается обратимо поглотить 7,5 % водорода (при давлении 55 бар). Преимущество МОК-177 над другими типами металлоорганических каркасов демонстрирует рис. 10.71 [23].

Интересно отметить, что более высокая поверхность на единицу массы еще не означает более высокую поглощательную способность водорода при физической абсорбции. В частности, МОК типа UMCM-2, имеющий площадь поверхности на единичную массу около 5200 $м^2/г$, показывает гравиметрическую поглощательную способность только 6,9% (7,5% для МОК-177). По-видимому, это связано с особенностями геометрии пор или другими параметрами, что на сегодня недостаточно изучено.

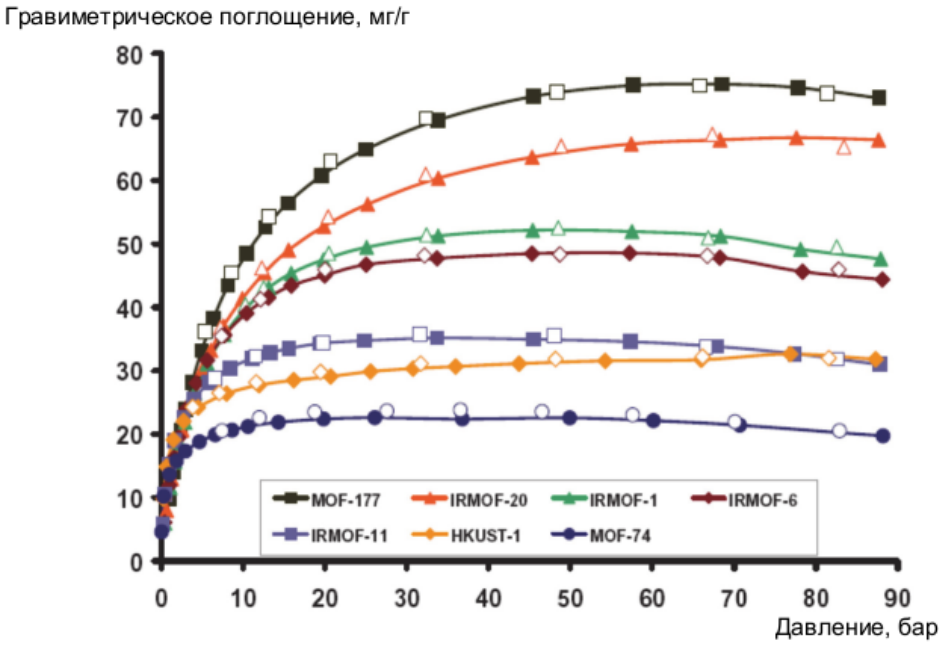


Рис. 10.71. Хранение водорода в различных металлоорганических конструкциях (зависимость поглощения водорода от давления:
абсорбция – закрашенные значки, десорбция – не закрашенные)

В. Сложные металлогидриды и другие структуры

Специальный класс металлогидридов представляют сложные металлогидриды типа $NaAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$, $LiBH_4$, $Mg(BH_4)_2$, $Al(BH_4)_3$. Схема их образования представлена на рис. 10.72.

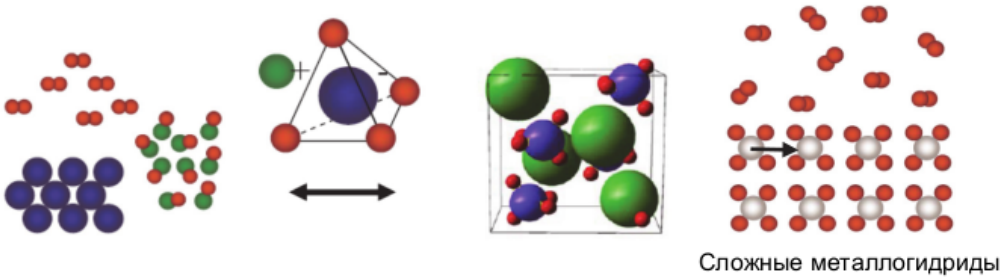


Рис. 10.72. Формирование сложных металлогидридов

Общая схема формирования соединений с водородом для различных веществ показана на рис. 10.73. Такая схема помогает понять основные закономерности формирования различных соединений с водородом и дает представление о сложности протекающих процессов.

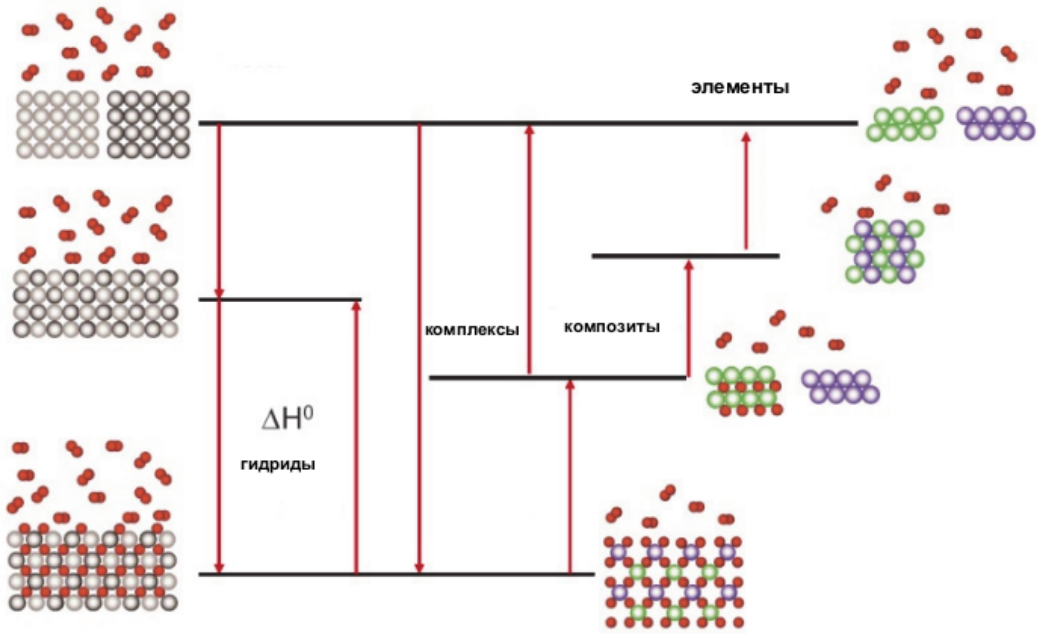


Рис. 10.73. Схема формирования соединений с водородом для различных веществ

Недавно были получены двухмасштабные и мезо-/нанопористые бор-углеродные нитриды $B_xC_yN_zO_w$ с очень большой площадью поверхности до 1560 м^2/г с помощью пиролиза графитоподобного нитрида углерода.

Продемонстрировано, что такой компаунд обладает водородной емкостью от 0,55 до 1,07 % при температуре 77 К и давлении 1 бар.

Общий вид такого материала показан на рис. 10.74. Здесь же приведена изотерма адсорбции.

Приведем некоторые специфические предложения систем хранения водорода, в частности, использование так называемых нанокапсул – замкнутых наноструктур (рис. 10.75, полуоткрытая нанотрубка (15,15) и фуллерен C_{240}) [327]. Нанокапсула работает при изменении термодинамических условий следующим обоазом: в начальный момент времени (рис. 10.75, *а*) температура равна 77 К, давление 10 МПа, нанотрубка адсорбирует водород, а фуллерен находится на расстоянии в 8 Å от нее; далее (рис. 10.75, *б*) фуллерен проникает в нанотрубку, блокируя находящийся в ней водород.

Открытие нанокапсулы (рис. 10.75, *в*) под давлением молекул водорода происходит при температуре 620 К и давлении 0,1 МПа. При нормальных условиях нанокапсула закрыта.

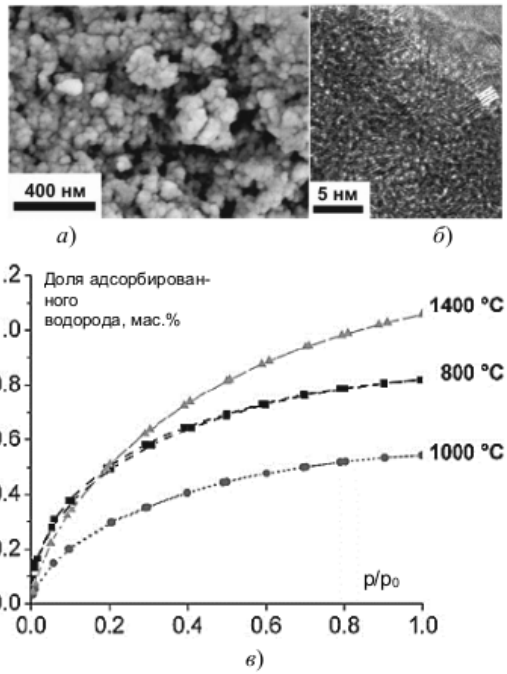


Рис. 10.74. Изображения СЭМ (*а*) и СЭМВР (*б*), а также изотермы адсорбции H_2 соединения $B_xC_yN_zO_w$ (*в*)

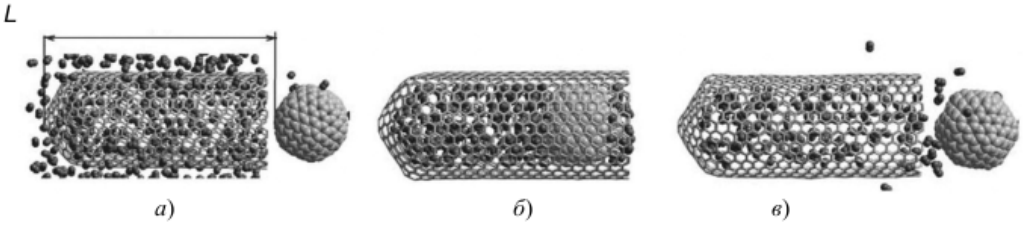


Рис. 10.75. Различные состояния нанокапсулы:
а) поглощение водорода, *б*) хранение, *в*) выделение водорода

Можно использовать нанотрубку, внутрь которой вводят фуллерен с сорбированным водородом, тем самым сильно увеличивая емкость хранения.

Еще один вариант – использование внешнего электрического поля и заряженного фуллерена, в качестве примера на рис. 10.76 представлена нанокапсула, состоящая из нанотрубки (10,10), содержащей дефект в структуре (представляющий собой отверстие в НТ, образовавшееся из-за отсутствия нескольких углеродных колец), и заряженного фуллерена C_{60}^{5+}, а также механизм ее функционирования. Температура системы при адсорбции водорода 77К, давление 5 МПа.

В заключение этого раздела приведем зависимости объемной плотности водорода в различных системах хранения от гравиметрической плотности (рис. 10.77), по которой хорошо видны основные тенденции развития систем хранения водорода [333, 342].

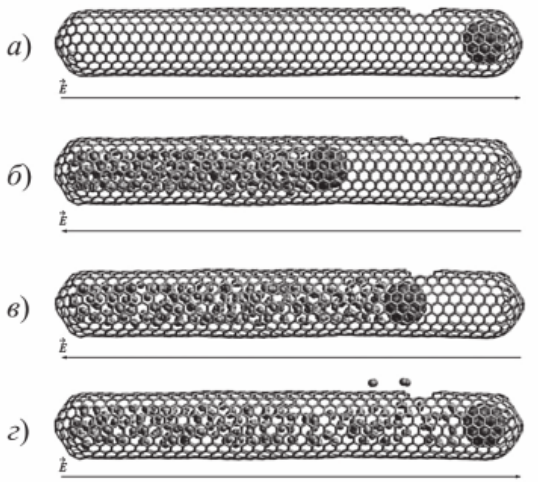


Рис. 10.76. Функциональные особенности наноконтейнера для хранения водорода, состоящего из нанотрубки (10.10) и заряженного фуллерена C_{60}^{5+}:
а) подготовка и адсорбция водорода (C_{60}^{5+} отклонен в правый конец НТ электрическим полем для адсорблии молекул H_2 на внутреннюю поверхность стенок НТ через дефект), *б*) сжатие водорода (после адсорбции направление напряженности электрического поля изменяется на противоположное и C_{60}^{5+} сжимает молекулы H_2), *в*) хранение водорода (температура системы повысилась до нормальной, давление окружающей среды 0,01 МПа), *г*) десорбция водорода (вектор напряженности электрического поля меняет направление, C_{60}^{5+} перемещается в правую часть НТ, открывая дефект, через который молекулы H_2 выходят из НТ)

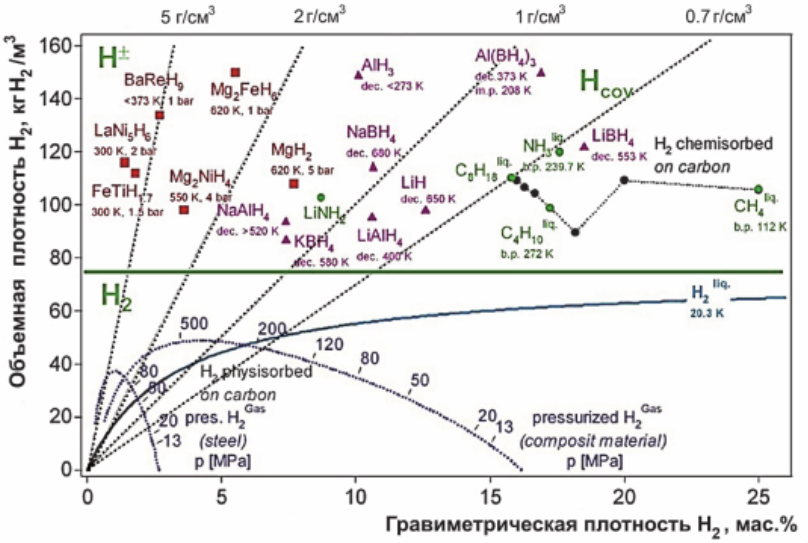


Рис. 10.77. Зависимость объемной плотности хранения водорода H_2 от гравиметрической плотности различных материалов:
газовые баллоны высокого давления, жидкий водород, интерметаллические соединения (красный), комплексные гидриды (пурпурный), органические соединения (зеленый), углеродные материалы

10.5. Функциональные материалы для топливных ячеек

10.5.1. Общие представления о топливных элементах

Топливные элементы (ТЭ) (или топливные ячейки, ТЯ, *англ.* fuel cells) являются одними из самых перспективных энергетических устройств. Они представляют собой системы прямого преобразования химической энергии в электрическую, отличающуюся от работы тепловых машин типа двигателей внутреннего сгорания или газовых турбин, поскольку не имеют движущихся частей и обладают целым рядом иных преимуществ. Такие системы привлекательны, поскольку имеют более высокую эффективность (50–60%), чем двигатели внутреннего сгорания (~35%), поэтому могут использоваться и в портативных энергетических системах, и в крупных транспортных и энергетических системах [310, 313, 314].

История ТЭ началась в 1839 г., когда немецкий химик Х.Ф. Шенбейн опубликовал принципы работы ТЭ в «Философском журнале». В то же время англичанин, выпускник Оксфорда, У. Гроув сконструировал гальванический элемент (впоследствии названный его именем), который был признан первым топливным элементом. Само название «топливный элемент» было подарено изобретению в год его юбилея в 1889 г. Л. Мондом и К. Лангером. Немного ранее, в 1874 г., Жюль Верн в романе «Таинственный остров» предсказал нынешнюю энергетическую ситуацию: «Вода в один прекрасный день будет использоваться в качестве топлива, применяться будут водород и кислород, из которых она состоит».

Элемент Гроува основан на Pt-электродах и при подключении к внешнему источнику работает в режиме электролиза. При замыкании внешней цепи по нему проходит ток, и он работала как ТЭ. Было установлено, что узким местом ТЭ является граница трех фаз: газообразное топливо, электролит и электрод. Схема работы первого ТЭ приведена на рис. 10.78. В ТЭ скорость реакций растет с повышением температуры и эффективности работы электродов. Кроме того, важную роль играет катализатор вблизи поверхности электрод-электролит.

В настоящее время получили применение в основном твердые электролиты – с твердополимерной мембраной и твердооксидные. Требованием к таким электролитам является высокая протонная и ионная проводимости вместе с низкой электронной.

Основными преимуществами ТЭ являются:

– потенциально высокий КПД η, например, при комнатной температуре

$$\eta_{max} = \Delta G/\Delta H \approx 91\% \ (H_2 + ½O_2 \rightarrow H_2O)$$

$$\Delta H = –242 \text{ кДж/моль}, \ \Delta G = –220 \text{ кДж/моль},$$

где ΔH – процесс сгорания, определяемый энтальпией образования; $\Delta H = U + pV$, а полученная электроэнергия определяется энергией Гиббса $\Delta G = U – TS$;

– возможность использования высокоэнергоемкого топлива (водород, газообразные углеводороды, жидкие топлива), удельная энергоемкость которых в десятки раз выше, чем у литий-ионных батарей;

– экологичность;

– отсутствие движущихся частей и бесшумность.

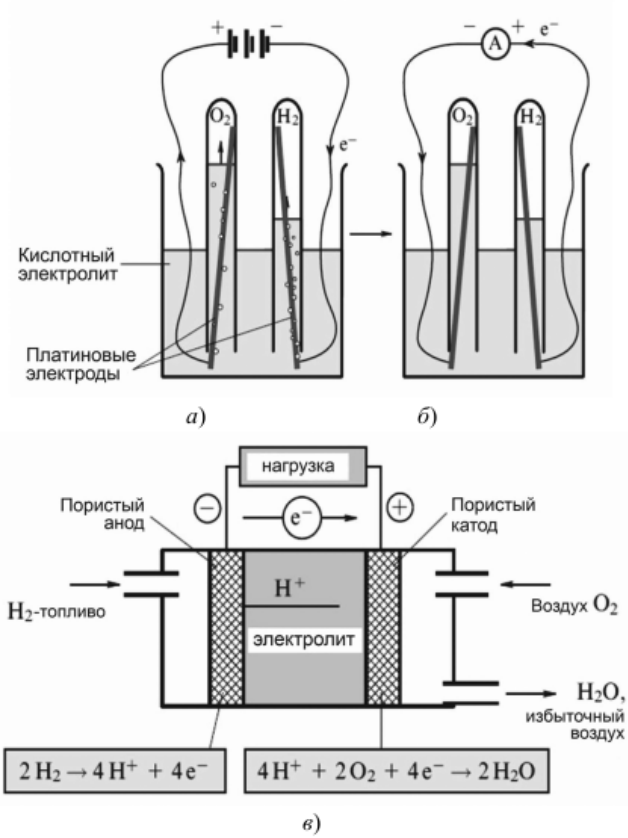


Рис. 10.78. Первая электрохимическая ячейка:

а) в режиме электролиза, *б*) в режиме топливного элемента, *в*) современная схема ТЭ

Все топливные элементы состоят из электролита и двух электродов (анода и катода), как и ячейки в обычных батареях. Существуют пять основных видов ТЭ, отличающихся в основном типом электролита:

• ***щелочные ТЭ*** (ЩТЭ, *англ.* alkaline fuel cell, AFC), имеющие в качестве электролита гидроксид калия (KOH) (рис. 10.78, *а*); оба электрода, как правило, изготавливаются из пористого никеля; рабочая температура ~ 100 °C; водород в качестве топлива, а также кислород должны быть очень высокой чистоты (такой ТЭ не переносит наличия CO_2); из-за высокой стоимости используются в основном в космических технологиях;

• ***ТЭ на основе расплавленных карбонатных солей*** (угольной кислоты H_2CO_3) (РКТЭ, англ. molten carbonate fuel cell, MCFC) (рис. 10.78, *б*); часто используют расплав соли $KLiCO_3$; анод делают из пористого Ni, а катод – из оксида никеля (NiO) и оксида лития (Li_2O); ТЭ этого типа функционируют при высоких температурах – до 600–700 °С, что позволяет использовать топливо непосредственно в самой ячейке; такие ТЭ имеют значительное время запуска и не позволяют оперативно регулировать выходную мощность, поэтому основная область их применения – крупные стационарные источники тепловой и электроэнергии; имеют высокую эффективность преобразования топлива – электрический КПД до 60%. Широкое промышленное использование технологии обусловливают три фактора: электрохимические процессы не требуют использования дорогих катализаторов; можно применить целый ряд натуральных и синтетических топлив; температуры процессов не требуют дополнительных устройств для преобразования топлива; недостатки в том, что они не могут работать на чистом водороде, а высокие температуры и химические реакции приводят к коррозии и ускоряют процесс износа элементов конструкции;

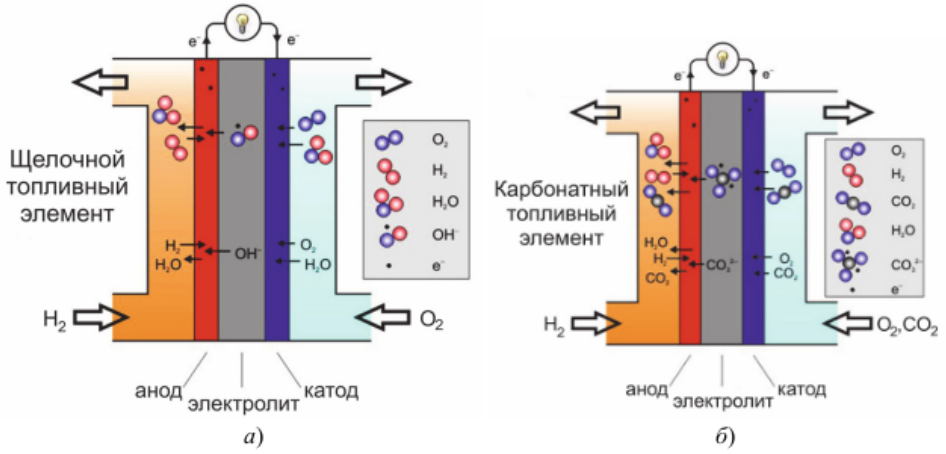
• ***фосфорнокислотные ТЭ*** (ФКТЭ, *англ.* phosphoric acid fuel cell, PAFC) в качестве электролита содержат ортофосфорную кислоту H_3PO_4 с концентрацией до 100%; анод и катод делаются из графита с платиновым катализатором; рабочая температура 150–200 °С; сегодня такие ТЭ используются как коммерческие автономные источники питания с мощностями до нескольких сотен кВт;

• ***топливные элементы с протонообменными мембранами (ПОМ)*** (ПОТЭ, англ. proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) (рис. 10.79, *а*) или ТЭ с полимерным электролитом с протонной проводимостью (например, нафион компании DuPont), по внешнему виду мембрана напоминает прозрачную полиэтиленовую пленку с толщиной 50–200 мкм; анод и катод делают из графита с Pt–катализатором; для работы электролит мембраны должен быть насыщен водой – это ограничивает рабочие температуры в области ~ 80°С; этот тип ТЭ считается наиболее подходящим для использования в автомобилях;

• ***ТЭ прямого действия на метаноле*** (*англ.* direct methanol fuel cell, DMFC) – один из видов ТЭ с протонообменными мембранами, возможно применение метанола в качестве топлива; помимо Pt в качестве катализатора в них применяют другие элементы, например, Ru, способный разорвать связи в метаноле; преимущество заключается в том, что такие ТЭ могут использовать жидкое топливо и просты в обращении; они могут функционировать и в обратном процессе – производить топливо (процесс электрохимического взаимодействия воды и углекислого газа); недостатком является сравнительно низкая эффективность;

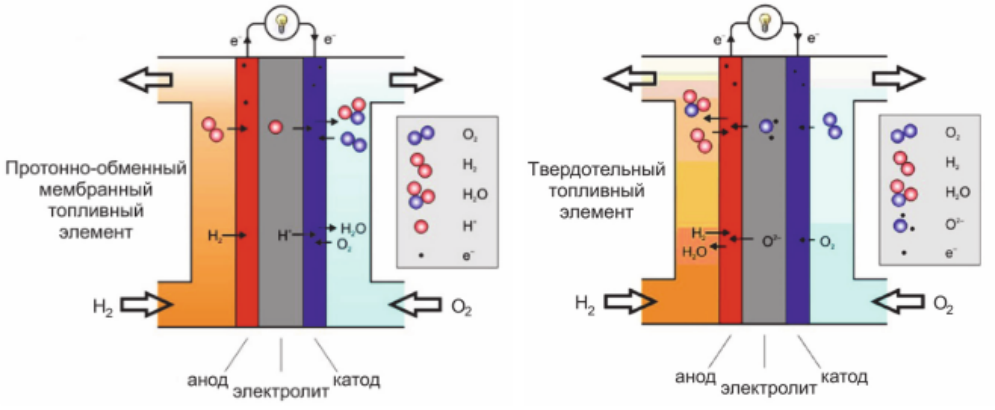
• ***твердооксидные ТЭ*** (ТОТЭ, *англ*. solid oxide fuel cell, SOFC) (рис. 10.80, *б*) на базе керамического электролита, который проводит ионы кислорода; чаще всего сделан из YSZ (стабилизированного иттрием диоксида циркония), т.е. ZrO_2

легирован достаточным количеством Y_2O_3 для стабилизации в кубическую кристаллическую структуру, которая дает высокую проводимость кислорода); анод из никелевой металлокерамики – смесь металлического никеля и керамики YSZ; катод может быть изготовлен из $LaMnO_3$, легированного SrO; рабочая температура – 500–1000°C; может работать на природном газе и CO в дополнение к водороду; твердые электролиты просты в обращении и имеют высокую эффективность (выше 50%), а также длительный жизненный цикл (более 10 000 ч.).



а) *б*)

Рис. 10.79. Виды топливных элементов:
а) щелочной ТЭ, *б*) карбонатные ТЭ



а) *б*)

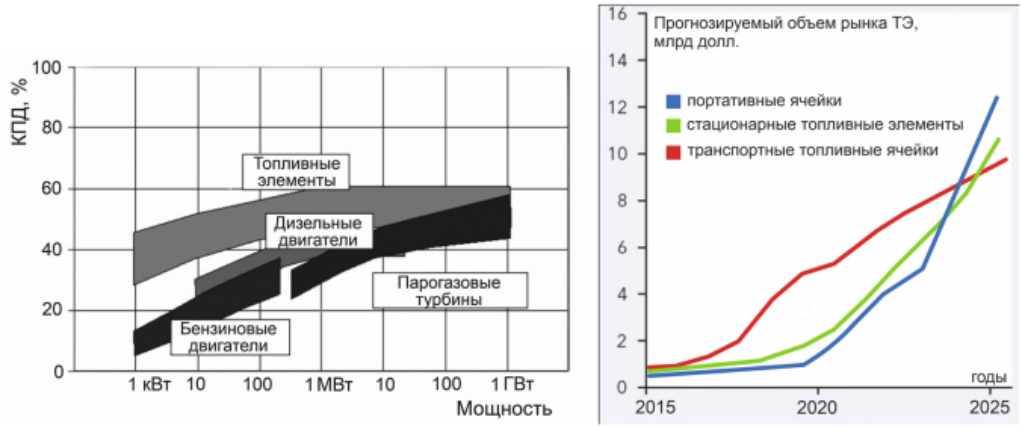
Рис. 10.80. Виды топливных элементов:
а) ТЭ с протонно-обменными мембранами, *б*) твердооксидные ТЭ

На рисунке 10.81 показано место топливных элементов среди других источников энергии и прогноз объема рынка ТЭ, на рис.10.82 – общий вид современных топливных ячеек. Сравнительный анализ основных характеристик существующих топливных ячеек приведен в табл. 10.8.

Термический КПД ТЭ определяется как полезная электрическая энергия, отнесенная к количеству выделенного тепла за счет «сжигания» (электрохимической реакции) топлива (энтальпия образования): $\eta = \Delta G / \Delta H$ (ΔG – изменение свободной энергии Гиббса, ΔH – изменение энтальпии во время реакции), для идеального случая это максимальная (термодинамическая) эффективность.

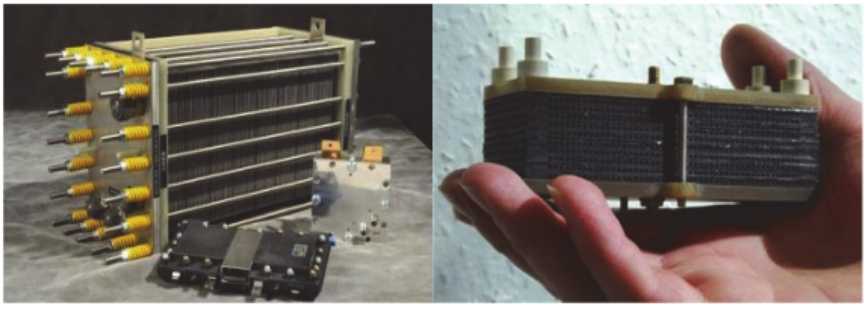
Можно показать, что существует предел термодинамической эффективности для водород-кислородных ТЭ при максимальной теплотворной способности $\eta_{max} \approx 83\%$.

На практике эффективность ТЭ можно характеризовать процентным отношением рабочего напряжения в ТЭ к идеальному напряжению $\eta_V = 0{,}83 V/V_0$. Идеальное напряжение следует из свободной энергии Гиббса для идеального случая.



а) *б*)

Рис. 10.81. Место топливных элементов среди других источников энергии (*а*) и прогноз объема рынка технологии топливных элементов (*б*)



а) *б*)

Рис. 10.82. Современные топливные ячейки:
а) водородная, *б*) полимерная

Таблица 10.8

Сравнительные характеристики современных ТЭ

Технология	Тип электролита – тип топлива	Температура реакции, °С	КПД, выход электрической энергии	Состояние технологии
PEMFC	Полимерная мембрана – H_2	80	КПД 30–35 (гибриды – до 70%)	Наиболее активно разработки ведутся в сегменте автомобилестроения. Наиболее мощная установка – 300 кВт. Хорошие перспективы в портативных приложениях
DMFC	Полимерная мембрана – метанол	50–120	КПД до 40%	Еще недавно разработки в этом направлении считались наиболее перспективными для рынка портативной электроники. Сейчас акцент смещен в сторону DBFC
AFC, DBFC	Гидроксид калия – чистый водород (борогидрид натрия)	25–75 или 100–250	КПД до 50–60%	Основное применение в космической отрасли, хорошие коммерческие перспективы в связи с дешевизной систем
PAFC	H_3PO_4 – H_2	150–220	КПД 37–42% (гибриды – до 85%)	Самая «зрелая» технология. Промышленное применение в крупных установках
SOFC	Керамический элемент – H_2, природный газ, метанол, этанол и др.	650–1000	КПД 50% (гибриды – до 80%)	Проекты для электро- и теплоснабжения помещений
MCFC	Карбонаты лития и натрия – природный газ, биогаз, синтетический газ, метан, пропан	650	КПД 50% (гибриды – до 85%)	Лидер сегмента крупных промышленных установок

В рабочих режимах всегда $V < V_0$ из-за необратимости процессов в ТЭ, причем на ВАХ имеются три области (рис. 10.83): *область активации* обусловлена ограниченной скоростью реакции на поверхности электродов, доминирует при низкой плотности тока и увеличивается незначительно с увеличением плотности тока; *омическая область* обусловлена устойчивостью к потоку ионов в электролите и потоку электронов через электродные материалы (эти потери прямо пропорциональны плотности тока); *концентрационная область* обусловлена снижением концентрации горючего и окислителя на поверхности электродов (эти потери являются наиболее существенной частью рабочей характеристики ТЭ для всего текущего диапазона плотности и падают при высоких предельных плотностях тока вследствие трудности доставки потока реагента к поверхности ячейки).

Основные носители энергии и заряда в ТЭ: электроны (в металлах), электроны и дырки (в полупроводниках), ионы в электролитах (H^+, Li^+, Na^+, O^{2-}, F^-). При этом общая проводимость внутри ТЭ складывается из электронной, ионной и дырочной проводимостей $\sigma_\Sigma=\sigma_e+\sigma_h+\sigma_i$. В твердых и жидких электролитах практически всегда $\sigma_i \approx 0{,}98\ \sigma_\Sigma$.

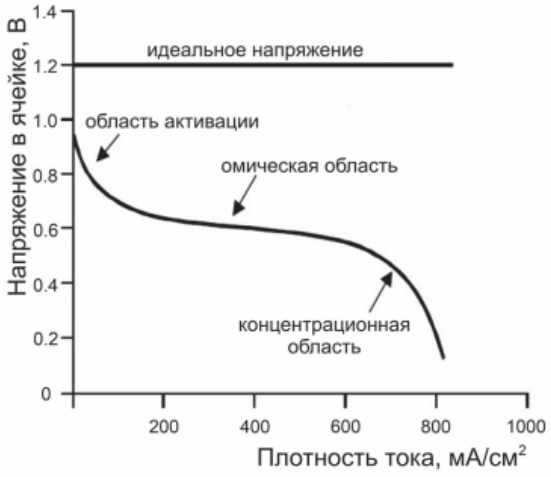


Рис. 10.83. Вольтамперная характеристика (ВАХ) топливного элемента с тремя характерными областями необратимых потерь

10.5.2. Основные проблемы совершенствования ТЭ: наноматериалы и нанотехнологии

Многие процессы и характерные размеры в ТЭ имеют мезоскопические и наномасштабы, поэтому уже само исследование явлений в ТЭ должно постоянно учитывать справедливость тех или иных закономерностей. Ниже не анализируются особенности, связанные с наномасштабностью процессов, однако из рис. 10.84, где приведены некоторые характерные параметры мембранного переноса, видно, что во многих случаях такой анализ необходим [309, 342].

Несмотря на бурное развитие ТЭ и серьезные рыночные перспективы, необходимы поиски новых материалов и технологий для их совершенствования, снижения стоимости и увеличения сроков службы.

Сегодня такими материалами и технологиями могут стать нанотехнологии и наноматериалы, которые можно использовать:

- для синтеза наноструктурированных материалов для ионопроводящих мембран;
- для оптимизации процессов переноса внутри ТЭ;
- для снижения стоимости электродов и электролитов;
- для новых методов нанесения катализаторов на поверхность электродов;
- для создания новых реакционных центров в катализаторах за счет выбора размеров, формы и типа материалов;
- для новых наноматериалов для электродов ТЭ, например, на основе нанотрубок;

• для увеличения долговечности и стойкости к коррозии, например на основе новых форм углерода и применения других наноструктурированных материалов;

• для более эффективного аккумулирования и хранения водорода и других источников топлива.

Механизмы мембранного транспорта

Размер пор, нм	Механизм переноса	Комментарий
> 2000	Конвективное течение	Нет сепарации, типичная газовая фильтрация
λ/D > 1* 200–10000	Кнудсеновское течение	Очень низкая селективность
50–100	Поверхностное течение	Например, микро-/нанопоры углерода (50–70 нм) для сепарации водорода из гидрокарбонов
< 50	Молекулярное просеивание	Углеродные мембраны, поры < 50 нм, высокая селективность
Плотная среда, нет постоянных пор	Диффузия в растворе	Газовая сепарация для водорода, диоксида углерода и т. п.
Плотная среда	Ионный транспорт в керамиках или металлах (Pt, Ag,…)	Для ультрачистых водорода, кислорода и т. д.

*) λ – длина свободного пробега; D – диаметр пор

Рис. 10.84. Параметры мембранного переноса в топливных элементах, показывающие многомасштабность явлений

10.5.2.1. Каталитические реакции и нанокомпоненты

Начнем с анализа сути катализа, который необходим в ячейках топливных элементов (рис. 10.85). Одно из самых интересных и важных применений нанокомпонентов в ТЭ – это наночастицы в качестве катализаторов. Напомним, что катализ – это изменение скорости химической реакции в присутствии специального компонента – катализатора, который, участвуя в химической реакции, не расходуется, т. е. остается в неизменном виде и количестве. Все катализаторы отличаются тремя основными свойствами – активностью, селективностью и устойчивостью. Активность катализатора показывает, во сколько раз меняется скорость

реакции в его присутствии, селективность – изменение скорости только нужных реакций и отсутствие влияния на другие, устойчивость указывает время жизни катализатора.

Если реакция происходит при постоянной температуре, то изменение энергии Гиббса можно записать в виде $\Delta G = \Delta H – T\Delta S$, а константа скорости реакции есть $k = \exp(–\Delta G/RT)$. Константа реакции не зависит от наличия катализатора, который не может сместить химическое равновесие и повлиять на выход продуктов реакции, а может только ускорить или замедлить достижение термодинамического равновесия. Катализатор, не меняя термодинамику процесса, может кардинально повлиять на кинетику: он меняет механизм реакции и направляет ее по другому пути. На этом пути энергия активации иная, в простейшем случае это снижение энергии активации реакции (рис. 10.86) (более сложную картину можно найти в учебниках физической химии).

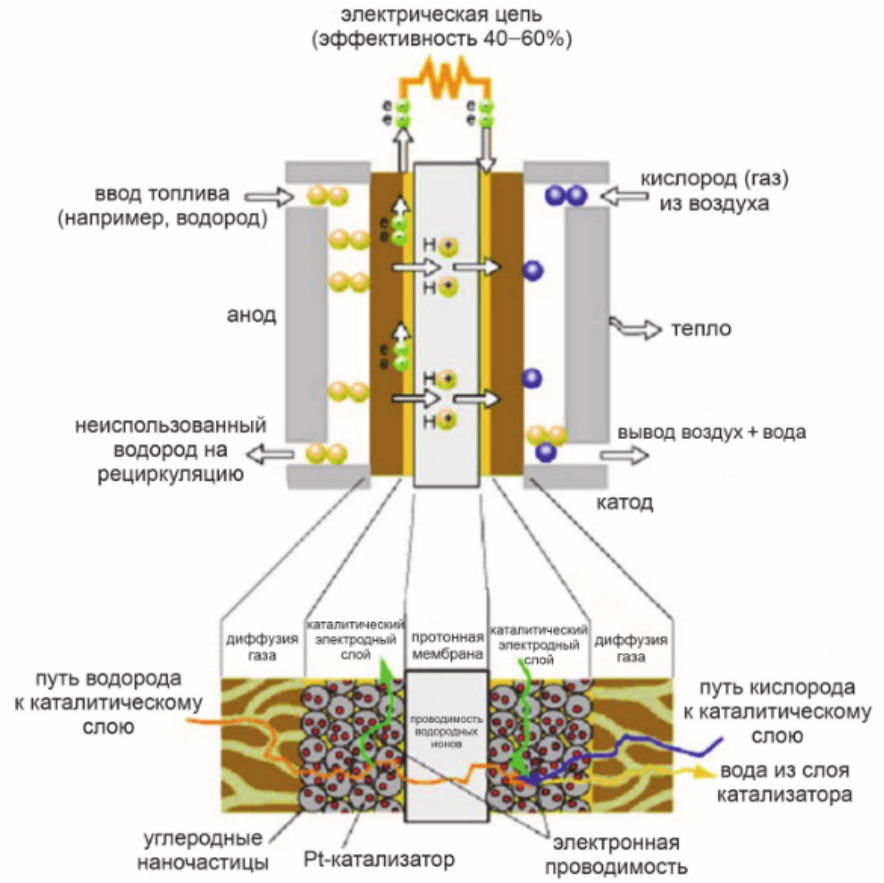


Рис. 10.85. Схема работы ТЭ с различными зонами активности ТЭ за счет использования нанокомпонентов и нанотехнологий

Пусть изменение энергии за счет каталитической активации составляет величину $\Delta E = E_0 – E_k$, тогда используя уравнение Аррениуса для констант скорости реакции, получим $k_0 = A_0\exp(–E_0A_k/RT)$, $k_k = A_k\exp(–E_k/RT)$, (индекс «0» – отсутствие катализатора, а «k» – с катализатором). Тогда получим $k_k/k_0 = (A_k/A_0)\exp[–(E_0–E_k)/RT]$. Если положить, что константы A_k в последнем соотношении не отличаются, получим простую оценку для относительных констант реакций $k_к / k_0 \approx \exp\left[-(E_0 - E_к)/RT\right] = \exp\left[-\Delta E / RT\right]$. Нетрудно оценить, например, конверсию (разложение) пероксида водорода в водном растворе. Энергии активации $E_0 \approx 76$ кДж/моль, $E_k \approx 57$ кДж/моль (в присутствии катализатора – ионов I^-), так что скорость реакции за счет катализатора при комнатной температуре увеличивается ~ в 2000 раз.

Рис. 10.86. Характер изменения кинетики реакции при наличии катализатора

Все химические реакции с участием катализаторов обычно разделяют на два типа – гомогенные (происходящие в однородной среде – газовой или жидкой фазе, растворе) и гетерогенные (на поверхности раздела фаз – интерфейсе). Адсорбция веществ на поверхности катализатора обычно приводит к существенному ослаблению химических связей и облегчает их разрыв, что ведет к снижению энергии активации гетерогенных реакций $E_{гет}$ на весьма заметную величину. На рисунке 10.87 показана картина десорбции молекулы водорода в присутствии каталитической наночастицы в ТЭ.

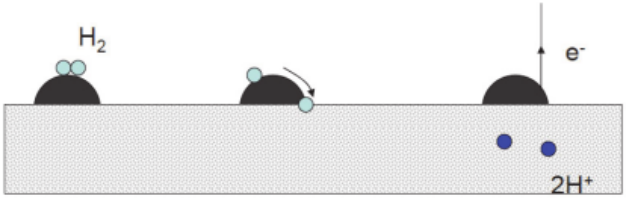


Рис. 10.87. Механизм десорбции молекулы водорода в присутствии каталитической наночастицы в топливных элементах

На наночастицах гетерокатализ происходит особенно активно, поскольку при уменьшении размера частиц все большая доля атомов оказывается на поверхности, так что удельная поверхность существенно возрастает. Кроме того, с уменьшением размера можно управлять селективностью химических реакций.

Важность уменьшения размеров катализаторов связана как со значительным ростом удельной поверхности, так и с увеличением скорости химических реакций (рис. 10.88). Проведем некоторые оценки. Удельная площадь поверхности для сферических частиц A_S, м^2/г, находится из простого соотношения $A_S = A_\Sigma/M_\Sigma = 4\pi R^2 N/(4/3)\pi R^3\rho = 3/\rho R$, т.е. она растет обратно пропорционально диаметру наночастиц $A_S \sim 1/R$. Если наночастица цилиндрическая, например нанопроволока или нанотрубка, то имеем $A_S = 2\pi R^2 + 2\pi R$, $V = \pi R^2 L$, тогда $A_S = A_\Sigma/M_\Sigma = N(2\pi R^2 + 2\pi RL)\ u/N\pi R^3 L\rho = 2(L^{-1} + R^{-1})/\rho$.

Если $L >> R \Longrightarrow A_S \approx 2/\rho R$, если $R >> L$, то $A_S \approx 2/\rho L$.

Большой расход платины в катализаторах современных ТЭ (~1 г/кВт) является ограничением в дальнейшем развитии водородной энергетики и топливных элементов. Поэтому стоит важнейшая задача создания технологии высокоэффективных катализаторов с небольшим расходом платины. В работах ФТИ им. Иоффе была предложена специальная технология, основанная на методе лазерной абляции и монодисперсного распада капель в электрическом поле (рис. 10.89) [307].

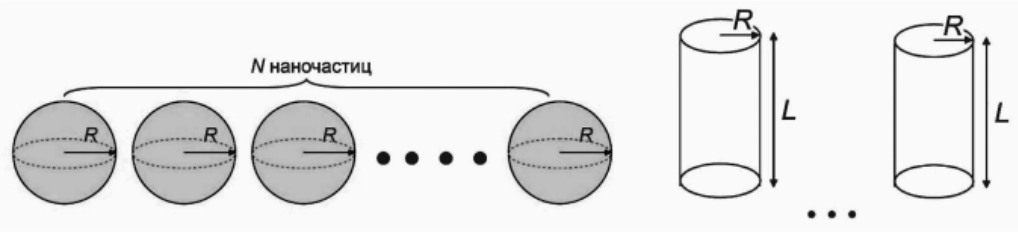


Рис. 10.88. Уменьшение размеров и рост удельной площади поверхности

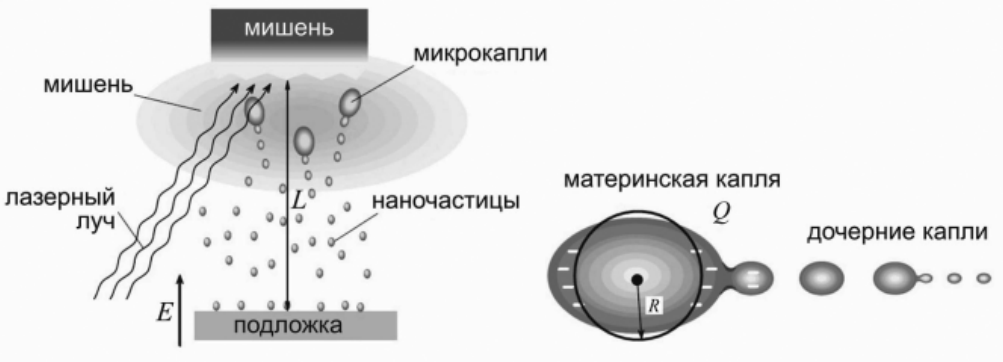


Рис. 10.89. Схема метода получения монодисперсного нанокатализатора

Параметры лазерного пучка выбраны так, чтобы инициировать процесс каскадного деления капель субмикронных размеров, а неоднородное электрическое поле напряженностью до 1кВ/см собирает наночастицы, сепарируя их. Схема топливного элемента с монодисперсным нанокатализатором показана на рис. 10.90. Регулярная канальная электродная структура пористого кремния представлена на рис. 10.91.

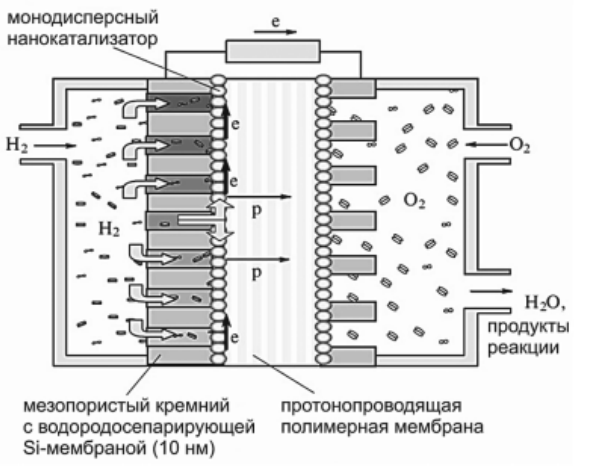
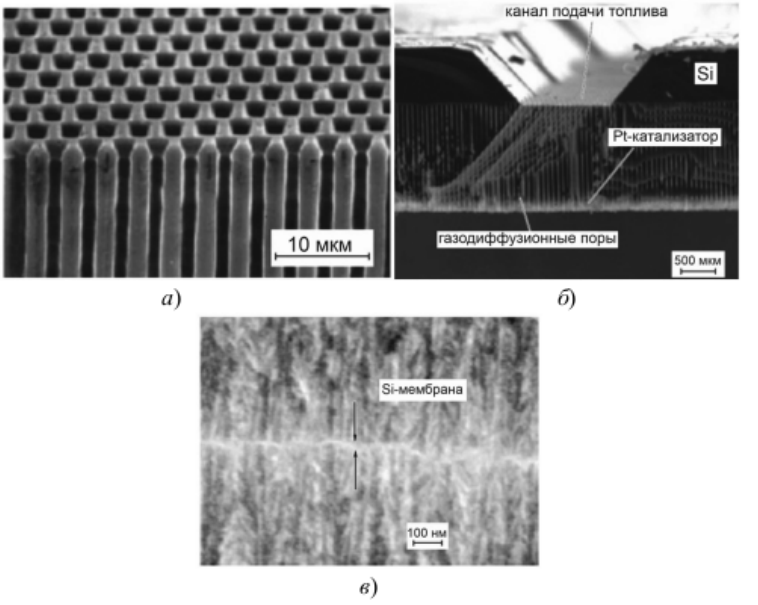


Рис. 10.90. Схема топливного элемента с монодисперсным нанокатализатором



а) *б*)

в)

Рис. 10.91. Регулярная канальная электродная структура микропористого кремния:
а) общий вид микропор, *б*) сечение анодной части интегрального ТЭ на основе пористого кремния, в) изображение поперечного сечения сверхтонкого (10 нм) кремниевого слоя, используемого в качестве протонообменной мембраны (*в*)

10.5.2.2. Нанокатализаторы и наноматериалы для электродов ТЭ

В настоящее время предложено несколько вариантов использования нанокомпонентов в качестве эффективных катализаторов на границе электрод–электролит. Приведем некоторые из них.

Аморфный углерод (сажа, углеродные волокна) обычно используется в гетерогенном катализе как доступный и химически стабильный материал как, носитель катализатора. В электрокатализе к тому же он действует как электрод/коллектор тока. Применительно к ТЭ электроды должны давать возможность быстрой диффузии влажному воздуху и водороду. Для высокой массопередачи за счет диффузии такие газодиффузионные электроды (ГДЭ) (как правило, углеродные волокна в диаметре ~ 10–30 мкм) производятся в виде высокопористых углеродных тканей или бумаги. В рабочих режимах ТЭ необходимо избегать накопления воды, поскольку она блокирует путь для топлива и снижает эффективность ТЭ. В этом отношении размер и смачиваемость пор являются критическими параметрами при выборе материала. Обычно используют гидрофобные покрытия для снижения сцепления молекул воды (для предотвращения затопления ячейки).

Важной характеристикой является высокая пористость газодиффузионного электрода. Малые наночастицы Pt (с размерами 2–5нм) выступают в качестве эффективных катализаторов для реакции окисления водорода ($H_2 \rightleftarrows 2P^+ + 2e^-$) и восстановления кислорода ($½O_2 + 2e^- \rightleftarrows H^{2-}$) и вводятся внутрь пористой углеродной матрицы. Как правило, наночастицы Pt закрепляются на дефектах углеродной матрицы, и их типичная плотность заполнения составляет примерно 0,1–1 мг/см^2. Нанокомпозит Pt/углерод горячим прессованием спекается до состояния протонной проводящей мембраны, обеспечивая тройной контакт между катализатором, электронным и ионным проводниками, предоставляя таким образом условия для генерации активных каталитических центров реакции.

Скорость конверсии будет зависеть от плотности активных контактов и кинетики реакции. Для увеличения плотности активных центров и скорости реакции при изготовлении ГДЭ необходимо использовать наноуглеродные структуры. Во-первых, наноуглерод обеспечивает более высокую плотность поверхности на единицу объема, что нетрудно видеть при сравнении размеров обычных углеродных волокон (диаметр ~ 1 мкм) и одностенных углеродных нанотрубок (диаметр ~1 нм). Ясно, что более активные тройные контактные центры можно получить на наноуглеродных электродах. Во-вторых, связи в наноуглеродных структурах отличны от связей, например, графита – в первых большое значение имеют sp^2-связи, приводящие к более эффективному воздействию катализатора. Важно, что поверхностную плотность дефектов в наноуглеродных структурах можно изменять функционализацией. Например, плотность дефектов кислорода можно увеличить примерно на 10%, используя окисление с помощью HNO_3. Следовательно, такие дефекты могут выступать в качестве своеобразных сокатализаторов, повышая эффективность реакций в ТЭ.

Использование различных углеродных материалов показывает, что наноструктурированные материалы имеют серьезное преимущество для создания электродов. В частности, на рис. 10.92 показана доля активности Pt катализатора со временем для различных углеродных структур по отношению к начальному состоянию. Здесь представлен типичный углеродный материал Vulcan XC72/Pt и нанокомпозит на базе многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ)/Pt. Хорошо видно, что доля активности катализатора в типовых материалах падает со временем больше, чем для наноматериалов, для которых, заметим, степень такого падения существенно ниже. Помимо того, углеродные катализаторы, как показывает опыт, способствуют коррозии и приводят к агломерации и растворению частиц Pt. Далее, уменьшение размеров Pt-катализатора до нановеличин способствует уменьшению количества Pt при его сравнительно высокой стоимости.

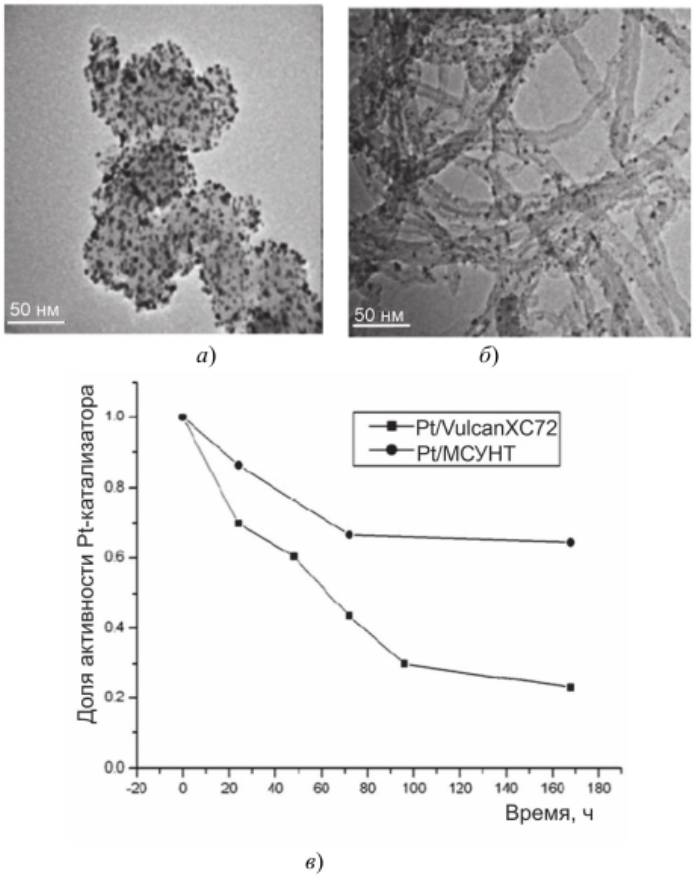


Рис. 10.92. Наночастицы Pt в нановолокнах (*а*) и в нанотрубках (*б*) и доля активности Pt-катализатора со временем для различных углеродных структур по отношению к начальному состоянию (*в*)

Большое значение имеют также такие моменты, как высокое аспектное соотношение для нанотрубок или нановолокон – 100–500, высокая площадь поверхности – до 60–270 м^2/г, высокая электропроводность – 10^3–10^4 Ом/см, а также потенциальная защита от коррозии.

Углеродные наноструктуры играют важную роль в процессах в ТЭ (рис. 10.93).

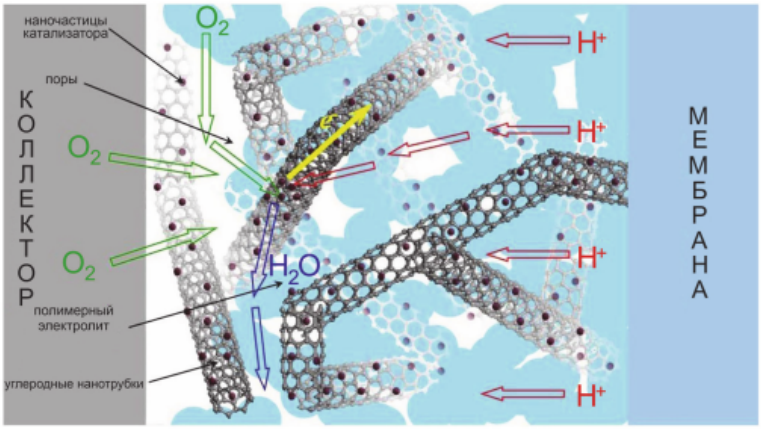


Рис. 10.93. Структурная схема процессов с участием углеродных наноструктур в электрокаталитическом слое ТЭ с твердополимерным электролитом

А) Функционализация углеродных наноструктур

Для повышения эффективности наноструктур используются методы их функционализации, т.е. превращения в наноматериалы с требуемыми свойствами. На рисунке 10.94 показана картина функционализации УНТ: исходные нанотрубки взаимодействуют с карбоксилами, карбонилами или гидроксилами; вводятся за счет ионной диффузии прекурсоры (для внедрения Pt) для обеспечения электростатического притяжения; этиленгликоль окисляется и электроны доставляются для восстановления Pt^{2+} до Pt^0; металлические наночастицы Pt растут на центрах зарождения.

Как показывают исследования, размеры зерен платины связаны с количеством воды, так что можно управлять размерами наночастиц Pt, варьируя ее количество. Оптимальный размер зерен Pt составляет 2–5 нм. На рисунке 10.95, *а* показаны снимки углеродных нановолокон с Pt в зависимости от количества воды – размер наночастиц растет с увеличением количества воды (диаметр нановолокон – 150±50 нм, длина – около 100 мкм, площадь поверхности – около 60 м^2/г). На рисунке 10.95, *б* показано изменение количества наночастиц Pt внутри нанотрубок и агломерация последних (диаметр нанотрубок ~ 30 ±10 нм, длина ~1–5 мкм, площадь поверхности ~270 м^2/г). На рис. 10.95, *в* приведено сравнение наночастиц Pt на нановолокнах и нанотрубках: площадь поверхности нановолокон примерно в четыре раза меньше площади нанотрубок, что способствует, как видно из фотографии, агломерации наночастиц Pt.

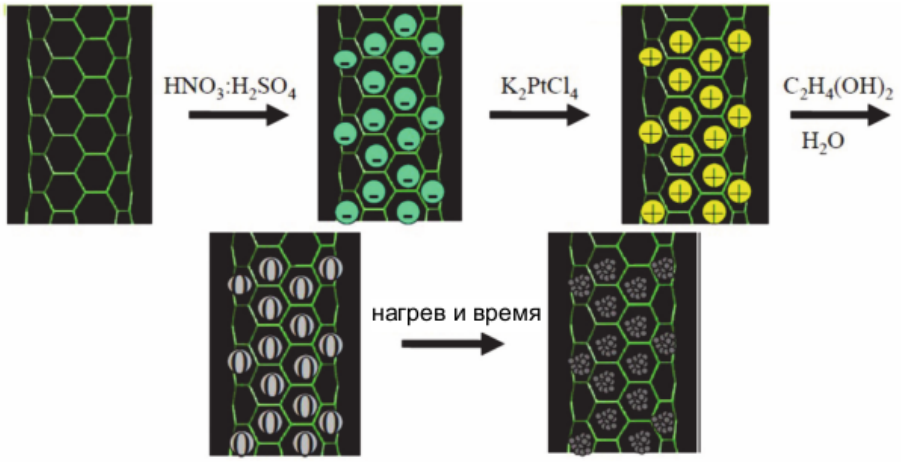


Рис. 10.94. Последовательные процессы функционализации углеродных наноструктур

Выбор различных режимов загрузки наночастиц каталитической Pt позволил найти за счет снижения содержания воды до 5% оптимальный объем загрузки Pt-наночастицами многостенных УНТ (рис. 10.96) – около 10%. Таким образом, варьируя различные режимы и свойства, можно добиться оптимальных диапазонов размеров катализаторов и объема их загрузки. Об этом говорят фотографии на рис. 10.97, где показано осаждение наночастиц Pt на различных углеродных структурах.

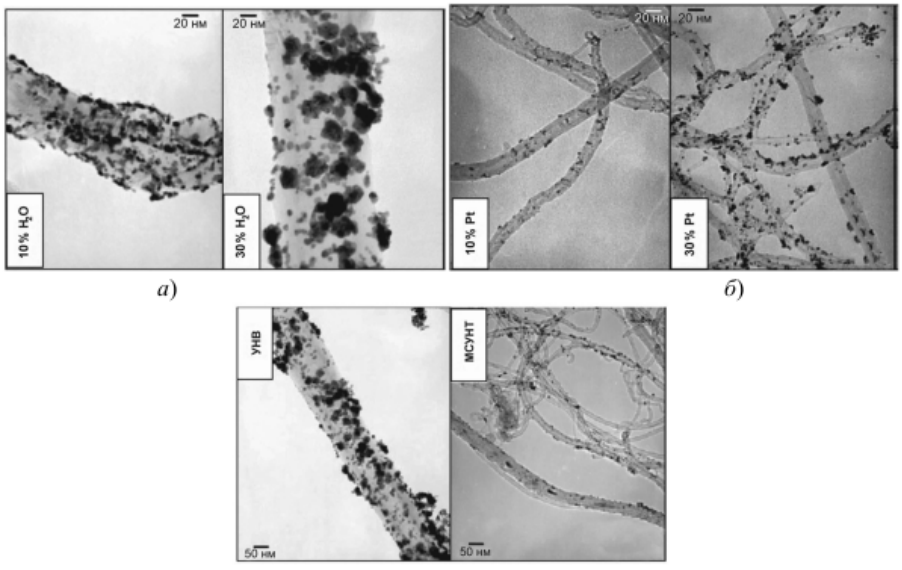


Рис. 10.95. Характер поведения наночастиц платины внутри различных наноструктур:
а) влияние количества воды, *б*) влияние загрузки частиц платины,
в) влияние разницы площадей поверхности наноструктур

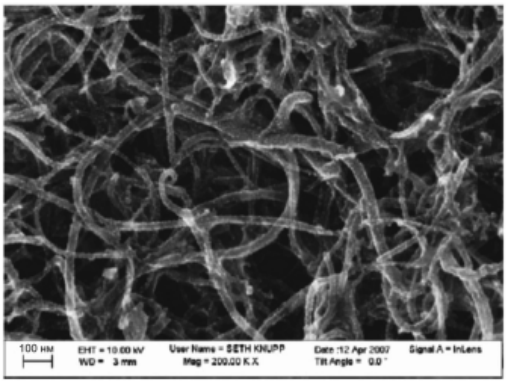
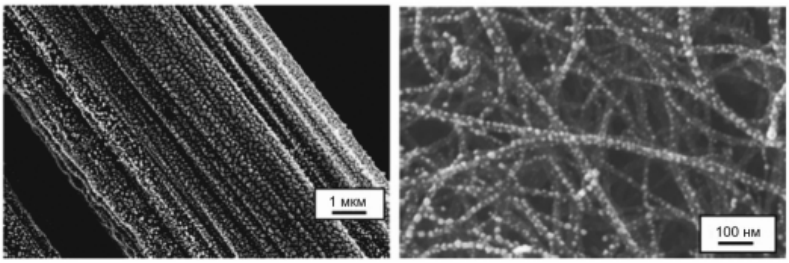


Рис. 10.96. Сканирующая электронная микроскопия наночастиц Pt внутри многостенных УНТ (10% Pt, 5% вода)

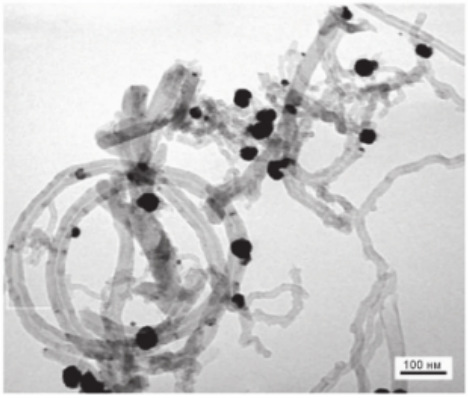


а) *б*)

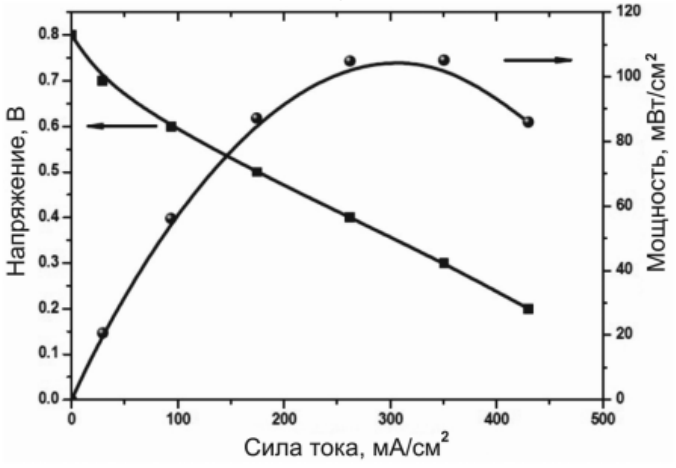
Рис. 10.97. Наночастицы Pt, осажденные на мезо- и наноструктуры углерода:
а) на углеродную бумагу, *б*) на многостенные УНТ

В водород-воздушных ТЭ в качестве катализаторов обычно используют платиновую чернь. Мощность мембранно-электродных блоков (МЭБ), при сборке которых используются электроды на ее основе, при комнатной температуре составляет 140 мВт/см^2, а расход Pt на изготовление электрода – 4 мг/см^2. Использование в качестве носителя кластеров платины углеродных нановолокон с диаметрами 20–40 нм и удельной поверхностью 80–90 м^2/г показали, что частицы Pt распределены на стенках нановолокон (рис. 10.98, *а*).

Размеры наночастиц Pt находятся в достаточно узком интервале по диаметру и составляют 5–10 нм; содержание Pt в образце – 25 мас.%. При сборке электрода с использованием Pt /УНВ расход Pt составил 0,4 мг/см^2, что существенно меньше по сравнению с расходом платиновой черни. Исследование вольтамперных характеристик полученных МЭБ в несимметричной ячейке показало, что максимальная мощность на аноде составляет 105 мВт/см^2 (рис. 10.98, *б*). Для многостенных и одностенных УНТ, выращенных на углеродной ткани с наночастицами Pt (рис. 10.99), характеристики представлены на рис. 10.100.

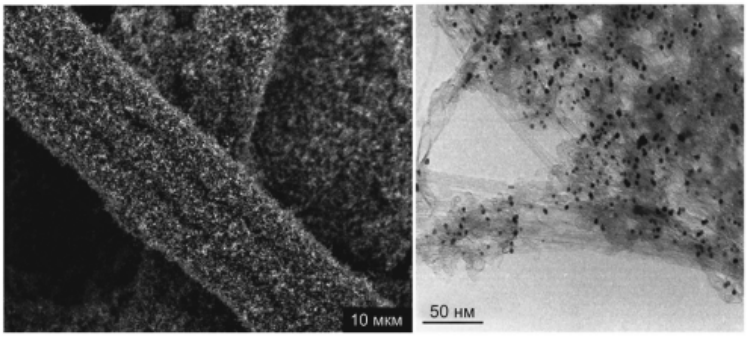


а)



б)

Рис. 10.98. Распределение наночастиц Pt в нановолокне (*а*) и характеристики МЭБ (*б*)



а) *б*)

Рис. 10.99. Сканирующая ЭМ многостенных УНТ, выращенных на углеродной ткани (*а*), и просвечивающая ЭМ одностенных УНТ с наночастицами Pt (*б*)

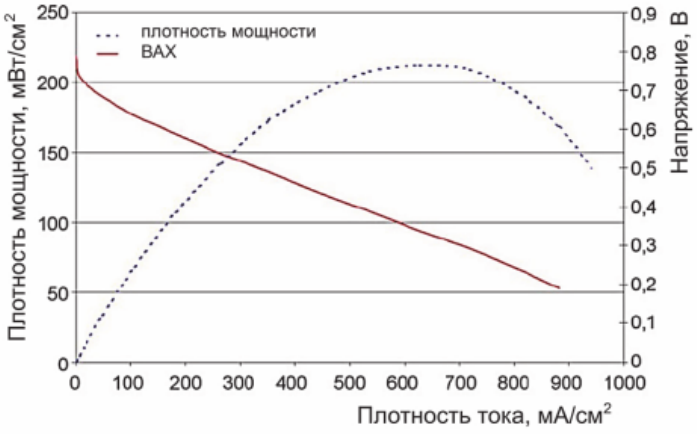


Рис. 10.100. Вольтамперная характеристика и плотность мощности для многостенных УНТ с наночастицами Pt

Схема ТЭ с нанокаталитическим слоем (рис. 10.101) показывает, что возможны различные варианты использования нанокомпонентов для активизации каталитических реакций. В частности, возможно использование сложных наноконструкций, приведенных ниже.

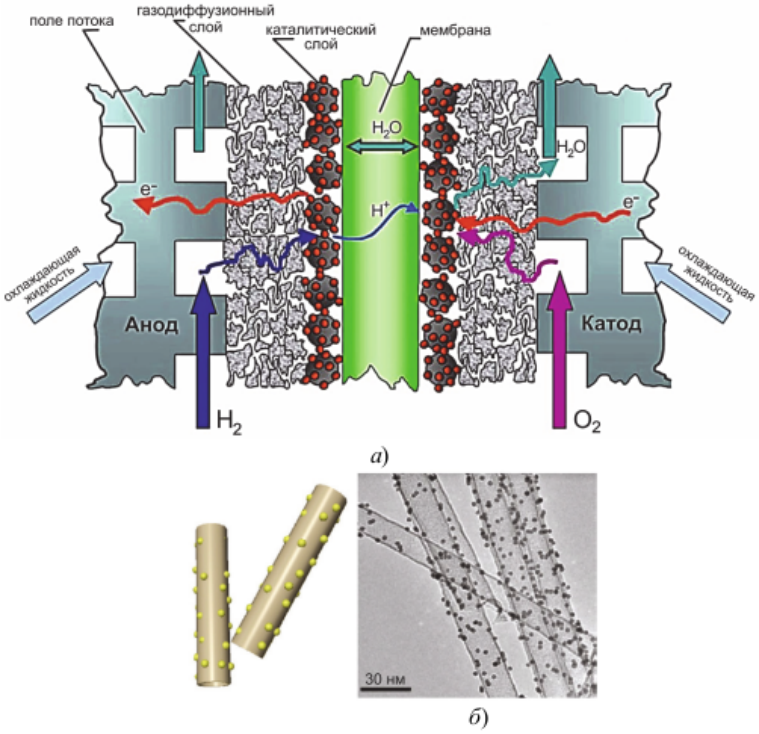
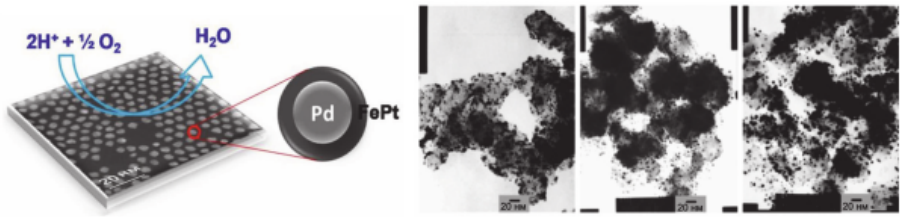


Рис. 10.101. Схема ТЭ с нанокаталитическим слоем (а) и вид наночастиц Pt катализатора на многостенных нанотрубках или нанопроволоках (б)

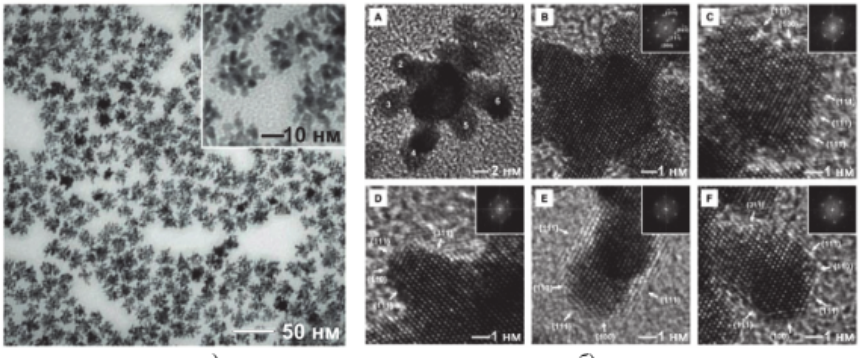


а) *б*) *в*) *г*)

Рис. 10.102. Нанокаталитические оболочечные частицы Pd(ядро)/Fe-Pt(оболочка) (*а*); просвечивающая ЭМ PtFe/C-нанокатализаторов (*б*, *в*); и традиционный катализатор Pt/C (*г*)

Было установлено, что наночастицы Pd диаметром ~ 5 нм (ядро), окруженные оболочкой, состоящей из Fe и Pt (рис. 10.102) превосходят существующие коммерческие катализаторы по многим свойствам. Основное преимущество состоит в том, что используется намного меньше Pt в каждом активном центре катализа. Железо-платиновая оболочка осаждается на наночастицу палладия путем разложения пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$ и восстановления ацетилацетоната платины $Pt(O_2C_5H_7)_2$ (сокр. $Pt(acac)_2$). Пока подобная технология дорога, но в ближайшем будущем, возможно, будет найден промышленный способ получения оболочечных нанокатализаторов.

Ранее было показано, что протонообменные мембраны (ПОМ) требуют дорогих металлических катализаторов, например Pt. Однако недавно установлено, что два металла (палладий и платина) лучше для ТЭ, чем один катализатор. На рисунке 10.103 показана фотография двухкомпонентного катализатора (Pd-Pt). При этом отметим, что полученные биметаллические структуры представляют собой новые каталитические образования – нанодендриты (рис.10.104) – наноразмерные ветви Pt, «привязанные» к Pd-скелету. Такая уникальная структура позволяет значительно увеличить площадь каталитической поверхности, способствующей реакции восстановления кислорода в ТЭ, а также снизить расход дорогих катализаторов. Исследования подобных каталитических структур показали, что они почти вдвое эффективнее, чем обычные платиновые катализаторы.



а) *б*)

Рис. 10.103. Нанодендриты Pd-Pt для каталитических реакций:

а) просвечивающая электронная микроскопия, б) изображение высокого разрешения одного нанодендрита Pd-Pt: A – ядро Pd и ветви Pt (1,2,4,6), B – четко видны непрерывные решеточные полосы от ядра Pd до ветвей Pt, демонстрирующие эпитаксиальную связь между Pd и Pt (C–F)

Катализаторы используют с различными видами топлив, такими как водород или метанол для производства водородных ионов. В этом процессе обычно присутствует дорогостоящая каталитическая Pt. В настоящее время производители ТЭ используют Pt-наночастицы, чтобы уменьшить необходимое для реакций количество сплошной платины или используют наночастицы других материалов для замены Pt полностью.

Топливные элементы содержат также мембраны, которые позволяют ионам водорода пройти через ТЭ, но не позволяют пройти другим атомам или ионам, таким как кислород. Таким образом, вторым направлением использования нанотехнологий является разработка и создание новых эффективных мембран; это позволит создать более легкие по весу и более прочные топливные элементы с увеличенным ресурсом.

Другой тип ТЭ – малые ТЭ в настоящее время разрабатываются для использования вместо батарей в портативных устройствах, таких как карманные компьютеры или ноутбуки. Большинство разработок в этом направлении использует ТЭ на основе метанола в качестве топлива (DMFC). Такие ТЭ не надо заряжать подключением к электрической розетке с последующим ожиданием зарядки батареи: надо просто вставить новый картридж метанола в устройство.

Еще одно направление использования мезо- и нанотехнологий – разработка ТЭ с протонным обменом на базе слоя нанопористого кремния с размерами пор ~5 нм (рис. 10.104). В таких устройствах мы встречаемся с новым направлением нанотехнологий, которое позволяет разработать и создать, например, ТЭ-концепцию поверхностной наноинженерии протонов для протонообменных мембран, в которых имеются каналы диаметром в несколько нм, а на саму поверхность нанесены нанослои. Интересно, что в таких структурах, как недавно показано, протонная проводимость почти в сто раз выше, чем в нафионе (nafion).

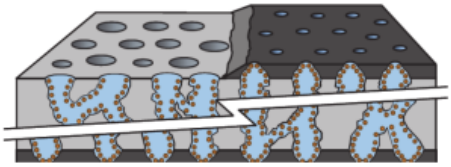
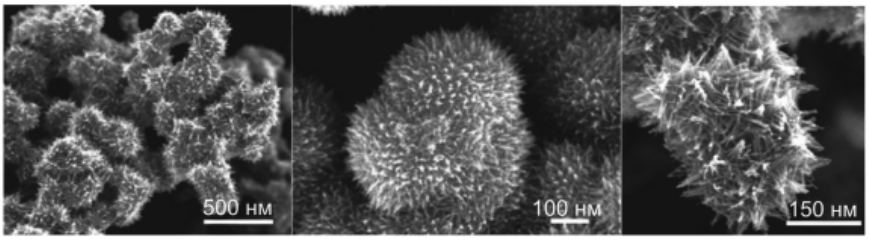


Рис. 10.104. Схема протонообменной мембраны с функционализированной стенкой пор и наноканалами для протонов:
пористая кремниевая мембрана (светло-серый цвет), слой кремнезема (темно-серый), самоорганизующийся молекулярный монослой (оранжевый), вода (голубой)

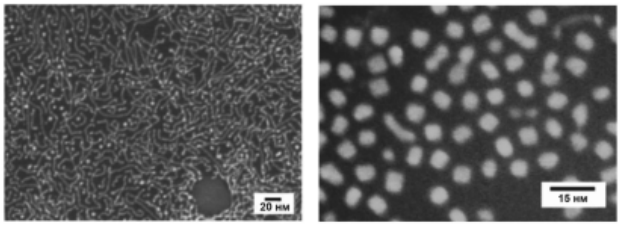
Выращенные на углеродных наносферах нанопроволоки Pt (углерод/Pt-нанокомпозит) (рис. 10.105) показывают значительную каталитическую активность, важную для восстановления кислорода в ТЭ (эта активность не уступает рассмотренному ранее случаю наносистемы на базе наночастиц Pt и углеродных наноструктур). Недавно были исследованы новые наноструктуры – сверхтонкие

Pt_xFe_y-нанопроволоки диаметром 2–3 нм, а также наноструктуры типа Pt_xFe_y-нанопроволоки/углерод (рис. 10.106). Такие наноструктуры показали высокое значение каталитической активности реакции восстановления кислорода и более высокую прочность, чем традиционные материалы на основе Pt/C. Интересно заметить также, что относительная электрохимическая площадь активной поверхности у Pt_xFe_y-нанопроволок упала примерно до 46%, что вдвое лучше, чем в композитах Pt/C. Кроме того, вольтамперные характеристики новых композитов оказались существенно выше, чем традиционных (рис. 10.107).



а) *б*) *в*)

Рис. 10.105. СЭМ-изображения монокристаллических нанопроволок Pt различной плотности, выращенных на углеродных наносферах, в зависимости от весового соотношения Pt/C:
а) 3:2, б) 4:1, в) 1:4 (что соответствует загрузке Pt 60, 80 и 20 мас.%, соответственно)



а) *б*)

Рис. 10.106. Просвечивающая ЭМ нанопроволок Pt_1Fe_1 (*а*) и Pt_5Fe_1 (*б*)

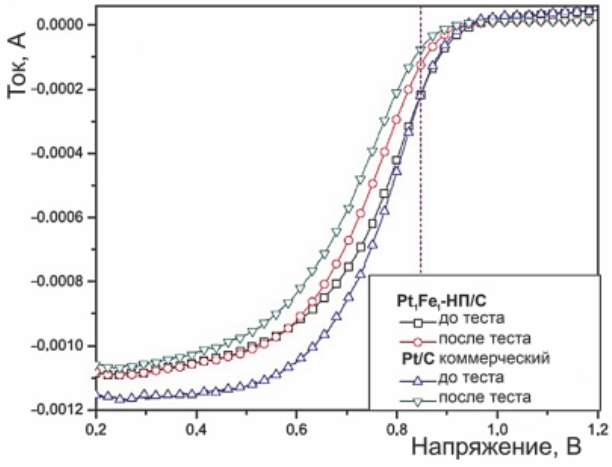


Рис. 10.107. Вольтамперные характеристики новых наноматериалов

Как уже отмечалось, развитие рынка ТЭ на основе протонообменных мембран сдерживается рядом факторов, одним из которых является высокая стоимость Pt-катализатора (>0,4 мг Pt на 1 см^2 электрода), а другим – долговечность катализатора.

Высокая коррозионная стойкость углеродных нанотрубок и графитоподобного углерода, кроме того, сопровождается снижением агломерации наночастиц Pt на них. Биметаллические катализаторы на основе наночастиц также увеличивают долговечность электродов. Например, PtAu/C катализатор демонстрирует более высокую долговечность, чем Pt/C. Кроме этого, как показали последние исследования, 1D-наноструктуры имеют важное свойство – сдерживание агломерации 0D-мерных наночастиц (в частности, Pt нанотрубки с диаметром ~ 50 нм, толщиной стенки в диапазоне 4–7 нм и длиной 1–5 мкм имеют супервысокое значение долговечности (> 80%) электрохимической каталитической активности по сравнению с каталитическими частицами Pt/C (только 10%) в одинаковых тестовых циклах.

Еще одним способом улучшить характеристики ТЭ является использование нанопористого кремния. Выше уже говорилось о преимуществах таких ТЭ. Вместе с тем, по самому процессу движения протонов в ПОМ видно (рис. 10.108), что нанопористые структуры, заполненные внутри пор нанокомпонентами, могут радикально изменить характер протекающих на границе электролит–электрод процессов.

В частности, нанопористые мембраны, общий вид которых приведен на рис. 10.109 и рис. 10.110, позволяет решить многие проблемы ТЭ (долговечность, активность и т.п.). Например, вольтамперная характеристика пористой кремниевой мембраны, заполненной нафионом (рис. 10.111), говорит о весьма высоких параметрах, которые можно достичь в ТЭ.

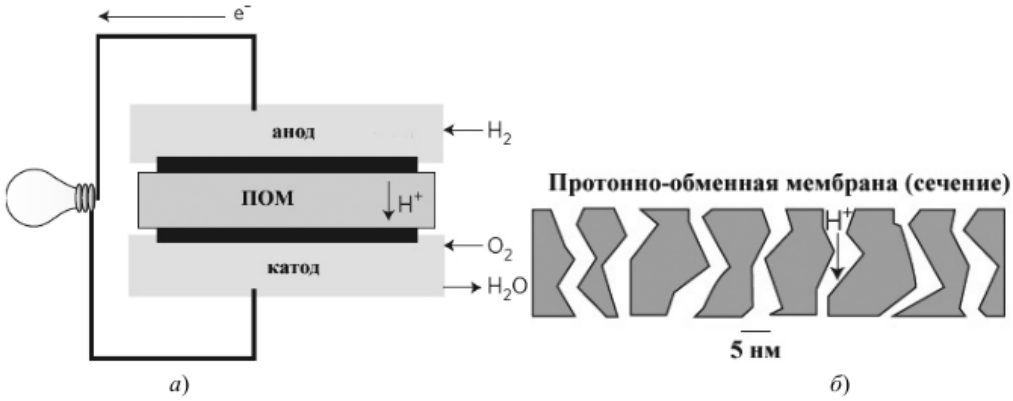
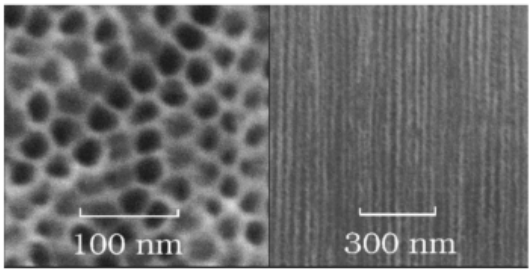
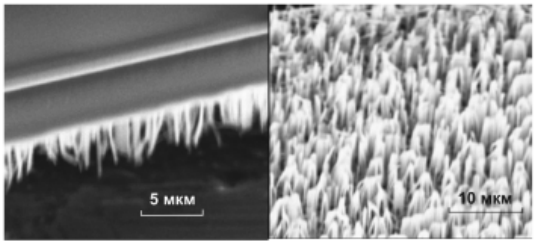


Рис. 10.108. Типичная схема ПОТЭ и протонообменной мембраны с наноканалами для прохождения протонов H^+



а) *б*)

Рис. 10.109. Пористая кремниевая мембрана: а) вид сверху, б) вид сбоку



а) *б*)

Рис. 10.110. Сканирующая ЭМ пористой кремниевой мембраны, заполненной нафионом

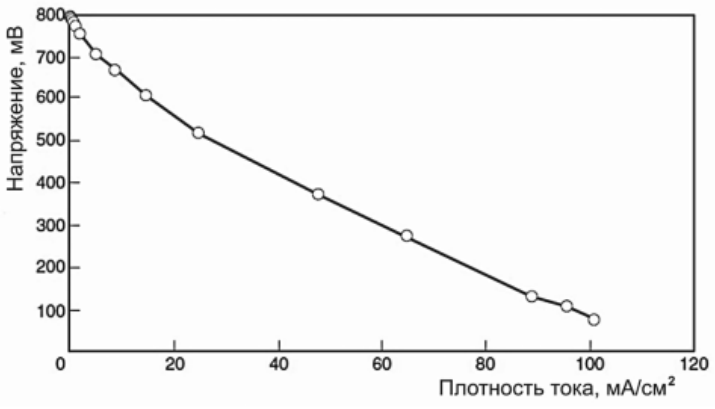


Рис. 10.111. Вольтамперная характеристика пористой кремниевой мембраны, заполненной нафионом

10.5.2.3. Оптимизация параметров ТЭ с помощью нанотехнологий

Улучшение параметров твердотельных топливных ячеек (*англ.* solid oxide fuel cells, SOFC) в настоящее время также связывают с использованием наноструктурных материалов. Например, обсуждается вопрос о применении наноструктурированных катодных слоев на основе перовскитов. Формирование пористых систем

на наномасштабах делает возможным создание поверхностей очень большой площади (фактически, трехфазных границ) для протекания электрокаталитических процессов на воздушном электроде. Для этого обычно используются две основных концепции:

- синтез термостабильных мезопористых частиц и их осаждение как мезопористой пленки с использованием технологий покрытия на базе скрин-принтинга;
- производство наноструктурированных пленок из регулярных структур наноразмеров из электрокаталитических материалов с плотностью, выше плотности электролита.

Топливные элементы служат для прямого преобразования химической энергии в электрическую, причем с эффективностью намного более высокой, чем тепловые машины или тепловые электростанции. При этом ТЭ отличаются большой гибкостью к использованию различных видов топлив. Схема функционирования твердооксидных ячеек приведена на рис. 10.112. Кислород (воздух) поступает на катодную сторону элемента, где происходит восстановление молекул кислорода до ионов кислорода. В качестве материала катода используются пористые керамики, обеспечивая легкую проводимость электронов и ионов. Ионы кислорода мигрируют к аноду через электролит, который представляет собой плотный слой керамики (ионный проводник).

Со стороны анода газообразное топливо (водород) поступает в элемент и реагирует с ионами кислорода, мигрирующими от катода через электролит; в результате происходит окисление водорода, тем самым генерируя электроны. Из внешней цепи электроны движутся к катоду со стороны анода, что обеспечивает постоянную подачу ионов кислорода для электролита и вырабатывает достаточную электроэнергию вместе с водой и теплом в качестве побочного продукта. В качестве катодного материала ТОТЭ обычно используются материалы оксидов типа перовскита. Общая формула перовскитов ABO_3, катионы A и B имеют положительный заряд + 6.

Катионы A представляют собой комбинацию редкоземельных и щелочноземельных металлов (таких как La, Ca, Ba, Sr и т.д., которые больше по размеру и координируются с 12 анионами кислорода), с другой стороны, катионы B представляют собой восстанавливаемые переходные металлы (такие как Mn, Ni, Cr, Co и Fe и т.д., которые намного меньше по размеру и координируются с 6 анионами кислорода).

Вместе с тем существующие сегодня ТЭ-технологии имеют трудности в продвижении из-за высокой стоимости производства кВт энергии и из-за высокой температуры, которая повышает стоимость используемых материалов и сокращает время жизни системы. Ограничения на конечные параметры ТЭ с водородом или метаном связаны с электрохимическими процессами на катоде, имеющими место как в объеме, так и на поверхности.

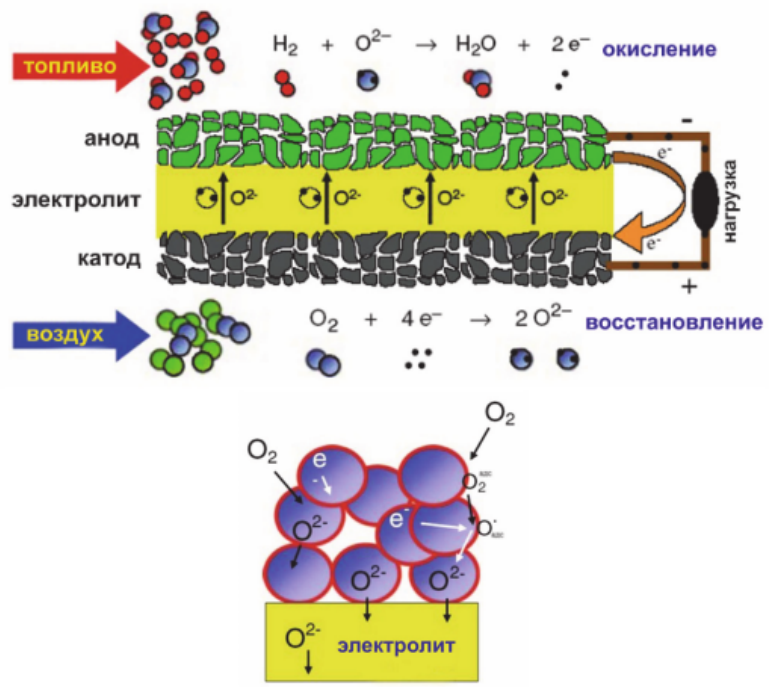


Рис. 10.112. Принцип действия твердооксидной топливной ячейки на базе кислородных ионов проводящего электролита

Такие катодные электрокаталитические процессы включают газовую диффузию кислорода, поверхностную адсорбцию, диссоциацию и восстановление кислорода, а также поверхностную и объемную ионную проводимости.

Требуемые свойства для объемного катода включают:

– электронную и ионную (для ионов O^{2-}) электропроводимости;

– высокую каталитическую активность для восстановления молекул O_2;

– термическую стабильность ТЯ в области рабочих температур;

– химическую и механическую совместимости с иными компонентами ТЭ.

Традиционные катодные материалы для ТЭ типа $La_ySr_xMnO_3$ ($x+y \leq 1$) – так называемые LSM-перовскиты – имеют высокие каталитические свойства, высокую удельную электропроводность, термическую и механическую стабильности. Однако ионная проводимость недостаточна, что ограничивает их использование. Для повышения ионной проводимости вводят электропроводящую керамику $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ (CGO) или $Y_{0,15}Zr_{0,85}O_2$ (8YSZ). Как правило, для улучшения свойств катодов используют:

– оптимизацию объемного материала (различные варианты композитов из перовскитов с целью изменить параметры решетки и увеличить ионную объемную электропроводность);

– поверхностную модификацию перовскитов с целью оптимизации восстановительных реакций кислорода;

– модификацию за счет мезопористости и микроструктурности для подбора увеличения площади поверхности и эффективной электрокаталитичности материала;

– уменьшение пористой структуры до наномасштабов. Именно это дает возможность получить новые необычные свойства материала катода. Обычно пористые катоды состоят из плотных частиц диаметром 0,1–0,5 мкм с внутренней пористостью за счет процессов спекания при высоких температурах и имеют небольшую удельную площадь поверхности ~ 4 м^2/г. Однако полученные недавно результаты говорят о возможности существенного повышения удельной площади поверхности до 25–35 м^2/г. Такая высокая удельная поверхность связана с чрезвычайно малыми размерами пор <10 нм. Например, для соединения $La_{0,68}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, на рис. 10.113 показаны функции распределения пор $f(r)=dV/dr$ по диаметрам в материалах при различной обработке. Для материалов с использованием технического углерода (сажа, *англ.* carbon black) размер пор составляет 1,8–10 нм с максимумом распределения ~ 2,1 нм. Для материалов с использованием блок-сополимера диаметр пор составляет величину < 3,4 нм; для материалов, полученных так называемым методом Печини, – размер пор < 2 нм с максимумом ~1,6 нм.

В ТЭ химическая энергия топлива преобразуется электрохимическим путем напрямую в электрическую энергию. Топливо и окислитель при этом непрерывно и раздельно подводятся к ячейке, в которой они реагируют. Основными плюсами ТЭ являются динамичность отклика, быстрый запуск, относительно малые удельный объем и вес, отсутствие движущихся частей, бесшумность, хорошая способность к перегрузке, а также их экологическая безопасность и сравнительно высокий КПД.

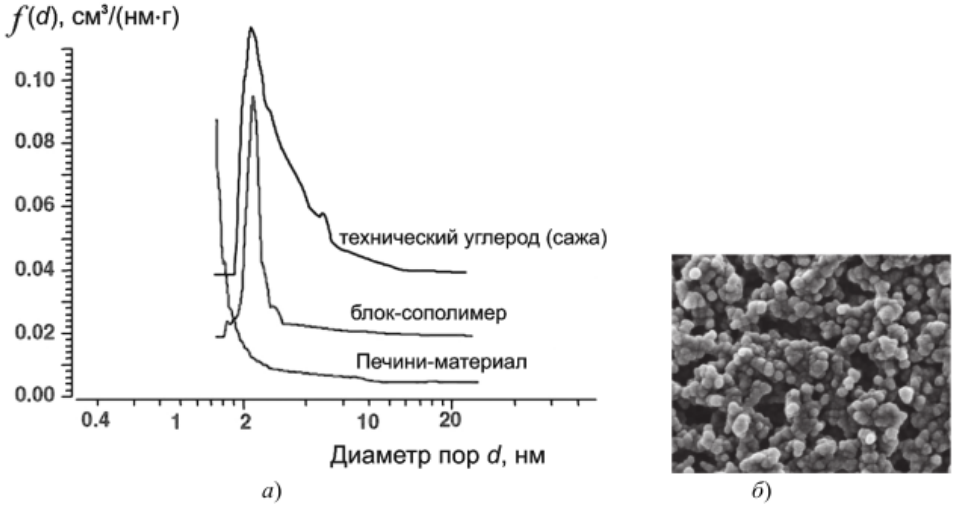


Рис. 10.113. Функции распределения пор по диаметрам в материалах при различной обработке (*а*) и типичный вид материала с порами (*б*)

На аноде (куда подается, например, водород) идет электрохимическая реакция по окислению топлива, в результате которой протоны проходят через мембрану к катоду, а электроны – во внешнюю цепь, создавая электрический ток и совершая полезную работу. На катоде (куда подается кислород) происходит электрохимическая реакция восстановления кислорода до воды. Обе эти реакции проходят одновременно, обеспечивая протекание энергетически выгодной суммарной реакции сгорания водорода в кислороде с образованием воды.

Электроды ТЭ состоят из трех слоев – активного, микропористого и газодиффузионного. В активном слое ТЭ должна быть обеспечена так называемая трехфазная граница – область эффективного катализа, к которой одновременно должны подводиться реагенты и продукты реакции (протоны и электроны). Активный слой представляет собой сажу с Pt-частицами, скрепленную расплавленными частицами ПТФЭ. Для скрепления используется процедура отжига электродов.

Перспективным направлением исследований является замена сажи углеродными нанотрубками, которые также в ряде случаев обладают хорошими проводящими свойствами. Недавно было продемонстрировано, что в результате такой замены рабочие характеристики ТЭ ухудшаются примерно на 10 %. Однако толщина мембранного электродного блока, использующего в качестве проводника электронов углеродные нанотрубки, и его масса уменьшаются на порядки величины, что является чрезвычайно важным для автотранспортных приложений. Поэтому в дальнейшем необходимо пытаться оптимизировать дизайн активного слоя топливного элемента с углеродными нанотрубками с целью улучшения его рабочих характеристик.

10.5.3. Современные ТЭ на базе нанотехнологий

Недавно создан самый маленький в мире ТЭ – размером всего 3 ×3 ×1 мм (рис. 10.114). Принцип его работы достаточно прост. Устройство имеет всего 4 элемента. Тонкая мембрана отделяет водный резервуар сверху от камеры с металлогидридом, расположенной под ним. Еще ниже расположены электроды. Небольшие отверстия в мембране позволяют молекулам воды проникать в соседнюю камеру в виде пара. Затем пары воды вступают в реакцию с металлогидридом, в результате которой образуется водород. Он заполняет эту камеру, оказывает давление на мембрану снизу и отверстия в мембране перекрываются. Водород постепенно расходуется в результате протекания реакций на электродах для получения электрического тока. Затем давление водорода падает, и вода снова начинает поступать в камеру для совершения дальнейших реакций. Это устройство невесомо, а контроль над поступлением воды ведется автоматически. При этом ячейка сохраняет работоспособность при тряске, что дает возможность использовать ее в карманных устройствах. Первый образец генерировал напряжение 0,7 В и ток

величиной 0,1 мА в течение 30 ч., а последние версии выдают уже 1мА при том же напряжении. Конечно, этого не хватит для питания мобильных телефонов, которые используют батареи на несколько вольт, а в простых электронных системах и микроботах их вполне можно использовать.

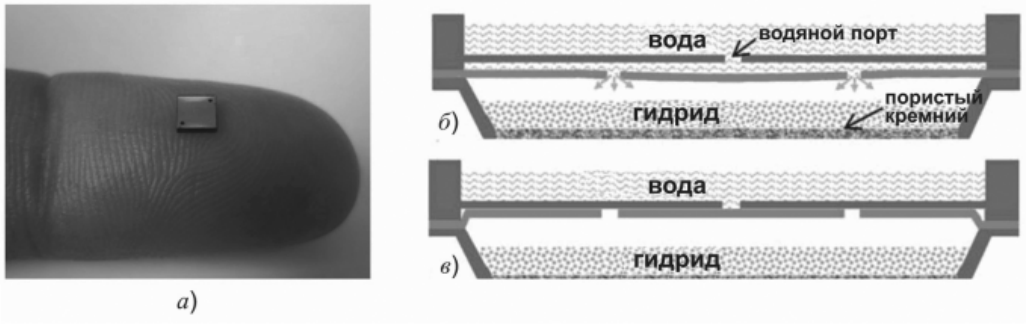


Рис. 10.114. Самый миниатюрный в мире ТЭ (3 мм) (*а*) и схема его работы: молекула воды, проходя через мембрану, взаимодействует с гидридом (*б*); полученный водород перекрывает поры в мембране (*в*)

Созданы также миниатюрные ТЭ не на воде, а на метаноле для получения водорода. Их удельная мощность доходит до 0,13 мВт/мм^2. Главными достоинствами нового устройства являются высочайшая эффективность «сжигания» топлива и удельная мощность, величина которой составляет 385 Вт/л. В данном случае метанол используется в качестве топлива и анода, тогда как кислород выполняет роль окислителя и катода. Метанол и газ пропускаются через топливную ячейку благодаря наличию микроскопических каналов, обе составляющие реагируют в присутствии электролита и вырабатывается электрический ток. Дополнительный пористый слой, введенный в микротопливную ячейку, приводит к повышению эффективности с 20 до 75% при комнатной температуре. Одной из причин, по которым ученым удалось существенно повысить эффективность ТЭ, является использование очень небольшого количества топлива – 1,38 мкл/ мин, или 550 нл/мин в зависимости от конструкции. В этом случае нет необходимости в использовании таких элементов, как помповый насос. Однако, как показали исследования, снижение количества используемого топлива требует поддержания постоянной концентрации топлива, проходящей через топливную ячейку в единицу времени – только в этом случае достигается максимальная эффективность устройства. Но самое главное, что удалось создать действительно компактный ТЭ, толщина которого составляет 0,17 см, объем – всего 0,03 см^3, а вес не превышает 110 г.

Таким образом, важнейшими отличительными особенностями топливных элементов микро-DMFC являются высокая эффективность во время работы при комнатной температуре, возможность изготовления топливной ячейки с использованием стандартных технологий производства микросхем (например, CMOS),

возможность отказа от относительно сложных помповых насосов, применение эффективной протонообменной кремниевой мембраны и диффузионного слоя. К тому же крайне миниатюрные размеры ячейки позволяют использовать топливные элементы для питания МЭМС- и НЭМС-устройств.

Японская корпорация Sony также продемонстрировала гибридный ТЭ небольших размеров 50×30 мм (рис. 10.115). В устройстве совмещены компактный ионно-литиевый аккумулятор, управляющая микросхема и ТЭ DMFC-типа (Direct Metanol Fuel Cell). В элементах DMFC-типа топливом служит водный раствор метанола, разделенный мембраной-катализатором с кислородом. Одна сторона этой мембраны играет роль катода, а другая – анода. Вступая в реакцию с анодным слоем, метанол ионизируется, его электроны при этом создают ток, а положительно заряженные ионы, взаимодействуя с кислородом, образуют воду.

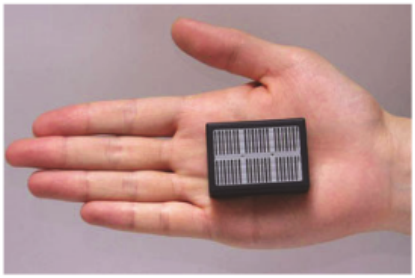


Рис. 10.115. Гибридный топливный элемент корпорации Sony

Применена активная топливная система, в которой подача метанола регулируется миниатюрным насосом. Выходная мощность может достигать 3 Вт, что достаточно для питания портативных устройств в режиме максимальных нагрузок. При этом резервуара с 10 мл метанола, как утверждается, будет достаточно для просмотра на экране мобильного телефона телевизионных передач в течение четырнадцати часов. В перспективе источники питания нового типа могут найти применение в карманных медиаплеерах, сотовых телефонах, мобильных Интернет-устройствах и прочих гаджетах.

Последние работы по ТЭ касаются использования графена для улучшения их прочности и снижения стоимости. Напомним, как работает водородная топливная ячейка. Цикл работы состоит из химического разложения газов кислорода и водорода для создания электрического тока, в процессе чего выделяется тепло и вода. Центром ячейки является химический катализатор (часто используется Pt), который наносят на поддерживающую подложку из сажи. Хорошая поддерживающая подложка равномерно распределяет Pt по своей поверхности, что максимально увеличивает площадь поверхности взаимодействия катализатора с участвующими в реакции газами. Кроме того, подложка должна обладать хорошими

электропроводящими свойствами. Проблема при использовании сажи состоит в том, что атомы Pt имеют тенденцию собираться на ней «комками», кроме того, вода со временем уничтожает углерод подложки. Есть и другой способ изготовления топливных ячеек, заменяющий сажу на оксиды металлов, при котором они более стабильны и катализатор на них ложится ровнее. Недостатком такого метода является низкая проводимость и трудности при получении необходимого оксида. ТЭ с графеном использует в качестве подложки комбинацию графена и оксида индия-олова (ITO), что дает возможность удерживать наночастицы Pt на графеновой подложке (рис.10.116).

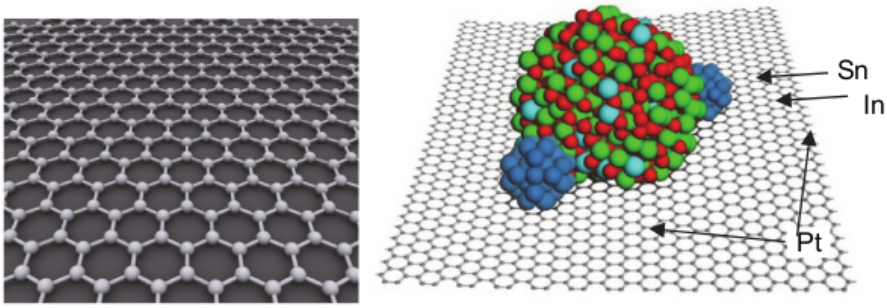


Рис. 10.116. Графен (*а*) и наночастица оксида индия-олова, удерживающая наночастицы платины на графеновой подложке (*б*)

В данный момент исследователи проводят испытания экспериментальных ячеек на предмет того, как они проявят себя в условиях реальной эксплуатации, включая тестирование долговечности, надежности и эффективности. Можно надеяться, что со временем это приведет к появлению недорогих топливных ячеек, пригодных к серийному производству.

ГЛАВА 11. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АТОМНОЙ И ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

11.1. Основы атомной энергетики

Устройство, в котором осуществляется и поддерживается управляемая цепная реакция деления урана или плутония с выделением энергии и осуществляется отвод тепла, называется ядерным реактором [345, 353].

Ядерный реактор – это источник энергии и нейтронов. Реакторы подразделяются на исследовательские и энергетические. Исследовательский реактор – это прежде всего генератор нейтронов. Энергетический реактор является частью энергетического комплекса. Энергия, вырабатываемая энергетическим реактором, преобразуется далее в электрическую, которая и является конечным продуктом комплекса. В современной крупномасштабной ядерной энергетике присутствуют реакторы различной функциональности: производство энергии, расширенное воспроизводство топлива, производство изотопов и выжигание актинидов, при этом в решение основной задачи производства энергии вовлечены реакторы всех функциональных направлений.

В реакторе происходит деление ядер U и образуются нейтроны с E_n от 0 до 13 МэВ, интенсивность источника 10^{19} нейтронов/с·см^2. Процесс деления идет под действием нейтронов, беспрепятственно проникающих в ядра из-за отсутствия кулоновского потенциального барьера. Превращающаяся в тепло энергия на один акт деления (200 МэВ) в перерасчёте на 1 г прореагировавшего ^{235}U даёт: $5\cdot10^{23}$ МэВ = $1{,}94\cdot10^{10}$ кал = $8{,}1\cdot10^{10}$Дж = 22,5 МВт·ч ≈ 1 МВт·сут. Имеют место два основных канала реакции – 1 и 2 (рис. 11.1). Ядра $^{235}_{92}$U делятся при взаимодействии с нейтронами любых энергий, в том числе тепловыми нейтронами с кинетической энергией, близкой к нулю (беспороговое деление). Ядра $^{238}_{92}$U делятся только под действием быстрых нейтронов с кинетической энергией $E_n > 1$ МэВ (пороговое деление).

Под действием тепловых нейтронов делятся ядра $^{233}_{92}$U, $^{235}_{92}$U и $^{239}_{94}$Pu (четно-нечетные ^{235}U-нуклиды – делящиеся нуклиды). Вещества, в состав которых входят делящиеся нуклиды, называют ядерным топливом. Нуклиды $^{233}_{92}$U и $^{239}_{94}$Pu не встречаются в природе, их получают искусственным путем в цепочке превращений при поглощении нейтронов изотопами тория $^{232}_{90}$Th и $^{238}_{92}$U.

Распределение энергии деления по каналам представлено в табл. 11.1. Энергия осколков деления, мгновенных гамма-квантов и нейтронов превращается в тепло практически мгновенно. Энергия β^--распада, составляющая ~ 7% всей энергии деления, выделяется постепенно в течение длительного времени, так как β^--распады происходят позже момента деления ядра. Это запаздывание приводит

к так называемому остаточному энерговыделению в остановленном ядерном реакторе, которое (в случае его работы на большой мощности) после остановки настолько велико, что необходимо принимать меры для охлаждения реактора. Причём в начале остаточное энерговыделение уменьшается быстро: треть – за 1 минуту, 60% – за 1 час, ~ 75% – за 1 сутки. Затем энергия выделяется всё медленнее, вследствие чего отработавшее в реакторе ядерное топливо обладает настолько большой радиоактивностью и, соответственно, остаточным энерговыделением, что требует длительной (несколько лет) выдержки в специальных бассейнах с охлаждением.

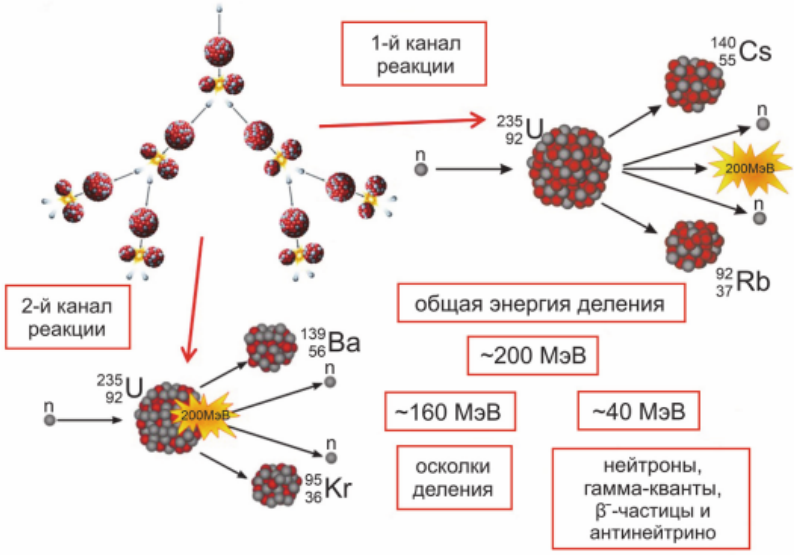


Рис. 11.1. Схема деления ядер урана

Таблица 11.1

Распределение энергии деления, МэВ

Ядро	Кинетическая энергия осколков	Энергия мгновенных γ-квантов	Энергия запаздывающих γ-квантов	Энергия нейтронов	Энергия β-частиц	Энергия антинейтрино	Суммарная энергия
^{233}U	160,5	7,0	7,0	5,0	9,0	10	198,5
^{235}U	166,0	7,2	7,2	4,9	9,0	10	204,1
^{239}Pu	171,5	7,0	7,0	5,8	9,0	10	210,3

В зависимости от вида делящихся и воспроизводящих нуклидов ядерное топливо можно разделить:

– на топливо на основе урана природного изотопного состава – используется редко, так как не позволяет достигать больших глубин выгорания;

– топливо на обогащенном уране – основной вид ядерного топлива, уровень обогащения для реакторов на тепловых нейтронах составляет 1,8–4,2 мас.%, а для реакторов на быстрых нейтронах –15–30 мас.%;

– уран-плутониевое топливо (делящимся изотопом является ^{239}Pu, его содержание составляет 15–30 мас.%) – основное топливо для реакторов на быстрых нейтронах, поскольку в таком случае происходит расширенное воспроизводство ядерного топлива; в настоящее время с целью сжигания запасов оружейного плутония оно используется в тепловых реакторах, поскольку содержание ^{239}Pu составляет до 5 мас.% и расширенного воспроизводства не происходит;

– уран-ториевое топливо (делящийся нуклид ^{233}U или ^{235}U для наработки ^{233}U в начале топливного цикла., воспроизводящий нуклид ^{232}Th) – в связи с жестким γ-излучением продуктов распада ^{232}U используется редко.

По химическому составу ядерное топливо может быть металлическим (включая сплавы), оксидным, карбидным, нитридным, силицидным и др.; по агрегатному состоянию – твердым, жидким, газообразным, дисперсным и микротвэльным. Ядерное горючее для гетерогенных атомных реакторов изготавливается в виде порошка, сфер или таблеток.

11.1.1. Ядерный топливный цикл: уран

Атомные электрические станции (АЭС) – только часть так называемого ядерного топливного цикла. Ядерный топливный цикл – это вся последовательность повторяющихся производственных процессов от добычи топлива до удаления радиоактивных отходов, в том числе:

– добыча урановой руды;

– концентрирование урана из руды;

– конверсия (превращение) уранового концентрата в форму гексафторида UF_6;

– изотопное обогащение UF_6 изотопом ^{235}U;

– конверсия фторида в оксид UO_2, изготовление сырых топливных таблеток и их спекание, изготовление твэлов и тепловыделяющих сборок (ТВС);

– работа ТВС в активной зоне реактора, деление ^{235}U нейтронами, получение энергии;

– временное хранение отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в бассейне выдержки; обращение с ОЯТ и возможный возврат их в цикл;

– безопасные перевозки на всех стадиях.

Существуют также проекты трансмутации, когда в результате нейтронного облучения отработавшего ядерного топлива в специальных реакторах долгоживущие высокоактивные радионуклиды переводятся в короткоживущие либо стабильные. Например, продукт деления ^{129}I, имеющий период полураспада $1{,}57 \cdot 10^7$ лет, поглотив нейтрон тепловой энергии, превращается в ^{130}I, который, в свою очередь, испытав β^--распад, через несколько суток превратится в стабильный изотоп ксенона. Таким же образом можно подобрать условия для каждого долгоживущего изотопа.

В промышленности по изготовлению ядерного топлива доминируют четыре компании: AREVA NP, Global Nuclear Fuel (GNF), ТК ТВЭЛ (ГК «Росатом», Россия) и Westinghause Electric (WE), причем GNF производит топливо только для BWR, ТК ТВЭЛ – только для ВВЭР (PWR).

А. Производство тепловыделяющих сборок (ТВС)

Обогащенный уран в форме UO_2 с помощью методов порошковой металлургии прессуют в таблетки диаметром ~ 1 см и толщиной 1–1,5 см. Затем колонку таблеток UO_2 помещают внутрь герметичной тонкостенной трубки (твэла), выполненной из Zr-сплава, содержащего небольшие количества олова, ниобия, железа, хрома и никеля. Точный состав используемого сплава зависит от изготовителя и является важным элементом качества тепловыделяющих сборок, которые должны быть стойкими к химической коррозии, высоким температурам, большим статическим нагрузкам, постоянной вибрации, жидким и механическим воздействиям и достаточно нейтронно-прозрачными. ТВС – продукты высоких технологий, изготовленные в соответствии с индивидуальными спецификациями энергетической компании, которые определяются физическими характеристиками, режимом эксплуатации реактора и стратегией управления топливом в активной зоне, а также национальными или региональными лицензионными требованиями.

Длина тепловыделяющего элемента составляет несколько метров (для современных реакторов ВВЭР – 3,5 м), в твэл помещается более 1,5 кг топлива. Для упрощения учета и перемещения ядерного топлива в реакторе несколько твэлов конструктивно объединяются в тепловыделяющую сборку, которая представляет собой четырёхгранный (PWR) или шестигранный (ВВЭР) пучок твэлов длиной 2,5–3,5 м (что примерно соответствует высоте активной зоны) и диаметром 30–40 см, изготовленный из нержавеющей стали или сплава циркония (для уменьшения поглощения нейтронов). Например, ТВС ВВЭР-440 состоит из пучка твэлов, головки, хвостовика и чехла. Твэлы в пучке расположены по треугольной решётке и объединены между собой дистанционирующими решётками «сотового» типа, закреплёнными на центральной трубе, и нижней опорной решёткой, закреплённой на хвостовике. Головка и хвостовик ТВС по шестигранной поверхности жестко соединены с чехлом, являющимся несущим элементом конструкции. Пучок состоит из 126 твэлов (рис. 11.2). ТВС в России производят «Машиностроительный

завод» (г. Электросталь, Московская область) и «Новосибирский завод химконцентратов» (г. Новосибирск). Цирконий для изготовления твэлов производят на «Чепецком механическом заводе» (г. Глазов, Удмуртская республика) – единственном в России и одном из трех крупнейших мировых производителей изделий из циркония и его сплавов. Внутри реактора ТВС помещены в специальную среду, которая служит теплоносителем: омывая (или обдувая, если это газ) сборки, она забирает тепло и переносит в парогенератор, где тепло превращается в кинетическую энергию пара.

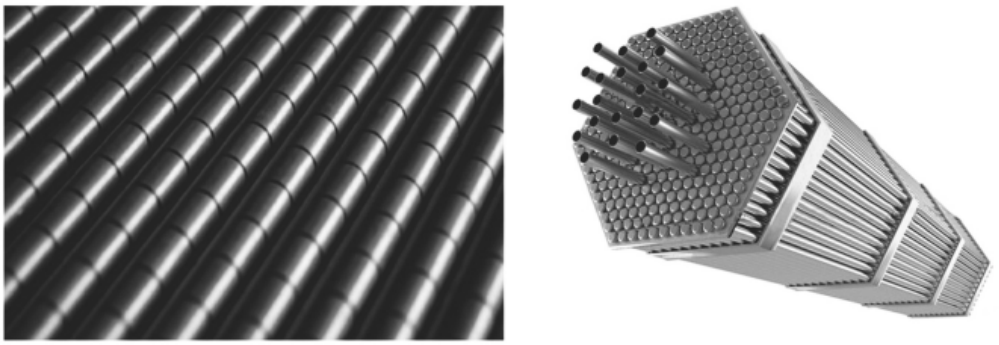
Б. Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ)

Топливо находится в реакторе несколько лет, для современных реакторов ВВЭР топливная кампания длится 3 года. В течение этого периода в топливе происходит ядерная реакция деления и выделяется тепло. Вода, циркулирующая через активную зону реактора (т.е. омывающая твэлы), нагревается до высокой температуры и контактирует в парогенераторе с водой второго контура, которая, в свою очередь, испаряется. Пар направляется на турбогенераторную установку и вращает ее – так происходит выработка электричества на АЭС. В ходе выгорания топлива в таблетках диоксида урана накапливается плутоний и продукты деления, многие из которых являются ценными. По истечении кампании отработавшее (облученное) ядерное топливо (ОЯТ) выгружают из реактора в бассейн выдержки, заполненный водой, где оно постепенно остывает в течение 3–5 лет. ОЯТ имеет высокую степень радиоактивности, и поэтому все операции с ним проводятся при помощи автоматизированных систем, без участия человека. В России на сегодняшний день работают 11 АЭС (35 энергоблоков), которые ежегодно вырабатывают ~ 225 млрд кВт·ч электроэнергии и производят всего около 850 т ОЯТ/год. Частичная переработка облученного топлива позволяет снизить объемы отходов.

В. Хранение отработавшего ядерного топлива

После доставки ОЯТ в конечный пункт назначения его снова помещают в хранилище – для дальнейшего снижения уровня радиоактивности и тепловыделения. Это необходимый этап работы с топливом перед его отправкой на переработку, поскольку меньший уровень радиоактивности означает более высокую безопасность переработки ОЯТ. Хранилище может представлять собой бассейн, заполненный водой и закрытый плитами, в котором располагается ОЯТ, а может быть и сухим, в котором охлаждение осуществляется при помощи естественной циркуляции воздуха (строительство первой очереди хранилища такого типа уже завершено на «Горно-химическом комбинате»). Все «мокрые» хранилища ОЯТ в России – это железобетонные конструкции, облицованные нержавеющей сталью. Топливо в них хранится на дне бассейна или подвешено на металлическом перекрытии. Сухое хранение отработавшего ядерного топлива – альтернатива «мокрой» технологии, но не исключает предварительную выдержку топлива в воде для уменьшения уровня радиоактивности и снижения тепловыделения. При сухом

хранении отсутствует охлаждающая вода, что исключает протечки радиоактивной воды, улучшаются условия хранения (поскольку вода является более агрессивной средой хранения по сравнению с воздухом и инертными газами), обеспечивается целостность твэлов. Хранилища ОЯТ располагаются на закрытых охраняемых территориях.



а) *б*)

Рис. 11.2. Ряды таблеток ядерного топлива (*а*) и тепловыделяющая сборка (шестигранный пучок твэлов) реактора (*б*)

Г. Регенерированный уран

Уран и плутоний выделяют из ОЯТ, поскольку уран возвращается в ядерный топливный цикл в виде свежего топлива. После переработки уран теряет основную часть своей радиоактивности, становится практически безопасным и, значит, можно повторить (уже с его участием) все вышеописанные операции. Это рационально, учитывая ограниченность запасов урана в России и на планете. По экспертным оценкам, разведанных руд урана хватит на 75–85 лет работы мировой атомной энергетики с учетом современных темпов ее роста. Современная ядерная энергетика использует в основном ^{235}U, если будут развиваться технологии использования ^{238}U, энерговооруженность возрастет примерно в 100 раз и топлива хватит почти на десять тысяч лет. Подобные исследования ведутся в мире давно, но только в России длительно и успешно эксплуатируется блоки, способные «сжигать» ^{238}U (блоки БН-600 и БН-800 на Белоярской АЭС). Плутоний также можно использовать в качестве топлива в виде смести оксида плутония с оксидом урана. Смешанные оксиды урана и плутония $(U, Pu)0_2$, получившие название МОХ-топлива (сокращение от *англ.* mixed-oxides, смешанные оксиды), представляют большую ценность для быстрых реакторов, где их применение в качестве топлива дает возможность получать коэффициент воспроизводства существенно больше единицы.

Д. Замыкание топливного цикла

Картина замыкания ядерного цикла представлена на рис. 11.3.

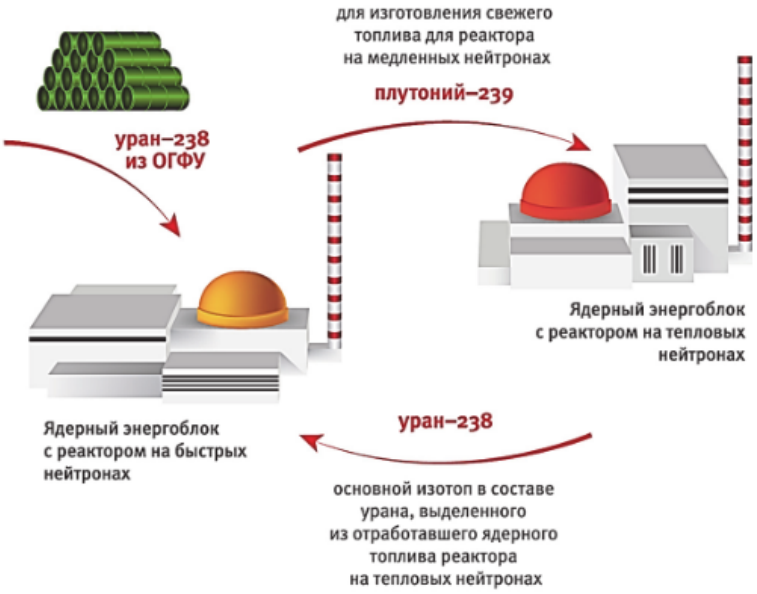


Рис. 11.3. Схема замкнутого ядерного топливного цикла

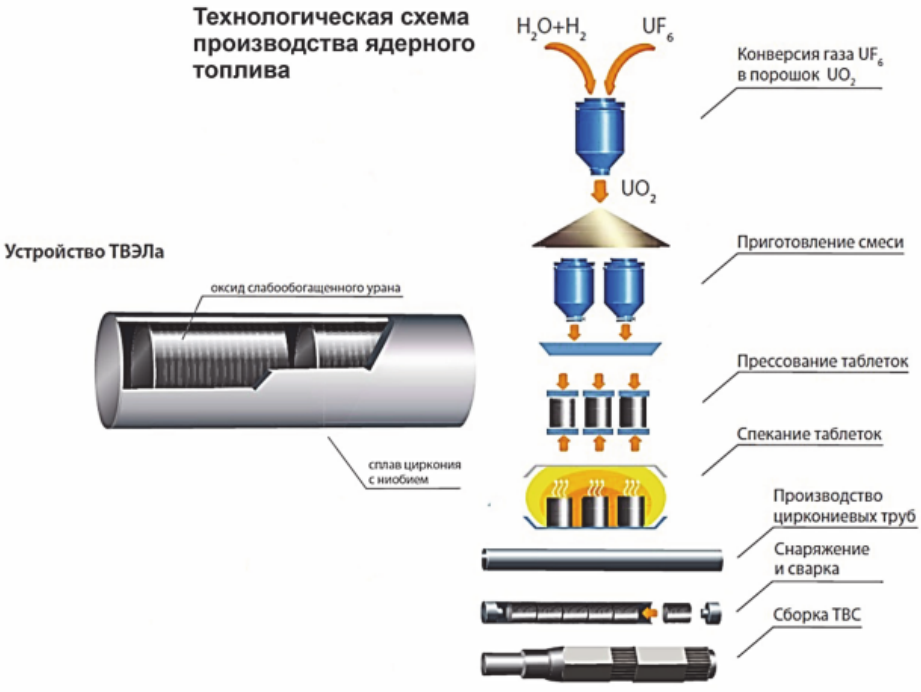


Рис. 11.4. Технологическая схема производства ядерного топлива

Е. Классификация ядерных реакторов

В ядерном реакторе осуществляется управляемая цепная ядерная реакция деления ядер тяжелых элементов под действием нейтронов, сопровождающаяся выделением энергии (рис. 11.5).

Реакторы можно классифицировать по:

– физическим признакам;

– схема-конструкционным признакам;

– видам замедлителя;

– видам теплоносителя;

– назначению.

По физическим признакам различают реакторы:

– на быстрых нейтронах со средней энергией $E < 100$ кэВ;

– на промежуточных нейтронах (1 эВ $< E <$ 10 кэВ);

– на тепловых нейтронах ($E = kT$)

Реакторы на быстрых нейтронах в отличие от реакторов на тепловых нейтронах не содержат замедлителя в активной зоне и спектр нейтронов близок энергии нейтронов деления (~ 10^5эВ). Реакторы на быстрых нейтронах намного более эффективно используют уран (~ в 60 раз).

Этот тип реакторов может работать на плутониевом топливе, произведенном на тепловых реакторах, и эксплуатироваться в замкнутом цикле с собственным заводом по переработке отработанного топлива. Они могут быть сконструированы так, чтобы производить больше делящихся изотопов (^{239}Pu, ^{241}Pu), чем используют реакторы-размножители (бридеры). Использование бридеров позволит обеспечить людей энергией на многие миллионы лет.

Однако быстрые реакторы дороже и в строительстве, и в эксплуатации. Их неоспоримое преимущество перед реакторами на тепловых нейтронах заключается в том, что они позволяют сжигать актиниды, которые составляют долгоживущую и высокоактивную часть ядерных отходов реакторов на медленных нейтронах. В быстрых реакторах нет замедлителей и, хотя сечения деления ^{235}U и ^{239}Pu для быстрых нейтронов меньше, они остаются реактивными в диапазоне МэВ. Таким образом, если обогатить топливо, то можно обеспечить цепную реакцию и на быстрых нейтронах.

В случае быстрых нейтронов для реализации цепной реакции необходимо больше делящихся изотопов. Обычно быстрые реакторы в качестве базового топлива используют ^{239}Pu. При делении ^{239}Pu выделяется на 25% больше нейтронов, чем у ^{235}U. Таким образом, при делении ^{239}Pu получается столько нейтронов (даже с учетом потерь), чтобы не только поддерживать цепную реакцию, но и преобразовывать ^{238}U в ^{239}Pu.

В реакторе на тепловых нейтронах отношение делящихся ядер к «новым» делящимся ядрам приблизительно 0,6. В быстрых реакторах это отношение может быть больше 1.

Таким образом, запустив быстрый реактор, заложив в него достаточное количество делящихся изотопов, в результате бридинга через некоторое время в него можно будет добавлять естественный и даже обедненный уран. Использование бридера позволяет снабжать топливом один или несколько реакторов на медленных нейтронах.

Меняя материал бланкета, быстрый реактор может и не быть бридером, например, если в нем заменить урановые бланкеты на стальные рефлекторы. В этом случае он применяется, чтобы сжигать оружейный плутоний и другие трансураны. У быстрых реакторов отрицательный температурный коэффициент – при увеличении температуры цепная реакция затухает и при потере теплоносителя реакция прекращается.

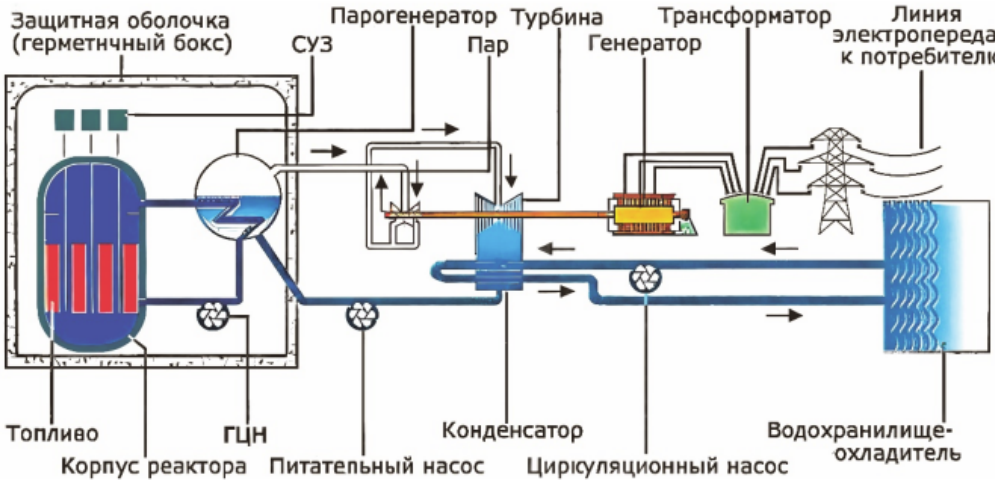


Рис. 11.5. Технологическая схема АЭС с реактором ВВЭР-440 или ВВЭР-1000

Достоинство реакторов на быстрых нейтронах в возможности получения высокого коэффициента воспроизводства, который в энергетических реакторах может достигать 1.8. Следовательно, только в случае применения реакторов на быстрых нейтронах можно использовать весь добываемый уран и торий, т.е. в сотни раз расширить топливную базу ядерной энергетики.

В настоящее время более 95% всех действующих энергетических реакторов в мире водоохлаждаемые, в качестве теплоносителя в них применяется очищенная

вода, вся ядерная энергетика России базируется на реакторах типа ВВЭР (водо-водяной корпусный ядерный энергетический реактор с водой под давлением) и РБМК (реактор большой мощности канальный кипящего типа) (рис. 11.6), ядерная энергетика США – на реакторах типов PWR (реактор с водой под давлением, *англ.* pressurized water reactor) и BWR (реактор с кипящей водой, *англ.* boiling water reactor).

В технологии ВВЭР используется двухконтурная ядерная паро-производящая корпусная установка с реактором на тепловых нейтронах, в котором теплоносителем и замедлителем является обычная вода под давлением. Конструкция включает в себя четыре петли охлаждения с парогенератором, главным циркуляционным насосом (ГЦН), компенсатор давления, сбросная и аварийная арматура на паропроводах, емкости системы аварийного охлаждения активной зоны (САОЗ) реактора.

Массу ^{235}U и ^{239}Pu можно также сделать надкритической.

В этом случае возникающие при делении нейтроны будут вызывать несколько вторичных делений. Поскольку нейтроны движутся со скоростями, превышающими 10^8 см/с, надкритическая сборка может полностью прореагировать (или разлететься) быстрее, чем за тысячную долю секунды.

Такое устройство называется ядерной бомбой. Ядерный заряд из плутония или урана переводят в надкритическое состояние обычно с помощью взрыва. Подкритическую массу окружают химической взрывчаткой.

При ее взрыве плутониевая или урановая масса подвергается мгновенному сжатию.

Поскольку плотность сферы при этом значительно возрастает, скорость поглощения нейтронов оказывается выше скорости потери нейтронов за счет их вылета наружу. В этом заключается условие надкритичности.

Система безопасности современных российских АЭС состоит из четырех барьеров на пути распространения ионизирующих излучений и радиоактивных веществ в окружающую среду (рис. 11.7).

Первый – это топливная матрица, предотвращающая выход продуктов деления под оболочку тепловыделяющего элемента.

Второй – сама оболочка твэла, не дающая продуктам деления попасть в теплоноситель главного циркуляционного контура.

Третий – главный циркуляционный контур, препятствующий выходу продуктов деления под защитную герметичную оболочку.

Наконец, четвертый – это система защитных герметичных оболочек (контайнмент), исключающая выход продуктов деления в окружающую среду. Контайнмент выдерживает внутреннее давление в 5 кг/см^2 и внешнее воздействие от ударной волны, создающей давление 30 кПа, и падающего самолета.

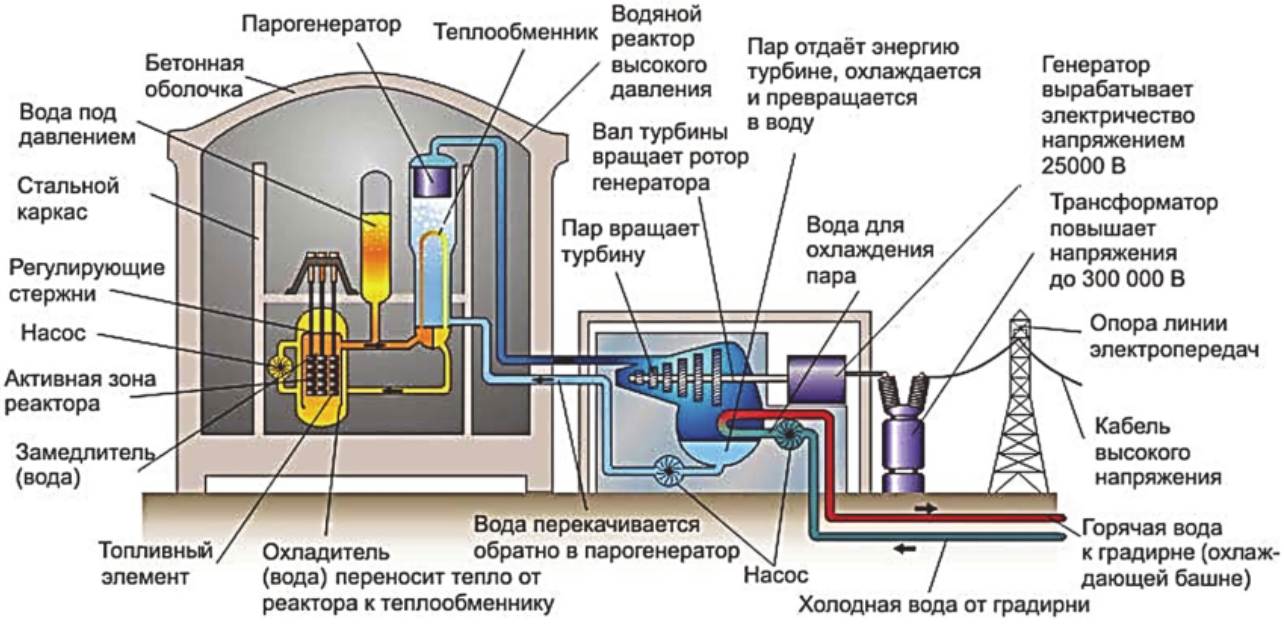


Рис. 11.6. Схема ядерного реактора

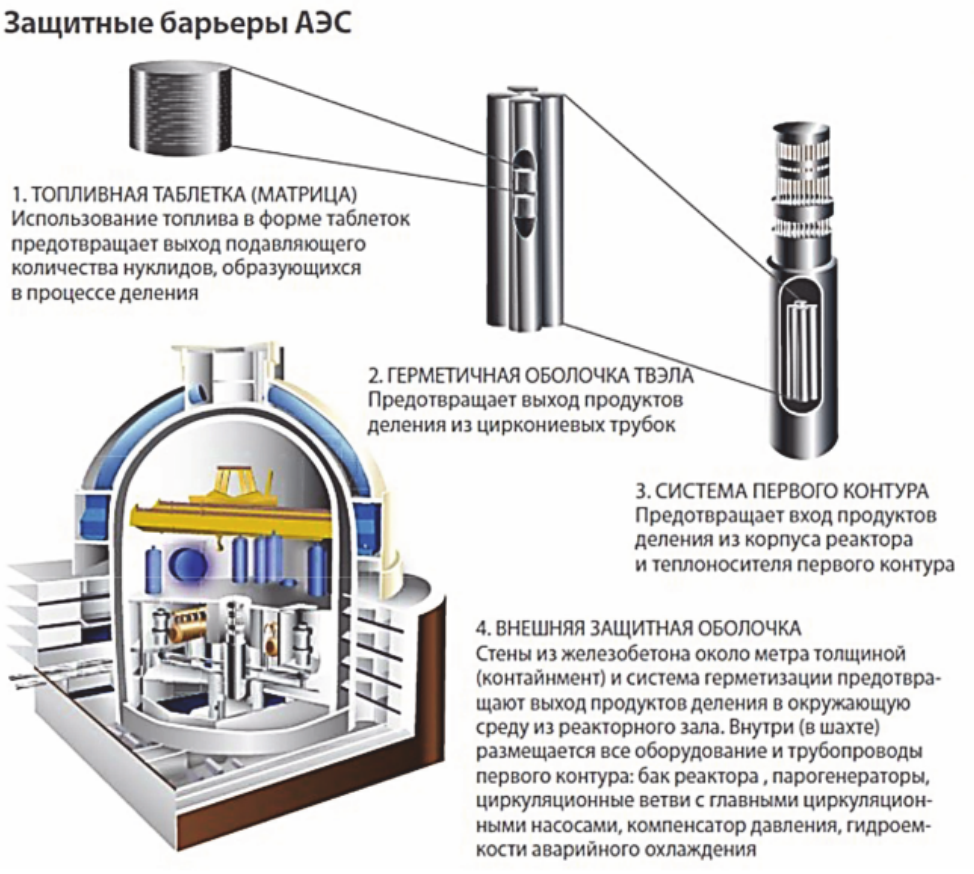


Рис. 11.7. Защитные барьеры АЭС

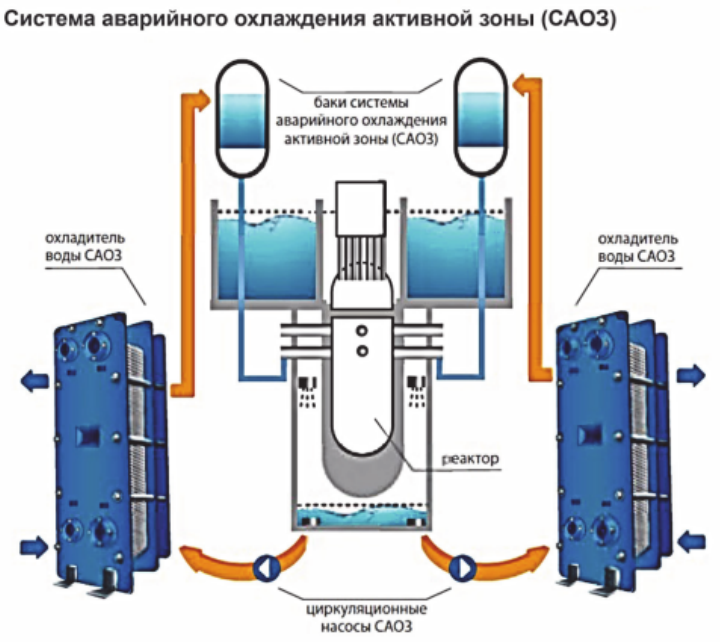


Рис. 11.7. Окончание

11.2. Базовые функциональные материалы для атомной энергетики

Материалы, обеспечивающие эффективную работу ядерных и теплоэнергетических установок, обладают широким спектром функциональных свойств, которые не должны ухудшаться в условиях разного рода внешних воздействий. Применительно к ядерной энергетике к числу таких воздействий относятся не только термические, механические, химические воздействия, а также их комбинации, но и радиационные воздействия. Ниже не будут рассматриваться материалы для поддержания самого энергетического цикла (уранового, ториевого) или других, их свойства подробно изложены в существующей литературе [347, 349, 350, 358, 383]. Основное внимание будет уделено именно конструкционным функциональным материалам и их особенностям.

Сложный баланс между экономикой и безопасностью реактора требует появления новых и передовых технологий ядерных систем и, что очень важно, передовых материалов, которые смогут преодолеть существующие недостатки и создать более экономичные ядерные системы с заложенными в них функциями безопасности. Эти достижения позволят достичь большей безопасности и улучшения экономики атомных реакторов за счет увеличения срока службы реактора с более высоким уровнем нейтронного облучения, а также за счет обеспечения более высоких рабочих температур и устойчивости к агрессивным коррозионным средам. Инновационные ядерные технологии, проектирование и разработка топливных материалов, которые могут одновременно принести пользу экономике реактора и безопасность, особенно относятся к разработке и созданию новых энергетических материалов.

11.2.1. Требования к материалам атомной энергетики

К основным физическим свойствам, определяющим возможность использования того или иного материала в ядерной технике, относятся сечение захвата нейтронов, а также теплофизические характеристики (коэффициент термического расширения, теплопроводность, теплоемкость, температуропроводность, температура плавления, плотность давления паров и наличие фазовых превращений). Особые требования предъявляются к радиационной стойкости материалов.

Сечение захвата нейтронов является очень важной характеристикой. В случае реактора на тепловых нейтронах конструкционные материалы должны иметь малое сечение захвата тепловых нейтронов, поскольку в противном случае может нарушиться баланс нейтронов в активной зоне. В системах управления и защиты реактора применяют материалы с большим сечением захвата нейтронов.

Теплофизические характеристики во многом определяют выбор материала для использования в реакторостроении, где необходимо добиваться низких значений теплоемкости, коэффициента термического расширения, плотности и высоких

значений температуры плавления, теплопроводности. Например, низкий коэффициент теплопроводности приводит к появлению больших перепадов температуры в объеме материала, что, в свою очередь, может создать термические напряжения, угрожающие целостности детали.

В процессе работы материалы, применяемые в активной зоне реактора, подвергаются интенсивному облучению высокими флюенсами нейтронов, что существенно изменяет их эксплуатационные характеристики. Следовательно, реакторные материалы должны обладать высокой радиационной стойкостью.

Механические свойства предопределяют поведение элементов конструкции ядерных энергетических установок – прочность, работоспособность, долговечность и надежность в условиях высоких температур и напряжений. В случае длительной эксплуатации при достаточно высоких температурах (выше 473 К – для Zr-сплавов, 473–573 К –для Al-сплавов, 723 К – для коррозионностойкой стали) и вследствие ползучести материал будет деформироваться при напряжениях, меньших предела текучести. При режимах эксплуатации материала, связанных с цикличностью механических нагрузок, работоспособность будет зависеть от циклической прочности, которая определяется пределом выносливости материала.

Высокая коррозионная стойкость реакторных материалов – необходимое требование, поскольку в процессе эксплуатации они соприкасаются с теплоносителем (водой, газами, жидкими металлами, солями металлов) и ядерным топливом, которые являются коррозионно-активными. Коррозионные процессы могут привести к разрушению материала, например, выделяющийся в процессе коррозии водород вызывает водородное охрупчивание и растрескивание детали. Интенсивное облучение, имеющее место в реакторе, приводит к возрастанию скорости коррозии и связанных с ней эффектов.

Важная характеристика реакторных материалов – совместимость. Материалы считаются совместимыми в конкретных условиях, если химическое взаимодействие между ними отсутствует или настолько мало, что не изменяет их состав, структуру и свойства. Подобрать совместимые материалы часто бывает трудно, например материал оболочки твэла. В водо-водяном энергетическом реакторе (ВВЭР, PWR, LWR) оболочка твэла снаружи контактирует с водой и паром, а изнутри – с ядерным топливом и продуктами его деления. Ядерное топливо, в свою очередь, должно иметь высокую радиационную стойкость, теплопроводность и температуру плавления, обеспечивать высокое тепловыделение и выгорание; в нем должны отсутствовать фазовые переходы в области рабочих температур.

В некоторых случаях реакторные материалы должны соответствовать требованиям газоплотности. Это связано с тем, что проникновение газообразных осколков деления через оболочки твэлов или стенки трубопроводов ухудшает радиационную обстановку и усложняет обслуживание оборудования АЭС. Наиболее жесткие требования предъявляются к материалам, используемым в активной зоне реактора. Требования к материалам оболочек твэлов:

– механическая прочность, способность противостоять термическим напряжениям и сохранять форму и размеры оболочки;

– коррозионная стойкость, сопротивление эрозии в потоке теплоносителя;

– совместимость с ядерным топливом; химический состав которого изменяется по мере выгорания;

– минимальное значение сечения захвата нейтронов;

– высокие теплотехнические характеристики;

– высокая радиационная стойкость;

– хорошие технологические характеристики.

Корпус реактора должен обладать высокой надежностью для обеспечения его безопасной работы в течение заданного срока. В связи с этим основное требование – прочность при достаточном уровне пластичности. Для уменьшения величины термических напряжений материал корпуса должен характеризоваться хорошей теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения; стойкостью к коррозии всех видов. Серьёзной проблемой является радиационное охрупчивание; поэтому материалу корпуса реактора необходимо иметь высокую радиационную стойкость, хорошие технологические свойства.

Основным требованием к материалу замедлителя и отражателя нейтронов является чистота (особенно для элементов с высоким сечением захвата нейтронов). Для графитовых замедлителей также важны чистота и плотность графита; радиационная стойкость и стойкость к окислению.

Среди требований, предъявляемых к поглощающим материалам системы управления и защиты, можно выделить следующие:

– большое сечение захвата нейтронов;

– высокая радиационная стойкость;

– хорошая коррозионная стойкость;

– хорошие жаропрочность и жаростойкость;

– высокие прочностные характеристики.

У теплоносителя должны быть малое сечение захвата нейтронов, высокие теплофизические характеристики, хорошая совместимость с материалом твэлов и конструкцией, приемлемая химическая активность.

К материалам, работающим вне активной зоны реактора, также предъявляются определенные требования – хорошие прочностные характеристики, способность противостоять крупному разрушению, высокая стойкость к коррозии, эрозии и малоцикловой усталости.

11.2.2. Новые перспективные материалы для атомной энергетики

Обсудим три современные области материаловедческих исследований:

– аварийно-устойчивое топливо (АУТ, *англ.* accident-tolerant fuels, ATF);

– упрочненные дисперсией оксидов стали (ДУО-стали, *англ.* oxidation dispersion strengthened, ODS);

– высокоэнтропийные сплавы (ВЭС, *англ.* high entropy alloys, HEA), которые рассматриваются как перспективные материалы для решения проблем радиационного распухания и коррозии.

Крупномасштабная ядерная энергетика с нулевым уровнем выбросов углекислого газа играет все более важную роль в энергоснабжении современной промышленности. Ключевыми вопросами устойчивого развития атомной энергетики являются безопасность и экономичность, между которыми существует сложный баланс. Появление новых и передовых ядерных систем, особенно прогрессирующее развитие инновационных материалов, может преодолеть текущие недостатки и создать более экономичные ядерные системы с заложенными в них функциями безопасности. Важнейшим аспектом разработки технологий ядерных реакторов является понимание поведения материалов в условиях сильного радиационного облучения, поэтому развитие ядерных материалов, которые могут выдерживать более высокие уровни интенсивного облучения в будущих усовершенствованных реакторах, рассматривается как главная миссия мировой атомной промышленности. Кроме того, устойчивые к облучению материалы должны обладать высокой совместимостью с очень агрессивными коррозионными средами и быть достаточно прочными даже при высоких температурах и длительных сроках эксплуатации реакторов.

Авария на АЭС «Фукусима» (2011 г.) повлияла на проектирование и определила новые тренды развития легководных ядерных реакторов (LWR) третьего поколения, одним из важных направлений стала концепция аварийно-устойчивого топлива (АУТ) как ответ на решение проблем высокотемпературной паровой коррозии для стандартных материалов оболочки топлива легководных реакторов – сплавов циркония и алюминия (циркалоев, англ. Zircaloys) в условиях тяжелых аварий.

Для концепций реакторов четвертого поколения также необходимы высокопроизводительные материалы, способные долго и устойчиво работать в суровых условиях. Например, ведутся разработки новых коррозионностойких материалов, сочетающих высокую температурную прочность и стойкость к облучению, для сверхкритических водяных реакторов, быстрых реакторов с жидкометаллическим теплоносителем, реакторов на расплавах солей и т.д. Концепция конструкции реактора на бегущей волне (*англ.* traveling-wave reactor, TWR) – ядерного реактора на быстрых нейтронах, работающего на ^{238}U за счёт наработки из него ^{239}Pu – также поставила сложнейшую проблему создания новых перспективных материалов. Все инженеры-конструкторы реакторов понимают, что решение таких проблем материалов, как коррозия, сегрегация, вызванная облучением, охрупчивание, распухание и т.д., в итоге может привести к революционным техническим решениям концепции реакторов пятого поколения, а также к повышению безопасности и продлению срока эксплуатации существующих и будущих реакторных систем.

С этой целью ниже рассмотрено текущее состояние развития и перспективы ядерных материалов, в том числе:

а) материалы АУТ (включая материалы сердечника и оболочки топлива), которые рассматриваются как перспективные для широко распространённых легководных реакторов;

б) упрочненные дисперсией оксидов стали (ДУО-стали), которые рассматриваются как возможные материалы оболочки и конструкционные материалы для быстрых реакторов, а также и систем ядерного синтеза;

в) высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – один из классов перспективных материалов, способных решить проблемы радиационного распухания и коррозии.

11.2.2.1. Материалы оболочки АУТ

В 2011 г. масштабная авария ядерного реактора на АЭС «Фукусима», сопровождавшаяся взрывом большого количества газообразного водорода в результате реакции между топливными оболочками из Zr-сплава и паром, заставила исследователей по всему миру серьезно пересмотреть вопрос безопасности ядерного топлива и внутренних систем активной зоны реактора. В результате была запущена международная программа по разработке топлива повышенной устойчивости к авариям для повышения надежности ядерных реакторов, АУТ должно иметь усовершенствованные характеристики и работать в активной зоне ядерного реактора в случае потери активного охлаждения в течение значительно более длительного периода времени, чем современное топливо (в зависимости от системы LWR и сценария аварии). Хотя многие из предложенных вариантов АУТ были известны раньше (многие идеи были предложены и оценены еще в 1960–1980-е гг.), новый взгляд на использование инноваций в области ядерного топлива и материалов для фундаментальных изменений в ядерных системах, особенно для решения давно обсуждаемых вопросов безопасности, вызвал новый интерес и значительный рост научных исследований и опытно-конструкторских разработок.

Чтобы смягчить или уменьшить последствия повреждения топлива при повышенных температурах при воздействии пара, необходимо решить следующие проблемы:

– улучшить кинетику реакции оболочки с паром. Проблема – быстрое окисление оболочки и связанная с этим экзотермическая реакция, которая еще больше увеличивает температуру оболочки во время фазы окисления;

– замедлить скорость выделения водорода. Проблема – выделение свободного водорода при быстром окислении оболочки и проникновение водорода в неокисленную часть оболочки, что приводит к увеличению охрупчивания оболочки;

– улучшить тепломеханические свойства оболочки. Проблемы – повреждение и/или плавление, термошоковое сопротивление при аварийном охлаждении активной зоны и распухание оболочки;

– улучшить термомеханические свойства топлива. Проблемы – расплавление топлива и его перемещение, а также дисперсия топлива в теплоноситель, химические и механические взаимодействия топлива с оболочкой и аккумулирование теплоты перед началом инцидента;

– уменьшить выход продуктов деления. Основная проблема при повреждении оболочки – удержание газообразных и твердых/жидких продуктов деления в пределах корпуса реактора, чтобы минимизировать их выход в окружающую среду.

АУТ будет оцениваться по ряду характеристик: изготовление/ технологичность (включая лицензирование); поведение: при нормальной эксплуатации и ожидаемых эксплуатационных инцидентах (*англ.* anticipated operational occurrences, АОО), постулируемых проектных авариях, серьезных авариях (вне базового проекта); хранение/транспортировка/удаление ОЯТ, включая возможность его переработки. Цель разработки АУТ – создать новые топливные составы и новые материалы оболочки топлива, приоритет – минимизация выделения водорода (или других горючих газов).

АУТ в основном фокусируются на четырех ключевых показателях, которые, по-видимому, будут соответствовать требованиям к топливу с большей глубиной выгорания при длительной эксплуатации или даже в условиях аварии. Далее будут рассмотрены некоторые предлагаемые материалы оболочек твэлов, такие как композит SiC/$SiC_в$, сплав FeCrAl, Mo и его сплавы, а также циркониевые сплавы с покрытием.

А. Замещающие материалы оболочек твэлов

В настоящее время исследуют различные концепции оболочки ядерного топлива: циркалоевая оболочка с покрытиями, стойкими к коррозии (потенциально они только замедлят реакции высокотемпературной паровой коррозии, но полностью не предотвратят их); гибридная оболочка на основе керамики/металла; полная замена циркалоя другими материалами (усовершенствованными сплавами циркония; усовершенствованными стальными сплавами, например FeCrAl; жаропрочными металлами, например Mo, сплавами Mo или керамикой). Концепция использования карбида кремния в качестве материала оболочки предусматривает разработку нескольких вариантов: полностью керамическая композитная оболочка (SiC/SiC), которая может включать волокно SiC в керамическом композите матрицы (*англ.* ceramic matrix composite, CMC), слои монолитного SiC (SiC CMC) и металлическая гибридная оболочка – слои CMC и металлических компонентов. Композитная оболочка SiC увеличивает максимально допустимые температуры оболочки с 2128 до 3000 К и повышает коррозионную стойкость в нормальных условиях эксплуатации. Использование SiC в качестве оболочки твэла для топлива UO_2 улучшит теплопроводность топлива, сохранив некоторые критические характеристики UO_2, такие как высокая температура плавления. Добавление SiC в

оболочку топлива может значительно повысить его теплопроводность. Благодаря более высокой теплопроводности обогащение топлива в твэлах с оболочкой SiC может быть снижено. В то же время увеличивается выгорание, что может значительно способствовать экономии топлива. Все предлагаемые концепции оболочек характеризуются полным или частичным устранением экзотермической реакции их окисления, чтобы снизить температуру оболочки и иметь дополнительное время при серьезных авариях.

Б. Соображения по экономике нейтронов и изготовлению топлива

Важно, чтобы замещающие материалы оболочки были сопоставимы с характеристиками действующих оболочек из Zr-сплавов по нейтронному поглощению. Сплавы циркония обладают малым сечением захвата нейтронов и высокой прочностью. Однако при температурах выше 800 °C, которая может возникнуть в аварийных ситуациях, цирконий интенсивно реагирует с парами воды ($Zr+2H_2O \rightarrow ZrO_2+2H_2$ с выделением большого количества теплоты 6530кДж/кг), что приводит к образованию водорода и накоплению взрывоопасного газа, потере прочности оболочек твэлов и уменьшению их толщины.

Карбид кремния имеет на 25% меньшее значение сечения захвата тепловых нейтронов, чем Zr-сплавы. SiC не взаимодействует с парами воды при повышенных температурах, почти не окисляется (низкие скорости окисления до 1700°C), степень коррозии SiC ниже, чем сплавов циркония, сохраняет прочность до 1500°C, что обеспечивает минимальные повреждения в условиях аварии с потерей теплоносителя (*англ.* loss-of-coolant accident, LOCA) и переходных процессов и позволяет увеличить плотность энерговыделения и мощность реактора. Особенности использования SiC-оболочки, стимулирующие дальнейшую разработку и применение в легководных реакторах:

– устойчивость в инцидентах: поскольку SiC-оболочка сохраняет прочность при высокой температуре и не распухает в условиях проектных и запроектных аварий, она не может быть причиной блокировки потока при охлаждении перегретой активной зоны. SiC-оболочка не вступает в экзотермическую реакцию с паром, и, соответственно, в условиях проектных и запроектных аварий не произойдет выделения водорода;

– сопротивление фреттингу и повреждениям, вызванным дебрис-частицами.

SiC является одним из самых твердых материалов, и его использование могло бы привести к сокращению в современных LWR эксплуатационных повреждений и пружин решеток, а также повреждений, вызванных дебрис-частицами на входе в активную зону;

– высокий потенциал повышения выгорания топлива и увеличения продолжительности его облучения. SiC-оболочка не окисляется и не охрупчивается с увеличением продолжительности облучения;

– высокие энерговыделение и плотность энергии. Из-за высоких температурных свойств (до 1500°C) SiC-оболочка может сохранять работоспособность при инциденте до кризиса пузырькового кипения (*англ.* departure from nucleate doiling, DNB) (что невозможно для оболочки из циркалоя) и, таким образом, разрешит более высокие линейное энерговыделение и удельную плотность энергии.

Главным препятствием к использованию карбида кремния в качестве материала твэлов является сложность изготовления из него тонкостенных трубок с требуемыми параметрами механической прочности и герметичности.

Нейтронное сечение Mo в 10 раз больше, чем у Zr. Это влечет за собой ограничение толщины трубок с Mo-оболочкой до 0,2 мм для компенсации потери реактивности активной зоны; в таком случае появляются проблемы изготовления и прочности. Кроме того, для новых материалов оболочек усложняется обработка и производство трубок. Для использования в качестве металлического композита полноразмерные трубки из FeCrAl легче производить, чем трубки из SiC и Mo. Для SiC вызывает трудность сварка или соединение трубок, хотя некоторые исследователи провели пилотные исследования в попытке решить эту проблему. Существуют также серьезные проблемы с ядерным материалом SiC при соединении: плохая радиационная устойчивость основных заглушек и отсутствие убедительных спецификаций испытаний. Несмотря на сложность реализации традиционных металлургических методов, существуют успешные примеры синтеза Mo с достаточной механической прочностью и пластичностью по технологии химического осаждения из паровой фазы в пседоожиженном слое (*англ.* fluidized bed chemical vapor deposition, FBCVD).

Применение сталей в оболочках могло бы улучшить их характеристики, особенно в условиях LOCA. В частности, выход теплоты в реакции пара со сталью в 20 раз ниже, чем в реакции пара с цирконием, что значительно снижает скорость повышения температуры оболочки во время аварии с потерей теплоносителя. Однако температура плавления нержавеющей стали на 400°C ниже, чем для циркалоя (соответственно 1450°C и 1850°C). Отмечено, что коэффициенты реактивности при использовании оболочек из циркалоя и стали подобны при одной и той же геометрии ТВС. Диффузия трития через оболочку из нержавеющей стали больше, чем через оболочку из циркалоя, что приводит к более высокому содержанию трития в теплоносителе. Высокое нейтронное поглощение стали увеличивает требования к обогащению урана. По оценкам, при использовании в PWR стандартной UO_2-ТВС 17×17 с оболочкой из усовершенствованной стали без никеля (Fe-Cr-Al) обогащение урана должно быть увеличено примерно на 1 мас.% по сравнению с системой UO_2-циркалой для поддержания одинаковой длительности цикла. С применением нержавеющей стали, содержащей ~ 20% никеля (310 SS), обогащение урана должно возрасти больше (на ~ 1,5 мас.%). Чтобы компенсировать возросшее нейтронное поглощение, вызванное сталью, необходимо минимизировать

толщину оболочки и увеличить диаметр топливной таблетки. Полная оценка оптимизированной толщины стальной оболочки должна будет учесть коррозию, фреттинг решетка-твэл и другие проблемы надежности оболочки [352].

Для использования в качестве оболочки рассматриваются стали различного состава (табл. 11.2), в том числе жаростойкие стали Fe-Cr-Al с содержанием Al до 2–10%. Преимущества: высокая коррозионная стойкость в аварийных ситуациях и освоенная промышленная технология изготовления труб. Недостатки: захват нейтронов, а также коррозионное растрескивание под напряжением (аустенитных сталей) и радиационное охрупчивание.

Таблица 11.2

Составы некоторых исследуемых материалов оболочки

Материал оболочки	Плотность, г/см^3	Состав	Достоинства
Циркалой	6,56	98,26Zr, 1,49Sn, 0,15Fe, 0,1Cr	Используется в современных LWR
Сталь 304 SS	7,9	71,35Fe, 18,9Cr, 8,35Ni, 0,7Mn, 0,42Si, 0,27Mo	Прочность при высокой температуре
Сталь 310 SS	8,03	52,55Fe, 25,22Cr, 19,51Ni, 1,9Mn, 0,7Si, 0,12Mo	Низкая скорость окисления, прочность при высокой температуре
Fe-Cr-Al	7,1	75Fe, 20Cr, 5 Al	Низкая скорость окисления
SiC	2,58	70,08Si, 29,92C	Низкая скорость окисления

11.2.2.2. Термические и механические свойства

Теплопроводность оболочек твэлов чрезвычайно важный параметр, поскольку с ним связаны давление внутри оболочечных труб и температура таблеток. Теплопроводность Mo может достигать 118 Вт/(м·К) при 783 К, что намного выше, чем у Zr-сплавов. Теплопроводность сплавов Fe-Cr-Al аналогична теплопроводности Zr-сплавов, тогда как теплопроводность SiC определяется методом получения и сильно зависит от температуры и облучения (рис. 11.8) [370]. Теплопроводность SiC (полученного разными методами: термическое восстановление, спекание, прямое превращение, газофазная реакция (CVD) и пиролиз полимеров) была исследована в широком диапазоне температур. На отрезке ниже 200К теплопроводность β-SiC быстро возрастает с повышением температуры из-за большого вклада удельной теплоемкости, после достижения максимума при ~ 200К теплопроводность SiC резко снижается с ростом температуры в основном из-за фонон-фононного рассеяния. Однако температурная зависимость фононного рассеяния при наличии дефектов изучена недостаточно и может быть существенной.

Величина теплопроводности CVD SiC зависит от размера зерен (рис. 11.18, знаки □ для карбида кремния с размерами зерен от 6,8 до 17,2 мкм). При повышении температуры до 300 К теплопроводность SiC монотонно возрастает с увеличением размера зерен. Температура не должна влиять на рассеяние на границах зерен, и при росте температуры рассеяние на фононах преобладает над любым рассеянием на границах зерен.

Таким образом, разница в размере зерен становится менее существенной с повышением температуры. Теплопроводность SiC также зависит от природы границ зерен. Хорошо известно , что примеси и/или микропоры располагаются в основном на границах зерен. Наличие этих дефектов на границах зерен, а также самих границ зерен приводит к значительному снижению теплопроводности. В дополнение к влиянию границ зерен и дефектов на рассеяние фононов присутствие «вторичных фаз» на границах зерен в нестехиометрических материалах также снижает теплопроводность.

Например, HP SiC (полученный горячим прессованием) обладает намного более низкой теплопроводностью по сравнению с другими формами SiC, поскольку теплопроводность этой вторичной фазы, которая образуется из спекающих добавок, существенно ниже, чем у SiC. Более того, снижение теплопроводности HP SiC зависит от содержания вторичной YAG-фазы (оксиды алюмоиттриевого граната YAG, образующиеся в процессе жидкофазного спекания). Аналогично теплопроводность спеченного α-SiC с остаточными спекающими добавками становится ниже. Поэтому теплопроводность CVD SiC (и, возможно, монокристалла SiC) следует рассматривать для точного описания теплопроводности слоя TRISO SiC [375].

Разумно предположить, что монокристаллическая форма SiC по сравнению с другими разновидностями, обладает самой высокой теплопроводностью. Однако высокочистый и плотный поликристаллический CVD SiC показывает практически такую же теплопроводность, как и монокристаллический материал (в зависимости от ориентации оси роста кристалла) (рис. 11.18, знаки ▲).

Важно отметить, что содержание примесей в материале CVD SiC с очень высокой теплопроводностью пренебрежимо мало (< 5ppm), этот материал имеет плотность, близкую к теоретической (~ 3,21 г/см^3), небольшой размер зерна (5мкм) и теплопроводность, близкую к значению для монокристалла даже при комнатной температуре.

Отмечено, что существует широкий диапазон теплопроводности в пределах марок CVD SiC. Например, есть данные (рис. 11.18, знаки ×), что теплопроводность FB SiC (полученного по методу псевдоожиженного слоя), который должен быть относительно чистым, составляет всего около четверти величины теплопроводности CVD SiC. Однако конкретный исследуемый FB SiC имел микропоры на границах зерен и меньшую плотность.

Фононная теплопроводность SiC теоретически выражается как функция $[A+BT]^{-1}$ с константами A и B. Кривая, соответствующая данным по монокристаллическому SiC выше 300 К, дает верхний предел теплопроводности SiC, λ_{ph}, Вт/(м·К):

$$\lambda_{ph} = [-0{,}0003+1{,}05\times10^{-5}T]^{-1}. \quad (11.1)$$

Также был проведен анализ теплопроводности SiC с использованием молекулярно-динамического моделирования для непосредственной оценки функции теплового потока (рис. 11.18, знаки ◎). Рассчитанная зависимость хорошо согласуется с экспериментальными результатами для монокристалла β-SiC при температурах, выше 400 К. При этом известно, что в области температур ниже 400 К квантовые эффекты становятся доминирующими в процессе переноса тепла

Таким образом, теплопроводность становится решающим фактором при оценке топливных систем с твэлами, покрытыми оболочкой из SiC.

Сплавы Fe-Cr-Al могут достигать значительной прочности и пластичности при высоких температурах. Для эффективного повышения прочности и пластичности твэлов с оболочкой из SiC изучаются композитные материалы оболочки, армированные SiC/SiC-волокном (рис. 11.9). Для сплавов Mo важно сбалансировать прочность и пластичность за счет уменьшения размера зерна и укрепления границ зерен [355].

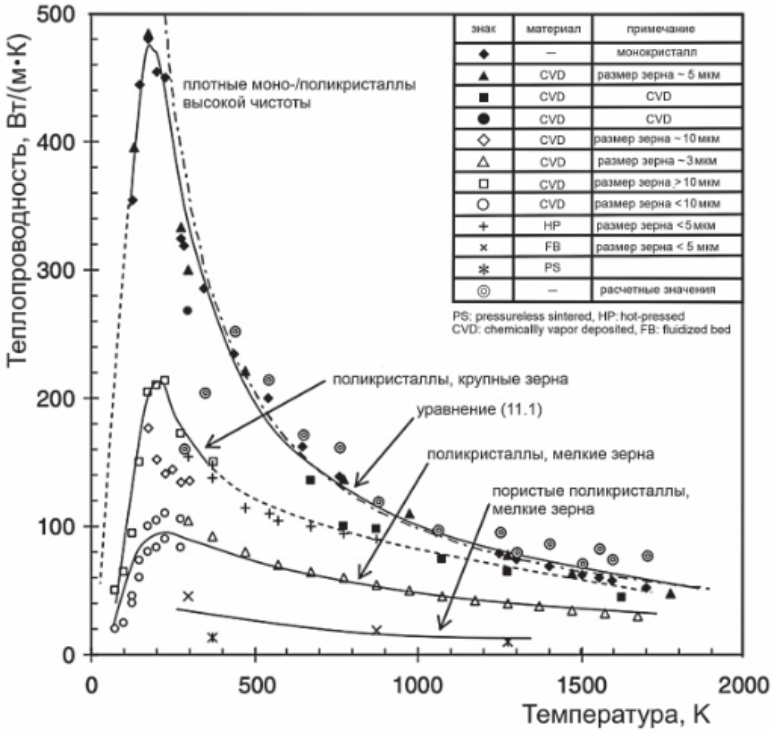


Рис. 11.8. Изменение теплопроводности монолитного SiC в температурном диапазоне 0–1800 К

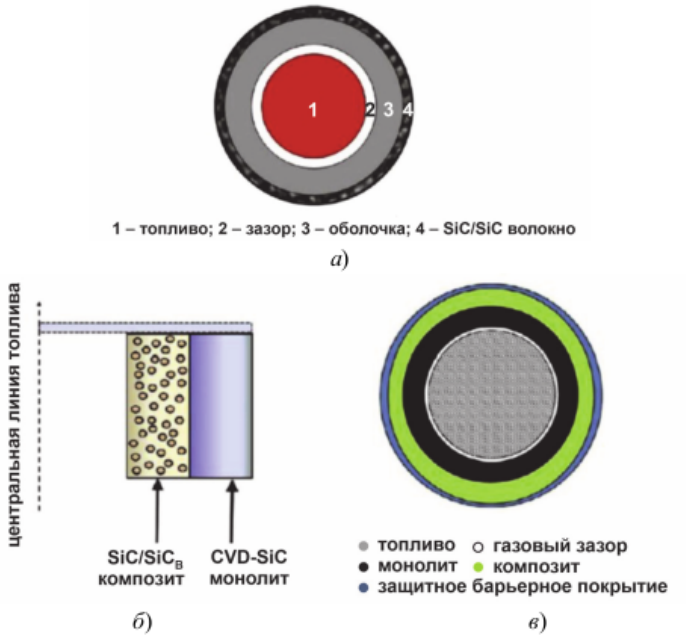


Рис. 11.9. Схема, показывающая структуру оболочек твэлов SiC/SiC$_в$ АУТ:
а) радиальный профиль твэл с двухслойной оболочкой, *б*) продольное сечение твэл с двухслойной оболочкой, (*в*) трехслойная оболочка трубки твэл

11.2.2.3. Устойчивость к коррозии

Исключительная коррозионная стойкость сплавов Fe-Cr-Al в высокотемпературном водяном паре обусловлена образованием стабильного и плотного защитного слоя α-Al_2O_3 при 900 °C, который препятствует диффузии кислорода. Возможно, механизм коррозии материала в водной среде заключается в диффузии оксидов и Fe в противоположных направлениях (рис. 11.10). Однако в водяном паре скорость коррозии определяется в основном температурой.

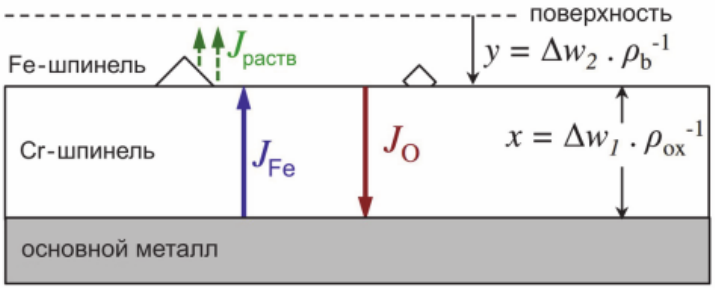


Рис. 11.10. Процесс, управляющий водной коррозией сплавов FeCrAl при высоких температурах воды

Однофазный SiC имеет наилучшую коррозионную стойкость по сравнению с другими материалами SiC благодаря своей компактной структуре; скорость коррозии $SiC/SiC_в$ композитов значительно выше по сравнению с однофазным SiC CVD. Общую коррозионную стойкость трехслойного SiC можно сравнить с CVD SiC, если средний композитный слой не подвергается коррозионному воздействию.

Молибден – высокопрочный материал, который обладает высокой теплопроводностью и низким коэффициентом расширения, что делает его привлекательным для применения в качестве материала оболочки. Из-за высокой температуры плавления (2623 °C) молибден сохраняет прочность и сопротивление ползучести при высоких температурах, устойчив против паровой коррозии до 635 °C; эксперименты показали, что для окисления до 0,75 мм молибдена и циркония необходимо более 25 и 17 ч соответственно. Однако у незащищенного высокочистого молибдена сопротивление коррозии в воде при высокой температуре неудовлетворительное, поэтому принятие сплавов Mo для применения в легководных реакторах сталкивается с рядом проблем: изготовление тонкостенных труб, подверженность коррозии в окислительных средах; Mo образует летучий MoO_3 при температурах > 800°C.

Конструкция оболочки АУТ, разработанная с покрытием из Mo-сплава, использует высокую прочность молибдена при температурах до ~1500°C для поддержания целостности топливного стержня и охлаждения активной зоны во время тяжелой аварии. Внешняя поверхность покрыта тонким металлургически связанным Zr-сплавом или нержавеющей сталью Fe-Cr-Al для обеспечения коррозионной стойкости в охлаждающих жидкостях LWR во время нормальной эксплуатации и стойкости к окислению при тяжелых авариях. Полностью металлические дуплексные оболочки Mo-Zr и Mo-FeCrAl, как ожидается, достигнут аварийной устойчивости за счет формирования защитного оксида во время аварии. Тонкое покрытие из сплава Zr будет полностью окислено до ZrO_2 при достижении температуры 1000°C или выше.

При правильном легировании ZrO_2 сохранит целостность и стабильность и обеспечит защиту находящегося под ним сплава Mo. Тонкое покрытие Fe-Cr-Al обладает высокой коррозионной стойкостью в теплоносителях LWR благодаря образованию хром-содержащего защитного оксида, в основном Cr_2O_3. Известно также, что в высокотемпературном паре сталь Fe-Cr-Al проявляет высокую коррозионную стойкость благодаря образованию тонкого слоя оксида Al_2O_3. Оксиды ZrO_2 и Al_2O_3 стабильны в паре и паре, содержащем водород, до температур >1500 °C. Однако фактические температуры, при которых оксиды будут защищать оболочку Mo, будут зависеть от таких факторов, как целостность ZrO_2 и взаимодиффузия между металлическим покрытием и Mo. Триплексная оболочка с подкладкой из

сплава Zr или Nb на внутренней поверхности является дополнительной конструкцией, если требуется повысить стойкость к воздействию продуктов деления или прочность. Пример тонкостенной трубки оболочки из сплава Mo с дуплексным и триплексным покрытием показан на рис. 11.11.

В отличие от циркалоя или стали молибден имеет относительно высокотемпературный переход от хрупкости к пластичности, поэтому трубки должны изготавливаться при повышенных температурах. Кроме того, молибден может работать на воздухе только до ~ 540°C, выше этой температуры он должен быть защищен во избежание быстрого окисления. Из-за высокого поперечного сечения поглощения молибденом тепловых нейтронов потребуется увеличение обогащения урана до степени, которая будет зависеть от толщины оболочки. Расчеты, выполненные для UO_2 ТВС PWR 17 ×17 с оболочкой твэлов из сплава молибдена такой же толщины, как у стандартной оболочки из циркалоя ТВС PWR, показывают, что обогащение урана должно быть увеличено примерно на 2,6 мас.% для одинаковой длительности цикла. При толщине оболочки из Mo-сплава, равной половине толщины циркалоевой оболочки в стандартной ТВС (другая половина может быть сплавом циркония), воздействие на обогащение урана будет примерно равным +1,3 мас.% [373].

Рис. 11.11. Схема конструкции оболочки из Mo-сплава с дуплексным и триплексным покрытием

11.2.2.4. Радиационное воздействие

Замещающие материалы оболочки твэла, как правило, сталкиваются с проблемами радиационной стойкости. Mo или Mo-сплавы более устойчивы к радиации, чем другие металлические материалы, но для них остаются проблемы радиационного затвердевания и охрупчивания. Для SiC серьезной проблемой, вызванной облучением, является снижение теплопроводности. Сплав Fe-Cr-Al (сплав на основе ОЦК Fe), хоть и подвержен радиационному упрочнению и охрупчиванию, проявляет меньшую подверженность охрупчиванию при содержании меньшего количества Cr [359].

А. Поверхностные покрытия для циркониевых оболочек твэла

Использование в качестве оболочки циркалоя с покрытием – наиболее простой и оптимальный путь создания новой оболочки, которая бы практически не влияла на обогащение топлива и физику реактора и могла бы быть разработана быстрее, чем керамическая оболочка; это еще одно направление исследований и разработок АУТ, которое в основном сосредоточено на повышении стойкости оболочек твэлов к окислению. Покрытие представляет собой тонкий слой материала на циркалое для минимизации или значительной задержки окисления оболочки, таким образом уменьшая количество выделяемого водорода и попадание кислорода в оболочку в нормальных условиях эксплуатации и во время переходных процессов. Разработаны различные материалы покрытий, включая металлы, керамику и композиты.

Металлы, как правило, обладают превосходной теплопроводностью, а некоторые из них – высокой стойкостью к окислению благодаря образованию плотного защитного оксидного слоя, препятствующего диффузии кислорода и снижающего скорость окисления оболочки. В некоторых исследованиях обнаружено, что окисление подложки из циркалоя может происходить вблизи границы раздела подложка/покрытие до того, как покрытие полностью подвергнется коррозии. Этот процесс можно объяснить длительным по времени механизмом, при котором кислород диффундирует вдоль границ зерен Cr-покрытия вблизи Zr-подложки (рис. 11.12).

Также считается, что взаимная диффузия атомов Cr и Zr приводит к образованию диффузионного слоя на границе покрытие/подложка, который будет расти при высоких температурах и приводить к износу покрытия. Кроме того, обнаружено обогащение железом и даже поры вблизи этого слоя, что может отрицательно сказаться на общей стабильности слоя покрытия и создать проблемы при нанесении металлических покрытий.

Керамические покрытия могут значительно повысить твердость, но имеют менее стабильную структуру по сравнению с металлическими покрытиями. В процессе высокотемпературной коррозии нитридных покрытий азот будет накапливаться в виде пузырьков N_2, снижающих плотность покрытия, и приводить к образованию значительных трещин при соединении этих пузырьков (рис. 11.13) [387].

Композиционное покрытие оболочки обычно представляет собой комбинацию металлического и керамического слоев, повышающую коррозионную стойкость и твердость покрытия. Но этих улучшений недостаточно, поскольку поверхностные покрытия (даже с высокой коррозионной стойкостью), согласно данным экспериментов, не смогут оставаться плотными в течение 1 ч в условиях аварии. Поэтому наиболее важным моментом является сохранение целостности и плотности слоев покрытия, чтобы они не растрескивались и не отслаивались до полного окисления. Это требует улучшения механических свойств и в то же время сохранения более высокой плотности во избежание образования пор и трещин внутри покрытия, а также возможного накопления пузырьков на границе раздела фаз.

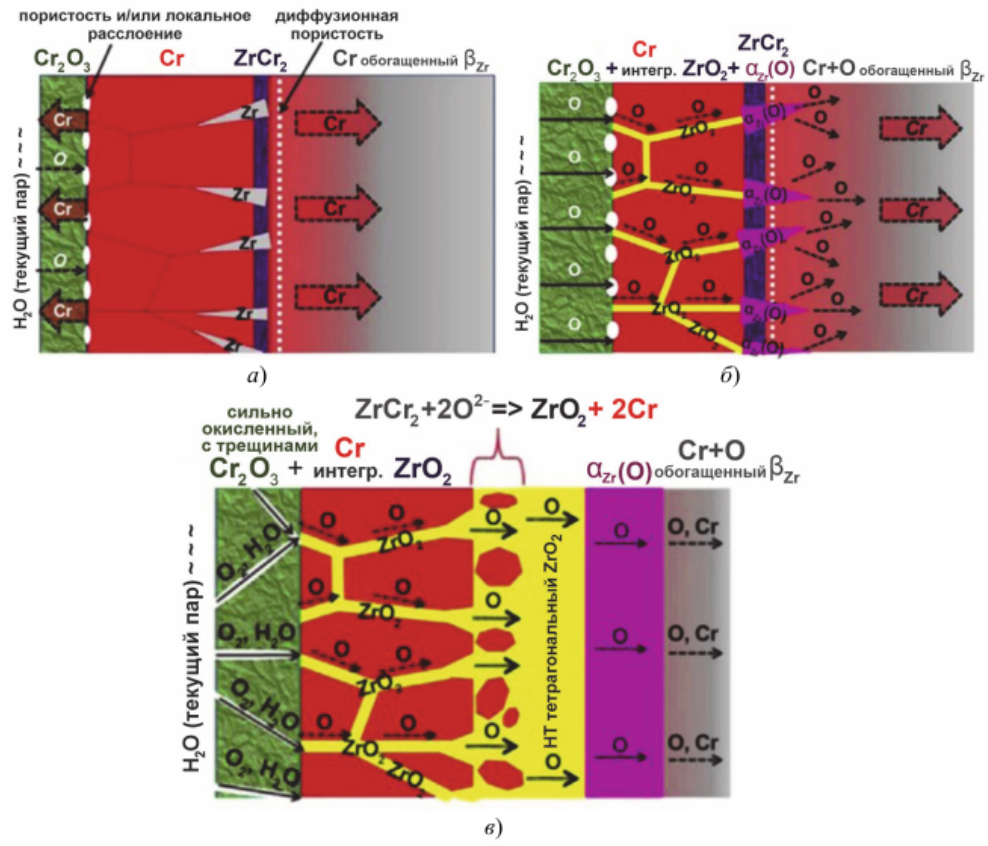


Рис.11.12. Схема трех-стадийного процесса высокотемпературного парового окисления сплавов на основе циркония с хромовым покрытием

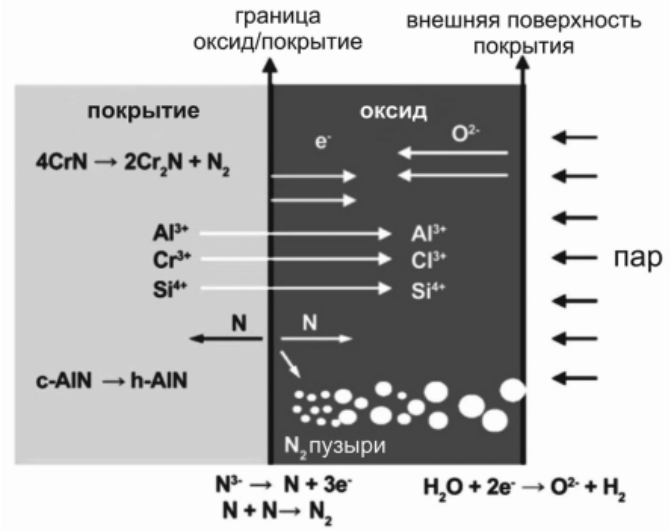


Рис. 11.13. Механизм окисления покрытия CrAlSiN в высокотемпературном водяном паре

Важнейшим вопросом в исследованиях и разработках сплава Fe-Cr-Al является подбор состава легирующих элементов для дальнейшего балансирования его различных свойств.

В определенных пределах увеличение содержания Cr и Al может повысить стойкость к окислению, но слишком высокое содержание Cr сделает материал более хрупким. Кроме того, слишком высокое содержание Al приводит к повышению температуры перехода пластичность–хрупкость, что повлияет на обработку и изготовление оболочки трубки твэла, а также вызовет радиационное упрочнение. Механические свойства и коррозионная стойкость сплавов FeCrAl при высоких температурах превосходят или аналогичны таковым у сплавов Zr. При этом радиационная стойкость может быть оптимизирована путем корректировки состав легирующих элементов.

Проблемы, которые необходимо решить в будущем, в основном включают:

а) корректировку содержания элементов Cr, Al и микроэлементов в сплаве для достижения баланса коррозионной стойкости, радиационной стойкости, а также обработки и изготовления;

б) дальнейшую оптимизацию процесса обработки и изготовления для достижения такого уровня обработки, при котором можно изготавливать качественные тонкостенные длинные трубы с мелким зерном и равномерной толщиной стенок;

в) систематическое изучение коррозионной стойкости материалов при облучении;

г) углубленное изучение сварки торцевых заглушек оболочки, включая эффективные методы сварки, механические свойства сварных швов, коррозионную и радиационную стойкость и т.д.;

д) исследование эффективны методов снижения водородопроницаемости сплавов Fe-Cr-Al.

Для достижения долгосрочной цели по замене Zr-оболочек трубок твэлов необходимо активно продолжать следующие исследования матричных композитов SiC/SiC:

а) оптимизация конструкции оболочки трубок;

б) получение характеристик термического удара плакирующего материала SiC/SiC в условиях облучения и термического удара многослойной оболочки трубок твэлов;

в) кинетика окисления многослойной оболочки трубок в воде и водяном паре при высоких температурах;

г) надежность многослойной оболочки трубок в условиях облучения;

д) механизм химического взаимодействия топливных таблеток с оболочкой, особенно реакции композитного материала $SiC/SiC_в$ с UO_2;

е) методы сварки для материала $SiC/SiC_в$ и устойчивость сварной детали к высокотемпературной паровой коррозии и радиационная стойкость.

Надо отметить, Mo и Mo-сплавы до сих пор были предметом немногих исследований, направленных на применение в ядерной оболочке. Для устранения недостатков чистого молибдена (низкой стойкости к окислению при высоких температурах и хрупкости) в качестве контрмеры необходимо использовать легирование различными элементами. Между тем, если будет обнаружено, что легирование неудовлетворительно влияет на улучшение стойкости к окислению, необходимо будет добавлять технологическую операцию нанесения поверхностного покрытия, что неизбежно повысит стоимость. Для труб с оболочкой из молибдена и сплавов молибдена в будущем исследования должны включать:

а) разработку состава с целью сбалансировать механические свойства, коррозионную и радиационную стойкость; изучение влияния различных легирующих элементов на фазовый состав поверхностного слоя, например, легирование сплавов системы Mo-Si-B оксидами в мелкодисперсной форме в количестве 0,1–0,5 об.% приводит к повышению жаропрочности и пластичности;

б) изучение влияния термической нагрузки с приложенным внутренним давлением на прочностные характеристики молибденовой оболочки и сварных швов;

в) разработку новой технологии нанесения покрытий и тестирование соответствующих свойств материала после нанесения покрытия;

г) повышение чистоты металлического Mo или разработка сплавов Mo для повышения пластичности оболочек трубки твэла для предотвращения преждевременного разрушения во время механических взаимодействий топливных таблеток с оболочкой [361];

д) изучение вопроса о том, будет ли образовываться MoO_3 при окислении молибдена и возможна ли реакция Mo с водородом, приводящая к охрупчиванию.

Наиболее перспективным для многих производителей на современном этапе представляется вариант нанесения на поверхность твэла из циркониевого сплава защитного покрытия на основе хрома. Cr-покрытие повышает коррозионную стойкость оболочки к высокотемпературному окислению, лучшую термостойкость, износостойкость, адгезию к матрице покрытия, простоту технологии и хорошую экономичность. Хромовое покрытие имеет высокий потенциал достижения уровня зрелой промышленной технологии, так как нет необходимости менять конструкцию ТВС, изменения в технологической документации минимальные. Проводятся всесторонние исследования поведения покрытий в нормальных условиях эксплуатации реактора и в аварийных условиях.

Одним из отрицательных факторов является большее в 15 раз по сравнению с цирконием сечение захвата тепловых нейтронов изотопами хрома (3,05 барн). Кроме того, в покрытии могут накапливаться короткоживущий ^{51}Cr и ванадий, изменяя химический состав покрытия. Влияние этих факторов можно снизить за счет уменьшения толщины покрытия. В настоящее время оптимальная толщина составляет 8–10 мкм. Формирование слоя $ZrCr_2$ на границе раздела покрытие/подложка при высокой температуре и окисление этого слоя считаются одним из

наиболее важных факторов, способствующих разрушению покрытия. Известно, что при 1332°C хром с цирконием образуют эвтектику. Это более чем на 100°C повышает температуру проектной аварии. Таким образом, хромовое покрытие позволяет повысить проектный предел до высокотемпературного окисления циркония [356].

На основе опыта исследований хромового и нитридного покрытий поверхности циркониевого сплава разработчики выделяют как основную концепцию многослойной конструкции покрытия с добавлением слоя нитрида, например CrN, между покрытием Cr и подложкой из Zr-сплава, который может эффективно предотвратить внутреннюю диффузию Cr и внешнюю диффузию Zr, а также избежать реакции покрытия с подложкой. С другой стороны, CrN нестабилен и может разлагаться на Cr_2N и Cr, что сопровождается выделением атомов N, способных реагировать с подложкой Zr с образованием ZrNт (азотирование подложки). Слой ZrN дополнительно эффективно предотвращает образование интерметаллических соединений между Zr и Cr и эвтектические реакции.

11.2.2.5. Материалы топливного сердечника АУТ

Считается, что разработка АУТ улучшит реакцию безопасности топлива во время проектных аварий (англ. design-basis, DB), таких как авария с потерей теплоносителя (*англ.* loss-of-coolant accident, LOCA) или авария, инициированная реактивностью (*англ.* reactivity-initiated accident, RIA), и даже запроектные аварии (*англ.* beyond design basis, BDB). Новое топливо во всех предлагаемых концепциях должно иметь два важных свойства: 1) его теплопроводность должна быть выше, чем UO_2-топлива, и, следовательно, оно будет работать при более низкой температуре, энергия, запасенная на единицу массы топлива, будет ниже; эта энергия является базовым признаком в проекте аварии LOCA; 2) его теплоемкость, которая воздействует на развитие реактивности, вызванной инцидентами, такими как, например, удаление регулирующих стержней (или падение платины контроля в случае BWR), должна быть меньше теплоемкости UO_2.

Для этого разрабатываются различные концепции и конструкции топливного сердечника, включающие совместное спекание диоксида урана с другими соединениями, а также полную замену существующего керамического оксидного топлива. Улучшенные показатели устойчивости к авариям могут быть достигнуты путем интеграции UO_2 и материалов с определенными физическими и химическими свойствами, например, углерод и керамика (ThO_2, UN, SiC и BeO). Также предложено большое количество материалов для замены традиционного UO_2, включая UN, U_3Si_2, U_3Si_5 и их композиты. Соединения UN и U_3Si_2 особенно интересны, поскольку характеризуются высокой плотностью урана в топливной таблетке, а, следовательно, высокой экономичностью топливного цикла [348].

Мононитрид урана UN обладает комбинацией необходимых свойств: высокая температура плавления (2762°С), хорошая теплопроводность [~ 21,5 Вт/(м·К) при 600°С], высокая плотность атомов металлического урана – 13,55 г/см^3 (для сравнения плотность UO_2 – 9,6 г/см^3), совместимость с большинством потенциальных материалов оболочки, стабильность при облучении и удержание продуктов деления. Температура осевой линии топлива будет снижена на несколько сотен градусов для заданной линейной мощности. Теплоемкость UN при высокой температуре [230 Дж/(кг·К) при 500°С на 25 % ниже, чем для UO_2-топлива. Однако UN-топливо обладает большим паразитным нейтронным захватом основного изотопа азота (^{14}N), что потребует более высокого содержания ^{235}U по сравнению с UO_2-топливом. Обогащение азота изотопом ^{15}N могло бы устранить или, по крайней мере, смягчить необходимость большего обогащения урана.

Недостаток UN-топлива – низкое сопротивление окислению: порошки UN окисляются на воздухе, а таблетки UN разлагаются в горячей воде. Чтобы увеличить сопротивление окислению UN, исследуются добавление к UN-порошку соединений USi_x (например, U_3Si_2) до спекания и «сплавление» UN с составами, которые увеличат сопротивление окислению. Для использования в PWR таблеток с UN-топливом стандартных размеров необходимо, чтобы UN-ТВС содержала бы на ~ 40% больше урана, чем стандартная UO_2-ТВС при той же толщине оболочки, что и стандартная циркалоевая оболочка. При стандартном управлении топливом в активной зоне (18-месячный цикл, перегрузка одной трети топлива) выгорание стандартной UO_2-ТВС составит 50 ГВт·сут/т, а выгорание UN-ТВС ~ 36 ГВт·сут/т. Увеличение длительности цикла от 18 до 25 месяцев позволило бы достигать выгорания топлива UN, равного 50 ГВт ·сут/т. Предварительные расчеты ТВС 17 ×17 PWR с UN-топливом и стандартной оболочкой из циркалоя показывают, что обогащение ^{235}U при внутреннем 18-месячном цикле и перезагрузке одной трети топлива активной зоны должно быть равным ~ 4,5 мас.%, если применяется природный азот. При использовании обогащенного азота, содержащего 50 или 90 мас.% ^{15}N, обогащение ^{235}U будет равным ~ 3,9 и 3,4 мас.%, соответственно.

Топливо U_3Si_2, как и UN-топливо, характеризуется более высокой плотностью (11,3 г U/см^3) и теплопроводностью [~ 15 Вт/(м·К)] по сравнению с UO_2-топливом. Теплоемкость U_3Si_2-топлива при высокой температуре на ~ 17% ниже [250 Дж/(кг·К) при 500°С, чем UO_2-топлива; температура плавления равна 1665°С. Топливо U_3Si_2 не разлагается при контакте с горячей водой, паразитное нейтронное поглощение Si очень мало. Распухание при облучении топлива U_3Si_2 может вызвать необходимость некоторой модификации таблетки (использование кольцевой таблетки или таблетки меньшего диаметра). Так как плотность U_3Si_2 на 18% выше, чем UO_2, загрузка U_3Si_2-ТВС должна быть меньше, чем UO_2-ТВС. Предварительные расчеты ТВС 17 ×17

PWR с U_3Si_2-топливом и стандартной оболочкой из циркалоя показывают, что обогащение ^{235}U должно быть равным ~ 3,7 мас.% при внутреннем 18-месячном цикле и перезагрузке одной трети топлива активной зоны.

В концепцию АУТ также входит разработка дисперсионного и микрокапсульного топлива (разновидность топлива для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов), а также разработка топливного цикла с применением нового топлива и экономические расчеты. Полностью керамическое микрокапсулированное (*англ.* fully ceramic microencapsulated, FCM) топливо на основе TRIstructural-ISOtropic (TRISO) является перспективным классом материалов благодаря выдающимся характеристикам даже в условиях тяжелых аварий (преимущества – высокая радиационная стойкость, теплопроводность и удержание продуктов деления). FCM используется в высокотемпературной реакторной технологии, но в качестве матрицы для TRISO-частиц вместо графита используется карбид кремния. Концепция FCM-топлива предполагает применение низкообогащенного урана с начальным обогащением 19,9 мас.%, значительно превышающим 5,0 мас.% – предел лицензирования современного топлива на заводах по его изготовлению. Теоретические исследования показывают, что прямая замена UO_2-таблеток топливным компактом FCM (т.е. сохранение геометрии ТВС неизменной) при использовании в LWR UO_2-топлива на основе TRISO-частиц стандартных размеров привела бы к коротким циклам и перегрузкам топлива каждые 4 месяца даже при обогащении урана до 19,9 мас.%. Это недопустимо с точки зрения эффективной эксплуатации LWR, и следовательно, внедрение и развертывание такого топлива пока маловероятно. Причина в том, что эффективная плотность тяжелого металла (ТМ) в топливном компакте, содержащем фракцию 44% типичных TRISO-частиц (т.е. TRISO-частиц с диаметром ядра 500 мкм), составит 0,65 г ТМ/см^3, в то время как плотность UO_2-таблеток ~ 9 г ТМ/см^3. Следовательно, FCM-топливо, в котором фракция TRISO-частиц (*англ.* packing fraction, PF) составляет 44%, с обогащением 19,9 мас.%, содержит примерно в три раза меньше ^{235}U, чем стандартная топливная UO_2-таблетка того же размера.

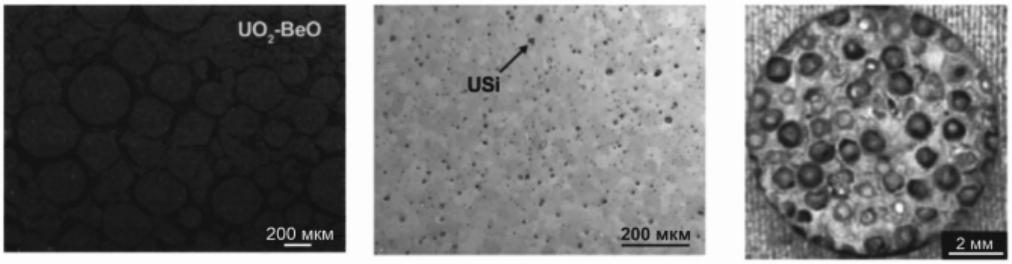
Повысить загрузку тяжелого металла в FCM-топливе можно, увеличив диаметр ядра TRISO-частиц. Исследования показали, что диаметр должен быть увеличен до ~ 2000 мкм, чтобы содержание делящегося материала в компакте FCM-топлива было сопоставимо с количеством делящегося материала в топливной таблетке PWR одинаковых с компактом внешних размеров.

Все предлагаемые способы модификации направлены на улучшение производительности реактора по сравнению с традиционным UO_2-топливом за счет минимизации вероятности отказов топливного сердечника. Оптимизация производительности включает повышенную теплопроводность, значительно улучшенные механические свойства, а также улучшенную способность подавлять выброс

радиоактивности за счет более полного удержания продуктов деления в аварийных случаях. Каждая из этих развивающихся концепций топливного сердечника имеет свои преимущества и недостатки.

А. Тепловые характеристики

Тепловые характеристики являются определяющим фактором при проектировании ядерного топлива (рис. 11.14). UO_2 имеет низкую теплопроводность ~ 2–8 Вт/(м·К) в диапазоне температур 25–1000 °С, намного ниже теплопроводности металлического урана, нитрида урана, карбида урана и циркониевого материала оболочки.



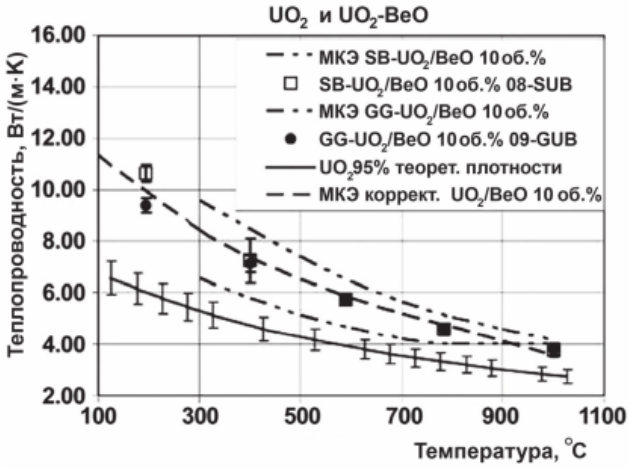
UO_2-BeO топливо *а*) | U_3Si_2 топливо *б*) | FCM топливо *в*)

Рис.11.14. Три типичных образца топливных таблеток АУТ:
а) микроструктура топлива UO_2-BeO, *б*) оптическая микроскопия спеченного образца U_3Si_2, *в*) таблетка FCM с 45 об.% загрузки TRISO

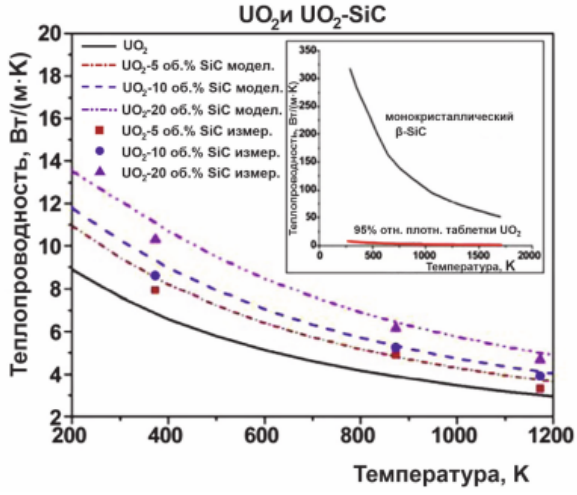
Поэтому с целью улучшения теплопроводности топлива исследуется возможность использования в качестве материала матрицы таких соединений, как BeO, SiC, ThO_2 или UN. В ряде исследований показано, что дисперсионные топлива, состоящие из UO_2 и SiC или BeO, проявляют более высокую теплопроводность, что может значительно снизить вызванное радиацией ухудшение тепловых свойств топлива, например деградацию, вызванную растрескиванием и разбуханием топлива или выбросом газов деления. Более того, правильный выбор стабильных соединений может привести к получению отходов с более высокой стабильностью. С помощью модели, основанной на методе конечных элементов (МКЭ), предсказана теплопроводность топлива UO_2 и UO_2-BeO и проведено сравнение с экспериментальными данными (рис. 11.15, *а*) [364, 387].

С использованием метода искрового плазменного спекания (*англ.* spark plasma sintering, SPS) была смоделирована эффективная теплопроводность композитного топлива UO_2-SiC, и модель показала хорошее согласие с измеренными данными (рис. 11.15, *б*). Кроме того, BeO имеет хорошую совместимость с диоксидом урана в процессе спекания; данные по радиационному излучению компо-

зитного топлива UO_2-BeO (3 мас.%) показали, что при одинаковом выгорании температура центральной части таблетки UO_2-BeO на 100–150°C ниже, чем у UO_2. При этом вводить BeO в диоксид урана нужно в состоянии сплошной микроструктуры, а не в виде мелких частиц, поскольку связанная микроструктура BeO снижает термическое сопротивление (тем самым улучшая теплопроводность) топлива. При этом сплошной BeO приобретает эффект повышенной теплопроводности по сравнению с диспергированным BeO, даже если его содержание намного ниже диспергированного.



а)



б)

Рис. 11.15. Кривые зависимости теплопроводности от температуры для топлив на основе UO_2:
(*а*) сравнение UO_2 и UO_2-BeO; (*б*) сравнение теплопроводности UO_2 и UO_2-SiC по результатам измерений и моделирования

С использованием неравновесного метода молекулярной динамики от 300 до 2000К изучено изменение теплопроводности (из-за неоднородностей катионной решетки) для других альтернативных соединений (твердых растворов $U_xTh_{1-x}O_2$ и $U_xPu_{1-x}O_2$, $0 \le x \le 1$) и определено, что снижение теплопроводности наиболее заметно при низких температурах, когда рассеяние фононов на дефектах доминирует над фонон-фононными взаимодействиями. Прогнозируется ухудшение теплопроводности в $U_xTh_{1-x}O_2$ и $U_xPu_{1-x}O_2$ по мере того, как составы отличаются от чистых соединений: UO_2, PuO_2 и ThO_2. Эффект больше проявляется для $(U_xTh_{1-x})O_2$, чем для $(U_xPu_{1-x})O_2$ из-за большего несоответствия размера и массы катионов [356]. Обнаружено, что смешанный керамический композит UO_2/33об.%UN показал рост плотности урана на 13% (10,91 г/см^3) и увеличение теплопроводности до 100% (8,16 Вт/(м·К) при 800 °С) по сравнению с UO_2 [380].

Теплопроводность топливных материалов высокой плотности UN и U_3Si_2 положительно коррелирует с температурой, поэтому можно улучшать тепловые характеристики топливных таблеток в нормальных условиях (рис. 11.16).

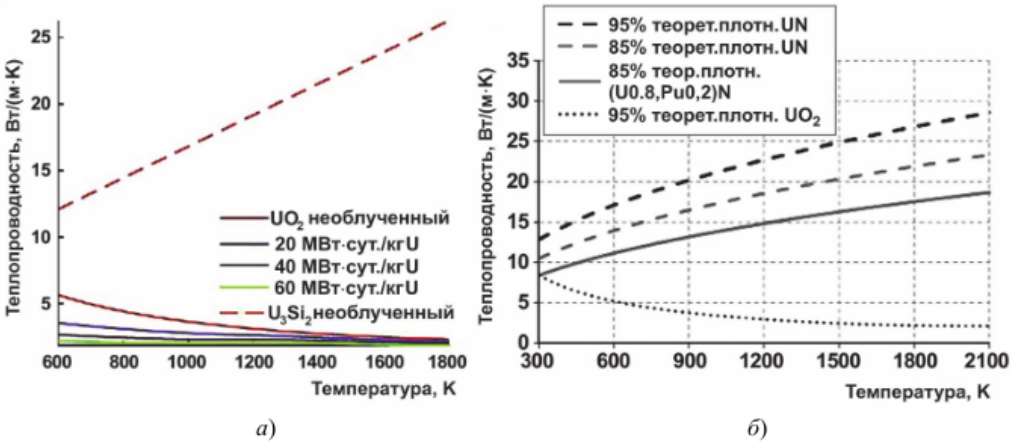
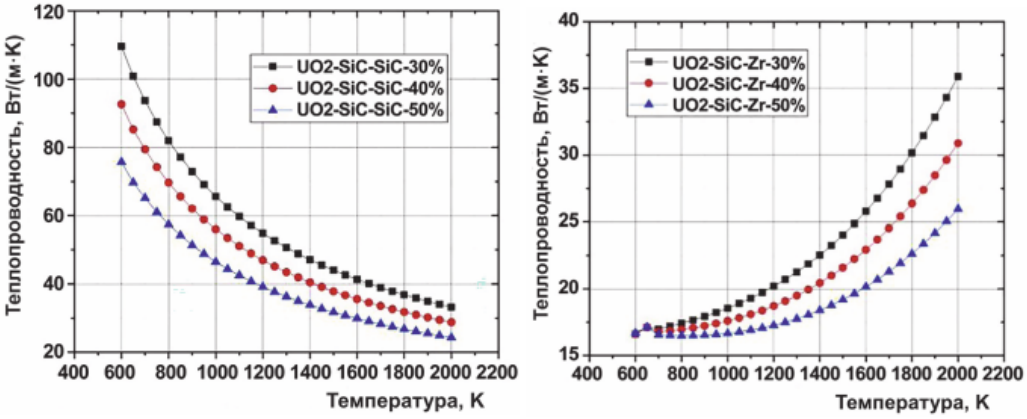


Рис. 11.16. Теплопроводность топлива U_3Si_2 (*а*) и топлива UN (*б*)

В то же время высокая теплопроводность при высоких температурах может снизить выделение газообразных продуктов деления и накопление тепла в топливе и, следовательно, уменьшить последствия LOCA. Однако при аварии, инициированной реактивностью (это аварийная ситуация в ядерном реакторе с неконтролируемым ростом мощности, связанным с резким возрастанием реактивности, *англ.* reactivity insertion accident, RIA) заметно меньшая (по сравнению с UO_2 удельная теплоёмкость и температура плавления топлива U_3Si_2 могут привести к снижению предела плавления топлива и усилению теплового удара по оболочке твэла. Композитное АУТ UN-топливо показало лучшие теплогидравлические характеристики [360] и безопасность реактора в условиях незащищенной аварии с полной

потерей потока (*англ.* complete loss of flow accident, CLOFA) и переходных процессов RIA. Кроме того, плотность теплоносителя при переходном режиме CLOFA с эффектом обратной связи по реактивности для композитных АУТ UN больше, чем для UO_2, поэтому теплопроводность может существенно снижаться из-за образования некоторого количества пузырьков.

В ряде работ [348, 389] проанализирована теплопроводность элемента FCM, где частицы TRISO были встроены в матрицу SiC и Zr (рис. 11.17). Результаты показали, что основную роль в теплопередаче FCM играют материалы матрицы. Тем не менее теплопередающая способность была существенно улучшена по сравнению с UO_2. Помимо теплопроводности на эксплуатационные характеристики материала также влияют теплоемкость и тепловое расширение. Также показано, что включение в состав ядерного топлива BeO, SiC и UN незначительно влияет на его тепловые свойства [377].



а) *б*)

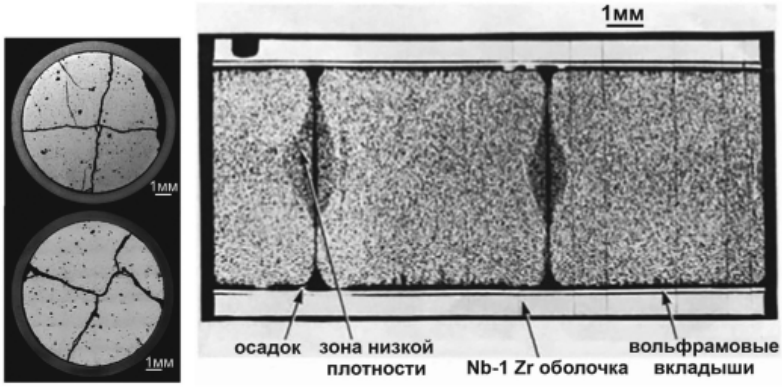
Рис. 11.17. Теплопроводность топливного элемента ТСМ: *а*) на основе TRISO с оболочкой SiC и *б*) на основе TRISO с оболочкой из Zr

Несомненно, теплофизические свойства (теплопроводность, теплоемкость и тепловое расширение) являются ключевыми показателями для дальнейшего улучшения стабильности топлива. Однако изменения одних только тепловых свойств материалов часто приводили к ухудшению характеристик внутри реактора. Результаты облучения композитного топлива UO_2-SiC [374] показали, что, например, нитевидные кристаллы SiC оставались стабильными при температуре < 1300 °C, но приводили к значительному разрушению частиц и снижению теплопроводности. Нитевидные кристаллы SiC в композитном топливе UO_2-SiC становились нестабильными, когда температура облучения превышала 1300°C. Приведенные результаты показали, что существует много других факторов, которые могут влиять на производительность реакторного топлива. Определено, что кристаллическая структура топлива и степень соответствия физических свойств между

разными видами топлива (коэффициент теплового расширения, постоянная кристаллической решетки, пористость на границе раздела и т.д.) оказывают существенное влияние на характеристики топлива. Высокая радиационная стойкость, экономичность использования топлива и переработки отходов являются критериями того, может ли современное топливо успешно применяться в реакторе.

Б. Влияние облучения

Несмотря на то, что разрабатываются и исследуются вышеперечисленные новые виды АУТ, предстоит еще долгий процесс, чтобы доказать их соответствующие безаварийные способности. Например, результаты исследований U_3Si_2-топлива после облучения при низком выгорании (<20 ГВт·сут/тТМ) показали незначительное растрескивание U_3Si_2-таблеток (без больших ветвей разрушения структуры) по сравнению с поведением UO_2 при том же уровне мощности. Для лучшего понимания факторов, определяющих поведение U_3Si_2 во время аварийных сценариев, необходимы переходные испытания и пост-радиационные исследования с высоким выгоранием (*англ.* post-irradiation examination, PIE). Данные гамма-спектрометрии U_3Si_2 не выявили миграции продуктов деления, что указывает на очень низкое выделение газообразных продуктов реакции при делении топлива и его разбухание. Общие данные свидетельствуют о хорошей производительности таблеток U_3Si_2 как кандидата на АУТ при нормальных условиях эксплуатации и низком выгорании. Согласно некоторым исследованиям [354, 377], U_3Si_2 демонстрирует большее объемное расширение, чем UO_2, при контакте с водой или водяным паром. Что касается другого высокоплотного топлива с высокой урано-ёмкостью и высокой теплопроводностью, то характеристики ядер UN отрабатывались в России в реакторе БР-10 с натриевым охлаждением с 1973 г., в испытательном реакторе быстрого потока (*англ.* fast flux test reactor, FFTR) и испытательных реакторах EBR-II (*англ.* experimental breeder reactor-II) в США . Также были охарактеризованы физические свойства композитного топлива UN/U_3Si_2 (рис. 11.18).



а) *б*)

Рис. 11.18. Пост-радиационные исследования топлива U_3Si_2 и топлива UN:
а) поперечное сечение облученного топлива U_3Si_2 при малом увеличении;
б) продольное сечение облученного топлива UN

Результаты исследований керамического микрокапсулированного топлива FCM показали [355], что многочисленные барьеры для высвобождения продуктов деления, присущие самому топливу, могут уменьшить потребность в других сложных системах безопасности и обеспечить более высокий уровень безопасности в нормальных и аварийных условиях. Несмотря на то, что пока имеется немного данных об облучении топлива FCM, результаты измерений в высокотемпературных реакторах с газовым охлаждением показали, что частицы TRISO могут эффективно блокировать выброс продуктов деления.

Таким образом, микрокапсулированные формы топлива могут стать реальным кандидатом для замены обычного топлива оксидного типа для водо-водяных/легководных реакторов. Однако при использовании этого специфического вида топлива необходимо учитывать экономическую эффективность реакторного блока, поскольку загрузка урана становится низкой, и это может отрицательно сказаться на экономической эффективности всей электростанции.

В целом, различные виды АУТ также имеют соответствующие недостатки. Для топлива UO_2-SiC пористость топливных таблеток при облучении выше (6,5%), чем у традиционного топлива UO_2 (~ 5%), что еще больше увеличивает локальный температурный градиент вблизи границы раздела композитов. Эту проблему можно решить путем структурной оптимизации SiC. Для топлива U_3Si_2 объемное расширение, связанное с реакцией UO_2 и кислорода, является проблемой при возможных условиях, возникающих при попадании воздуха в сухое хранилище. Мононитрид урана UN предпочтительнее силицида урана U_3Si_2 из-за намного более высокой температуры плавления (~2850°C против ~1665°C). Однако основной проблемой при использовании UN в реакторах с водой под давлением (PWR) является его плохая химическая совместимость водой/паром при высоких температурах. Поэтому проводятся дополнительные испытания на облучение для оценки эффективности этого типа АУТ.

B. Сравнение и перспективы

Композитное топливо с UO_2 может эффективно улучшить теплопроводность без снижения загрузки урана, таким образом, это один из наиболее перспективных типов топливных таблеток АУТ для обеспечения безопасности и экономичности реактора. Продолжаются исследования и расчеты оптимального добавления и распределения топливных фаз UN, U_3Si_2 и ThO_2, а также других важных эксплуатационных свойств, таких как теплопроводность, радиационная стабильность и термомеханическая стабильность. Общепринято, что механизмы образования сложных фаз должны быть проанализированы в сочетании с экспериментами по облучению внутри реактора. Изучение микроструктуры композитного топлива с UO_2-матрицей (дефекты облучения, продукты деления, межфазные границы и т.д.) позволит раскрыть принцип действия композицитных топливных таблеток, которые являются основой новых систем топлива. Кроме того, механизмы

можно изучать с помощью экспериментов по облучению на ускорителях, установках просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, чтобы охарактеризовать поведение топлив при радиационном повреждении.

UN и U_3Si_2 относятся к топливам с высокой плотностью урана и высокой теплопроводностью. Изучалась возможность применения UN-топлива для ядерных реакторов в космосе, а U_3Si_2 в настоящее время используется в качестве дисперсионного топлива для исследовательских реакторов.

С учетом вышеперечисленных характеристик преимущества этих форм топлива способствуют улучшению теплопередачи топливных таблеток и увеличению загрузки урана. По сравнению со стандартным UO_2-топливом повышенная плотность урана позволяет существенно снизить рабочую температуру топливной таблетки, что благоприятно влияет на удержание и высвобождение энергии в условиях LOCA. Однако для U_3Si_2 нужно отметить, что запас на плавление топлива может быть существенно уменьшен за счет его значительно более низких температур плавления, а удельная теплоемкость снижена в условиях реальных реакторов.

Определено, что топливо FCM обладает высокой устойчивостью к авариям. Оценки аварийной стойкости топлива FCM при его высокотемпературном окислении водяным паром показали хорошие результаты. Структурная целостность топлива FCM поддерживалась при температуре ~1700 °C/50ч работы при воздействии высокотемпературного водяного пара. Топливо FCM характеризуется превосходным удержанием продуктов деления, радиационной стабильностью, высокой теплопроводностью, относительно зрелой технологией изготовления и низкой скоростью высокотемпературной коррозии, поэтому оно находится в центре внимания исследователей.

Таким образом, выбор формы АУТ зависит от конкретной ситуации и оценки не только компромиссов между его преимуществами и недостатками, но и баланса между его свойствами и свойствами альтернативных вариантов топлива. Преимущества и проблемы некоторых АУТ суммированы в табл. 11.3, с указанием рекомендуемых исследователями уровней эффективности. Варианты топлив UN, U_3Si_2, UN/U_3Si_2 и FCM, как правило, показывают более высокие результаты, чем композиты на основе диоксида урана.

Для разработки новых типов топлива типичный цикл разработки составляет 15–20 лет. Исследования и разработки любых новых топливных и материальных систем должны проходить через процесс испытаний на облучение в реакторе и пост-облучение вне реактора. Эти этапы необходимы для сертификации эксплуатационных характеристик ядерного топлива и материалов, прежде чем они будут широко приняты и использованы.

Таблица 11.3

Преимущества и проблемы АУТ

Тип топлива	Преимущества	Проблемы и перспективы
UO_2-BeO	Высокая температура плавления; высокая теплопроводность; низкое поглощение тепловых нейтронов; высокая радиационная стабильность	Химический элемент Ве очень редок; трудность широкого использования; уменьшенное содержание урана
UO_2-SiC	Высокая теплопроводность; отвечающие требованиям свойства	Результаты облучения не идеальны; усиление растрескивания топлива; опасения по поводу целостности топлива; структуру необходимо оптимизировать
UO_2-ThO_2	Больше делящихся нуклидов; высокая стабильность ThO_2; улучшенная теплопроводность; сокращение радиоактивных отходов в течение длительного срока службы	Непроверенная работоспособность в условиях радиации
UO_2-C (алмаз)	Алмаз – один из лучших проводников тепла; алмаз имеет хорошую радиационную стойкость	Высокая хрупкость, высокая скорость выброса газообразных продуктов деления; сильный термический стресс; высокая структурная нестабильность
UO_2-Mo	Mo обладает превосходными свойствами; поверхность раздела UO_2 и Mo хорошо интегрирована; улучшенная теплопередающая способность; высокая потенциальная радиационная стабильность.	Характеристики в реакторе неизвестны; небольшое влияние на нейтронную реакцию
UN	Высокая плотность урана; высокая температура плавления; низкая теплоемкость	Реакции с водой в условиях аварии; повышенное разбухание топлива
U_3Si_2	Низкое сечение поглощения тепловых нейтронов; высокая реакционная способность; отсутствие твердофазного перехода; высокая теплопроводность	Низкая температура плавления; низкая удельная теплоемкость; большое объемное расширение; реакции с водой в условиях аварии
UN/U_3Si_2	Повышенное содержание урана; высокая теплопроводность	Не определено оптимальное количество добавки и состояние распределения; реакции с водой в условиях тяжелой аварии
FCM	Многократный эффективный барьер от выброса радиоактивности; низкая вероятность отказа; более высокие пределы температур; более высокое выгорание	Отсутствие экспериментальных данных о работе в реакторе; существенно меньшее содержание урана; более высокая стоимость изготовления по сравнению с UO_2

11.2.3. Стали, усиленные дисперсией окисления (ДУО-стали)

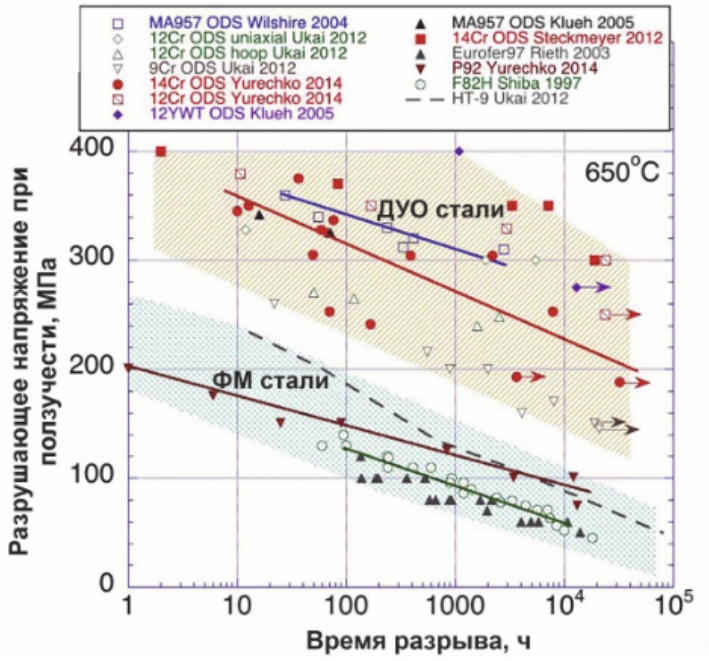
Упрочняющие фазы традиционных литейных и кованых сталей (в основном карбиды, нитриды и интерметаллиды) легко укрупняются или растворяются в стальной матрице при высокой температуре, что снижает требуемую прочность для применения при высоких температурах. Поэтому рабочая температура традиционных сталей обычно ограничивается температурой ниже 550–650 °С, что не удовлетворяет требованиям современных систем ядерной энергетики. Свободная энергия образования оксидов намного выше, чем у карбидов и нитридов, следовательно при использовании оксидов в качестве дисперсных включений можно ожидать от них более высокой стабильности. Оксиды также обладают намного большей химической и термодинамической стабильностью, чем другие упрочняющие фазы в сталях, например, карбиды и бориды, которые легче растворяются при высоких температурах в таких материалах. Если стабильные нанооксиды ввести в качестве упрочняющей фазы в матрицу стали, ожидается, что высокотемпературные характеристики такой ДУО-стали значительно улучшатся, что обеспечит их работоспособность при температурах выше 700 °С. ДУО-стали, применяемые в системах ядерной энергетики, представляют собой ферритно-мартенситные ОЦК-сплавы, содержащие 9–20 мас.% Cr для устойчивости к окислению, 1–3 мас.% W или Mo для упрочнения твердого раствора, а также Y, O и другие микролегирующие элементы, такие как Ti, Si, Zr, Al. В некоторых случаях ДУО-сталь также называют наноферритным сплавом, если дисперсная оксидная фаза очень тонкая и существует в виде нанокластеров.

Основное отличие ДУО-стали от других сталей и сплавов заключается в ее уникальной структуре на нано-/микроуровне. Наиболее эффективной технологией получения такой микроструктуры является порошковая металлургия. Порошки сплавов смешивают с оксидными порошками в процессе механического легирования (*англ.* mechanical alloying, MA) с образованием перенасыщенного твердого раствора, после этого порошки МА уплотняют в основном методом горячего изостатического прессования (ГИП) или горячей экструзии для обеспечения равномерного распределения ультрадисперсных оксидов в стальной матрице. Если однородно сформированные нанооксиды достаточно мелкие и присутствуют в необходимом количестве, то они могут эффективно закреплять дислокацию при высоких температурах, а многочисленные границы раздела между частицами и матрицей могут служить поглотителями дефектов для повышения стойкости к распуханию при облучении. Поскольку частицы оксидов термически стабильны, эти характеристики упрочнения и поглощения дефектов сохраняются до очень высоких температур.

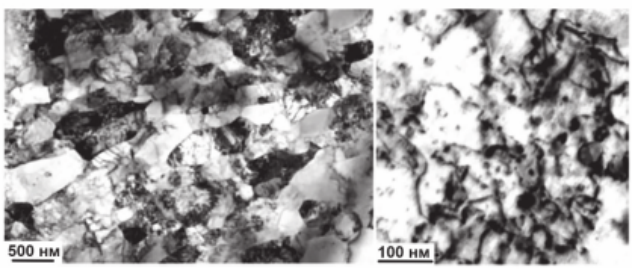
В последние тридцать лет ДУО-стали рассматриваются как перспективные материалы для термоядерных реакторов, атомных реакторов четвертого поколения, а в последнее время и как АУТ благодаря их превосходной прочности при высоких температурах и стойкости к облучению.

11.2.3.1. Требования к микроструктуре

Отличительные характеристики ДУО-сталей для ядерных материалов заключаются в их превосходной стойкости к облучению, а также высокой прочности при ползучести при высоких температурах (рис. 11.19, *а*). Эти свойства непосредственно определяются микроструктурными особенностями ДУО-сталей. Типичные ДУО-стали имеют очень тонкую микроструктуру (рис. 11.19, *б*).



а)



б)

Рис. 11.19. Сравнение характеристик термической ползучести при 650 °С ДУО-сталей и обычных ферритно-мартенситных (ФМ) сталей с различной поглощающей способностью при нейтронном облучении (*а*) и микроструктура ДУО-сталей (*б*)

Ультрадисперсные частицы нанооксида или нанокластеры со средним размером в несколько нанометров равномерно распределяются внутри ультрадисперсных зерен с очень высокой количественной плотностью (от 10^{23}/м^3 до 10^{24}/м^3). Необходимо отметить, что 10^{24}/м^3 – это почти предельное значение, которое означает, что внутри кубического микрона находится не менее одного миллиона частиц нанооксида.

Уникальная микроструктура ДУО-сталей определяется составом, конструкцией и технологией обработки. Оксид иттрия Y_2O_3 является наиболее распространенной оксидной добавкой в ДУО-стали. При этом если в матрице образуются только дисперсные частицы Y_2O_3, ДУО-стали не могут приобрести необходимые механические свойства, поскольку частицы Y_2O_3 обычно имеют размеры в десятки нанометров и низкую количественную плотность. Эксперименты показали, что добавление Ti эффективно уменьшает размеры частиц иттрия за счет образования сложных оксидов $Y_2Ti_2O_7$ или Y_2TiO_5, размер которых может достигать 3–5 нм. Некоторые другие элементы, например Hf, Si, Al, Zr, Ta демонстрируют аналогичный эффект. Однако понимание механизмов влияния этих элементов на свойства дисперсных частиц пока ограничено, особенно на свойства поверхности раздела между стальной матрицей и различными частицами сложных оксидов, которые могут существенно влиять на показатели стойкости к облучению.

На характеристики дисперсных оксидных частиц также влияют параметры уплотнения, особенно температура спекания. Согласно существующим исследованиям, сложные оксиды начинают осаждаться в матрице порошков, легированных механическими сплавами, если температура превышает 800–850 °C, в то время как температура спекания горячего изостатического прессования для ДУО-сталей обычно достигает 1150 °C. С учетом динамики нуклеации и роста нанооксидов разработка технологии низкотемпературной консолидации обеспечит преимущества для формирования очень мелких дисперсных частиц.

11.2.3.2. Устойчивость к облучению

Высокая устойчивость ДУО-стали к облучению – это одна из наиболее привлекательных характеристик для применения в ядерной энергетике (рис.11.19). Как при ионном, так и при нейтронном облучении ДУО-стали демонстрируют исключительную стойкость к разбуханию в пустотах до максимального повреждения 500 сна (смещения на атом).

В целом микроструктура ДУО-сталей после облучения оказывается довольно стабильной. Исследование воздействия ионами Fe^{2+} с энергией 3 МэВ при 450 °C на ДУО-сталь 14YWT (состава 14Cr-3W-0,4Ti-0,21Y-Fe, мас.% с содержанием равномерно распределенного нанооксида Y_2O_3 со средним размером 3,5 нм и численной плотностью 5×10^{22}/м^3) показывает, что средний размер частиц умень-

шился на 25%, а численная плотность нанооксида увеличилась на 30% после облучения до 270 сна, что связано, по-видимому, с конкуренцией между растворением, вызванным облучением, и диффузией состава нанооксида. Очевидного изменения размера частиц и их численной плотности после дальнейшего увеличения дозы облучения до 585 сна не наблюдается. Нейтронное облучение также продемонстрировало стабильность нанооксида. Например, после облучения ферритной ДУО-стали MA957 (упрочненной Y_2O_3) в реакторе Phenix (реактор-размножитель на быстрых нейтронах с натриевым теплоносителем, Франция) при температуре 412°C, 5 сна и при 430°C, 75 сна, соответственно, численная плотность диспергированного нанооксида уменьшилась незначительно, в то время как средний размер частиц не изменился, а ориентационное соотношение между частицами Y-Ti-O и матрицей сохранилось. После облучения при 400–550°C дозами 40–110 сна, показатели ползучести MA957 аналогичны показателям HT9 (ферритно-мартенситная сталь с содержанием 12% Cr и 1% Mo), в то время как после облучения при 600°C характеристики ползучести MA957 лучше, чем у HT9. Хорошая устойчивость ДУО-сталей к облучению напрямую связана с их стабильной тонкой микроструктурой в процессе облучения.

Чтобы объяснить превосходную стойкость ДУО-сталей к разбуханию в пустотах, была предложена концепция прочности на поглощение точечных дефектов, которая рассчитывалась на основе данных о микроструктуре до облучения с использованием стандартных выражений кинетической скорости [372]. Высокая плотность поглощения дефектов ($\geq 10^{16}/м^2$) приведет к эффективной рекомбинации радиационных дефектов, а также к высокой способности улавливать гелий, образующийся в реакциях трансмутации нейтронов. Таким образом распухание может быть ограничено изменением объема менее чем на 5%, а затвердевание, вызванное облучением, также может быть подавлено. При этом частицы с размерами >20 нм следует хорошо контролировать, поскольку вблизи крупных частиц рост пустот значительно ускоряется. Особенности поверхности раздела между частицами оксида и матрицей стали очень важны для свойств устойчивости к облучению. На рисунке 11.20 показан пример наночастиц $Y_2Ti_2O_7$ с упорядоченной структурой пирохлора, когерентных с матрицей, и два пузырька He, которые образуются преимущественно на угловых гранях {111} нанооксида.

Важно отметить, что провести такое исследование межфазных особенностей и их влияние на эффективность облучения очень сложно, и соответствующие данные очень ограничены, так как ДУО-стали являются сильно магнитными, а наночастицы оксидов слишком малы, чтобы их можно было четко охарактеризовать. Необходимы дополнительные усилия для лучшего понимания влияния особенностей интерфейса на способность захвата и перемещения дефектов, вызванных облучением, а также на реакцию механических свойств.

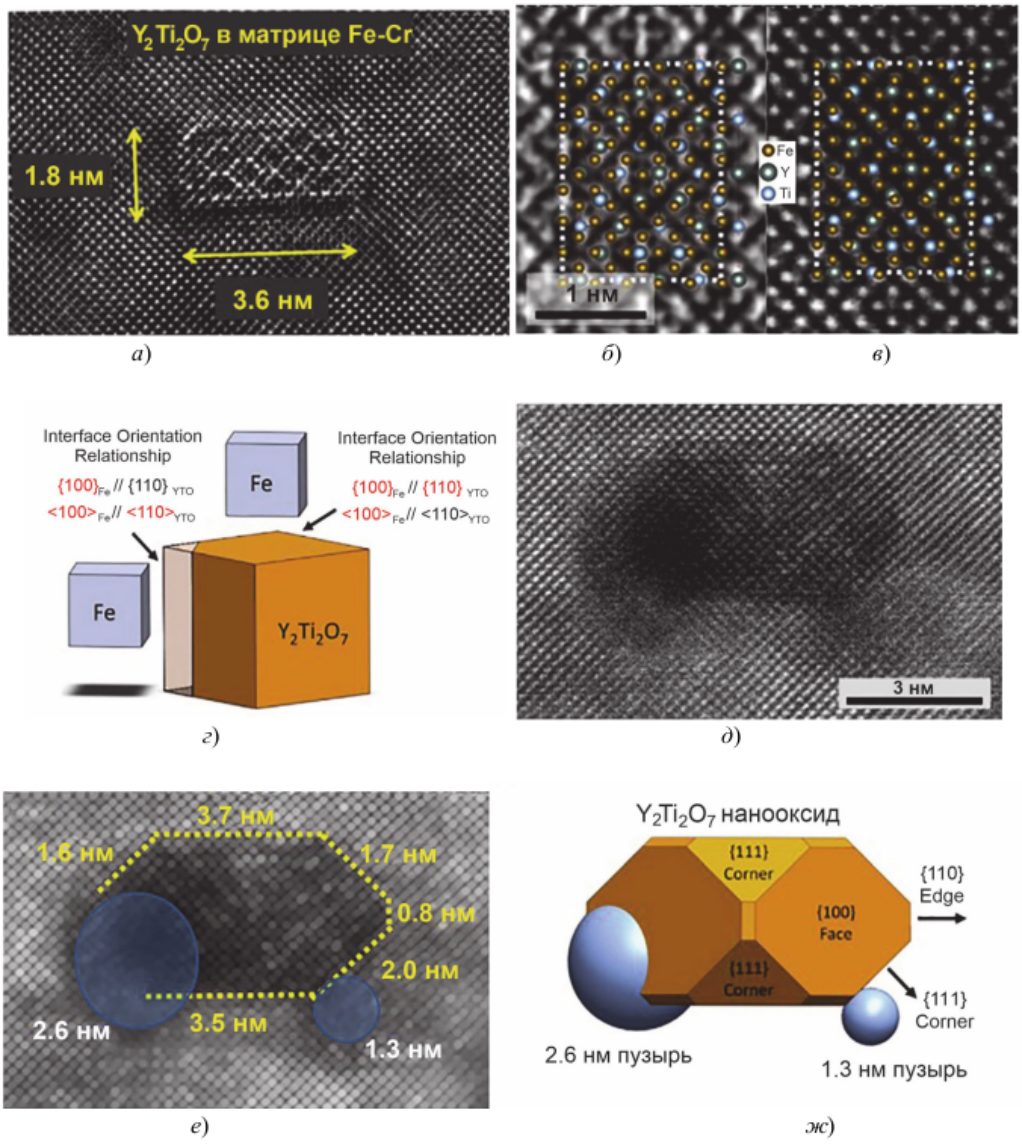


Рис. 11.20. Влияние наночастиц на устойчивость ДУО-стали к облучению:
а) частица $Y_2Ti_2O_7$ размером 1,8×3,6 нм, демонстрирующая больше полос от когерентных деформаций; *б*) изображение STEM и *в*) изображения серии фокусных волн на выходе центральной части более крупной частицы $Y_2Ti_2O_7$; *г*) представление элементарных ячеек Fe и $Y_2Ti_2O_7$ вместе с соотношениями ориентации интерфейсов; *д*) фактические и *е*) обработанные изображения HRSTEM, *ж*) соответствующая трехмерная полэдральная визуализация нанооксида с различными интерфейсами с низким индексом и положением двух пузырьков He, которые образуются преимущественно на угловых гранях {111}

11.2.3.3. Механические свойства при высоких температурах

Высокая прочность – еще одно преимущество ДУО-сталей. Предел текучести при комнатных температурах варьируется от 600 до 1600 МПа. Прочность при ползучести ДУО-сталей также различается в зависимости от температуры нагрева, но, как правило, она намного выше, чем у литых деформируемых сталей аналогичного состава (рис. 11.19). Очевидное различие в характеристиках ползучести между ДУО-сталями и традиционными сталями – незначительные первичные деформации ползучести при низких напряжениях и отсутствие каких-либо высоких третичных деформаций ползучести обычно наблюдаются для ДУО-сталей во время испытаний на ползучесть. Для обычных сталей крупнозернистость способствует повышению сопротивления ползучести, поэтому влияние мелкозернистой микроструктуры на характеристики ползучести заслуживает дальнейшей проверки. Усталостная прочность ДУО-сталей также намного выше, чем у обычных сталей, например, они не показывают циклического размягчения при деформации [366].

Высокая прочность ДУО-сталей тесно связана со стабильностью нанооксидов и нанокластеров при высокой температуре, которые проявляют способность к закреплению дислокаций. Во многих исследованиях продемонстрировано, что мелкие нанооксиды или нанокластеры стабильны после длительного (до 10 000 ч) старения при 700–800°C [386]. Они также остаются стабильными после старения в течение короткого времени (сотни часов) при высокой температуре (1150°C).

По составу и микроструктуре ДУО-стали обладают как минимум четырьмя механизмами упрочнения, включая дислокационное упрочнение (σ_{dis}), твердо-растворное упрочнение (σ_{ss}), зерно-граничное упрочнение (σ_{gb}) и дисперсионное упрочнение (σ_p). Следовательно, прочность (σ_y) ДУО-стали можно прогнозировать на основе этих механизмов прочности вместе с напряжением трения (σ_0) чистого железа:

$$\sigma_y = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_{gb} + \sqrt{\sigma_{dis}^2 + \sigma_p^2}. \qquad (11.2)$$

Наиболее важным механизмом упрочнения является дисперсионное упрочнение, определяемое нанооксидами или нанокластерами:

$$\sigma_p = \frac{0{,}81\,Mb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \frac{\ln(2r_s/r_0)}{\lambda - 2r_s}, \quad \lambda = 2\sqrt{\frac{2}{3}} r\left[\left(\frac{\pi}{4f}\right)^{1/2} - 1\right], \qquad (11.3)$$

где r – радиус частиц наноразмерного оксида, λ – среднее плоскостное расстояние между центрами наночастиц оксидов, ν – отношение Пуассона, r_0 – внутренний радиус границы ядра дислокации, который полагается равным величине вектора Бюргерса, $r_s = 0{,}816 \times r$ – средний радиус поперечного сечения наночастиц оксидов, f – объемная доля наноразмерного оксида. r, λ и f являются важными факторами упрочнения.

Для удобства, на рис. 11.21 представлена карта Эшби для вязкости разрушения в зависимости от текучести и прочность в широком диапазоне типов функциональных материалов.

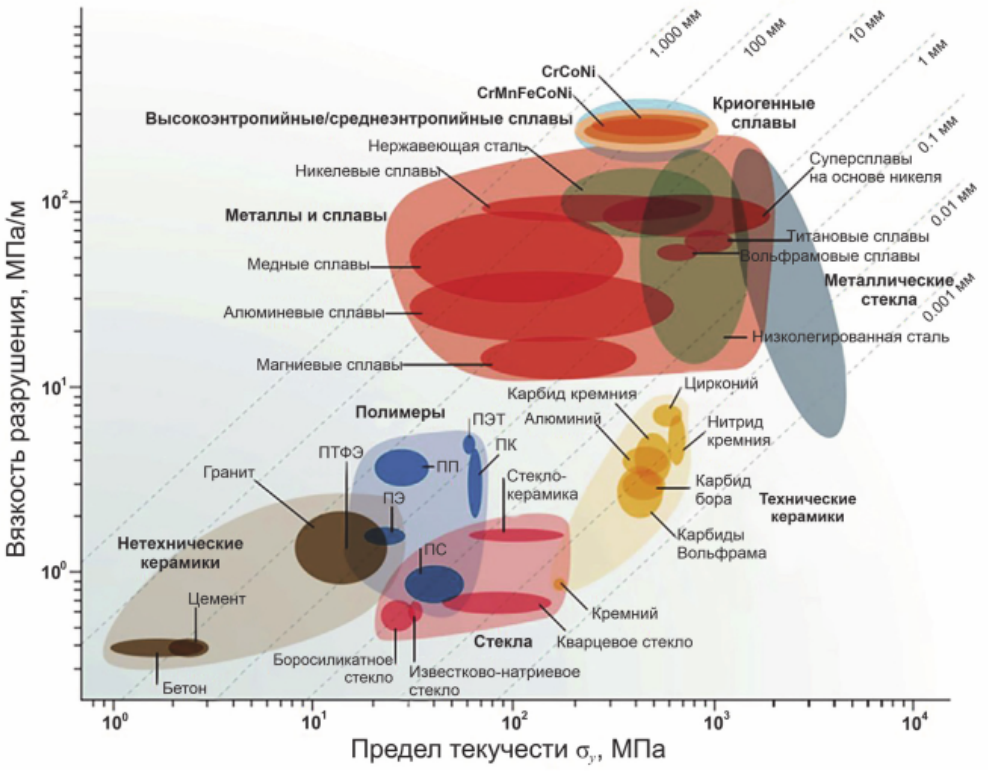


Рис.11.21. Вязкость разрушения как функция предела текучести и прочности для высокоэнтропийных сплавов в сравнении с широким диапазоном различных функциональных материалов [376, 383, 385]

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Глава 1

1. Апсэ, В.А. Физико-технические основы современной ядерной энергетики. Перспективы и экологические аспекты: учеб. пособие / В.А. Апсэ, А.И. Ксенофонтов, В.И. Савандер и др. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2014.
2. Андрианов, Е.С. Квантовая наноплазмоника: учеб. пособие / Е.С. Андрианов, А.П. Виноградов, А.В. Дорофеенко и др. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2015.
3. Грызунов, В.И. Физические свойства материалов: учеб. пособие / В.И. Грызунов, Т.И. Грызунова, О.А. Клецова и др. – М.: ФЛИНТА. 2020.
4. Да Роза, А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы / А. Да Роза; пер. с англ. под ред. С.П. Малышенко, О.С. Попеля. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010.
5. Даффи, Дж. Основы солнечной теплоэнергетики: Учебно-справочное руководство / Дж. Даффи, У. Бекман; пер. с англ. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2013.
6. Дмитриев, А.С. Введение в наноэнергетику / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2011.
7. Кульбачинский, В.А. Физика наносистем / В.А. Кульбачинский – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2022.
8. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии: учеб. пособие / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2013.
9. Стародуб, В.А. Материалы современной электроники и спинтроники / В.А. Стародуб, Т.Н. Стародуб, О.Н. Кажева и др. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018.
10. Тетельмин, В.В. Физические основы традиционной и альтернативной энергетики: учеб. пособие / В. В. Тетельмин, В. А. Язев. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2016.
11. Товбин, Ю.К. Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации термодинамических параметров / Ю.К. Товбин // Журнал физической химии. – 2021. – № 4 (95). – С. 483–507.
12. Урусов, В.С. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. – М.: ГЕОС, 2012.
13. Фортов, В.Е. Энергетика в современном мире / В.Е. Фортов, О.С. Попель. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011.
14. Шепелевич, В. Г. Зеренная структура металлов: учеб. пособие / В.Г. Шепелевич. – Минск: БГУ, 2019.
15. Шиманский, В.И. Основы физики твердого тела: учеб.-метод. пособие / В.И. Шиманский, Е.П. Туромша, Н.Н. Кольчевский. – Минск: БГУ, 2021.
16. Chen, Y. Recyclable ammonia uptake of a MIL series of metal-organic frameworks with high structural stability / Y. Chen, F. Zhang, Y. Wang et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2018. – № 258. – P.170–177.
17. Choudhary, K. Recent advances and applications of deep learning methods in materials science / K. Choudhary, B. DeCost, C.-H. Chen, et al. // Computational Materials. – 2022. – № 8 (59).
18. Glass, C.W. USPEX – Evolutionary crystal structure prediction / C.W. Glass, A.R. Oganov, N. Hansen // Computer Physics Communications. – 2006. – № 175. – P. 713–720.

19. Friederich, P. Machine-learned potentials for next-generation matter simulations / P. Friederich, F. Häse, J. Proppe, et al // Nature Materials. – 2021. – № 20. – P. 750–761.

20. Fuhr, A.S. Deep Generative Models for Materials Discovery and Machine Learning-Accelerated Innovation / A.S. Fuhr, B.G. Sumpter // FRONTIERS IN MATERIALS. – 2022. – № 9. – P. 865270.

21. Furukawa, H. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks / H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe et al. // Science. – 2013. – № 341(6149). – P. 1230444.

22. Jain, A. Computational predictions of energy materials using density functional theory / A. Jain, Y. Shin, K. Persson // Nature Reviews Materials. – 2016. – № 15004.

23. Kim, D.Y. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon / D.Y. Kim, S. Stefanoski, O.O. Kurakevych et al. // Nature Materials. – 2015. – № 14. – P. 169–173.

24. Kocevski, V. Predicting and accessing metastable phases / V. Kocevski, J.A. Valdez, B.K. Derby et al. // Materials Advances. – 2023. – № 4. – P. 1101–1112.

25. Ma, Y. Transparent dense sodium / Y. Ma, M.I. Eremets, A.R. Oganov et al. // Nature. – 2009. – № 458.– P. 182–185.

26. Moskovskikh, D. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics / D. Moskovskikh, S. Vorotilo, V. Buinevich et al. // Scientific Reports. – 2020. – № 10 (1). – P. 19874.

27. Niu, H. Variable-composition structural optimization and experimental verification of MnB_3 and MnB_4 / H. Niu, Chen X.-Q., Ren W. et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – № 16 (30). – P. 15866–15873.

28. Oganov, A.R. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications / A.R. Oganov, C.W. Glass // Journal of Chemical Physics. – 2006. – № 124 (24). – P. 244704.

29. Oganov, A.R. Ionic high-pressure form of elemental boron / A.R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, et al. // Nature. – 2009. – № 457.– P. 863–867.

30. Pan, Y. DFT prediction of a novel molybdenum tetraboride superhard material / Y. Pan, X. Wang, S. Li et al. // RSC Advances. – 2018. – № 8. – P. 18008–18015.

31. Platonenko, A. Interstitial carbon defects in silicon. A quantum mechanical characterization through the infrared and Raman spectra / A. Platonenko, F.S. Gentile, F. Pascale et al. // Journal of Computational Chemistry. – 2021. – № 42 (12). – P. 806–817.

32. Price, S.L. Predicting crystal structures of organic compounds / S.L. Price //Chemical Society Reviews. – 2014. – № 43. – P. 2098–2111.

33. Tolborg, K. Free energy predictions for crystal stability and synthesisability / K. Tolborg, J. Klarbring, A.M. Ganose et al. // Digital Discovery. – 2022. – № 1 (5). – P. 586–595.

34. Trivedi, J. Modelling the growth dynamics of sustainable renewable energy – Flourishing green financing / J. Trivedi, D. Chakraborty, H. Nobanee // Energy Policy. – 2023. – № 183. – P. 113846.

35. Wang, O. The unexpectedly rich reconstructions of rutile TiO_2(011)-(2×1) surface and the driving forces behind their formation: an *ab initio* evolutionary study / O. Wang, A.R. Oganov, O.D. Feya et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – № 18 (29). – P. 19549–19556.

36. Wang, Y. CALYPSO: A method for crystal structure prediction / Y. Wang, J. Lv, L. Zhu et al. // Computer Physics Communications. – 2012. – № 183 (10). – P. 2063–2070.

37. Yu, R. Crystal structures of transition metal pernitrides predicted from first principles / R. Yu, E. Sun, L. Jiao et al. // RSC Advances. – 2018. – № 8 (64). – P. 36412–36421.

38. Young, T.A. A transferable active-learning strategy for reactive molecular force fields / T.A. Young, T. Johnston-Wood, V.L. Deringer et al. // Chemical Science. – 2021. – № 12. – P. 10944 – 10955.

39. Zhu, Q. Denser than diamond: Ab initio search for superdense carbon allotropes / Q. Zhu, A.R. Oganov, M.A. Salvado et al. // Physical Review B. – 2011. – № 83.– P. 193410.

40. Yao, Z. Assessing the design rules of electrides / Z. Yao, Y. Zhao, W. Zhang et al. // Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – № 12. – P. 7766–7774.

41. Zhang, J. The crystal structures, phase stabilities, electronic structures and bonding features of iridium borides from first-principles calculations / J. Zhang, Y. Jin, C. Zhang et al. // RSC Advances. – 2022. – № 12. – P. 11722–11731.

42. Zhang, T. Toward Quantitative Bio-sensing with Nitrogen-Vacancy Center in Diamond / T. Zhang, G. Pramanik, K. Zhang et al. // ACS Sensors. – 2014. – № 2021. – № 6 (6). – P. 2077–2107.

Глава 2

43. Амензаде, Ю.А. Теория упругости / Ю.А. Амензаде. – М.: Высшая школа, 1976.

44. Андриевский, Р.А. Прочность наноструктур / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер // УФН. –2009. – №4 (179). – С. 337–358.

45. Бабичев, А.П. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковкий и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991.

46. Бреховских, Л.М. Введение в механику сплошных сред (в приложении к теории волн) / Л.М. Бреховских, В.В. Гончаров. – М.: Наука, 1982.

47. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов на субмикро- и наношкале. Недавние результаты и достижения (Обзор) / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2021. – № 1 (63). – С. 3–42.

48. Дмитриев, А.С. Физико-химия наноструктур: учеб. пособие / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2013.

49. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // УФН. – 2007. – № 3 (177). – С.233–274.

50. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

51. Зоммерфельд А. Механика деформируемых сред / А. Зоммерфельд. – М.: ИЛ, 1954.

52. Ильюшин, А.А. Механика сплошной среды / А.А. Ильюшин. – М.: МГУ, 1990.

53. Кац, А.М. Теория упругости: учебник для студентов вузов / А.М. Кац. – СПб.: Лань, 2002.

54. Кожин, В.Н. Определение критической величины раскрытия трещины (CTOD) по испытаниям образцов на трехточечный изгиб / В.Н. Кожин, В.И. Астафьев, А.В. Иоффе и др. // Вестник Евразийской науки. – 2021. – №3 (13).

55. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика: учеб. пособие для вузов: В 10 т. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – 5-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – Т.7: Теория упругости.

56. Петухов, Б.В. Переход от твердорастворного разупрочнения к упрочнению в пластичности кристаллических материалов как проявление квазилокализации дислокационных кинков / Б.В. Петухов // Физика твердого тела. – 2022. – № 12 (64). – С.1972–1979.

57. Работнов, Ю.Н. Механика деформируемого твёрдого тела: учеб. пособие для вузов / Ю.Н. Работнов. – М.: Наука, 1988.

58. Седов, Л.И. Механика сплошной среды: В 2 т. / Л.И. Седов. – СПб.: Лань, 2004. – Т.1.

59. Федотов, А. К. Физическое материаловедение: учеб. Пособие: В 3 ч. / А.К. Федотов, В.М. Анищик, М.С. Тиванов. – Минск: Вышэйшая школа, 2015. – Ч. 3. Материалы энергетики и энергосбережения.

60. Фомин, В.М. Теоретико-экспериментальный метод определения упругих характеристик наноматериалов / В.М. Фомин, А.А. Филиппов // Доклады Академии наук. – 2019. – №5 (489). – С. 469–472.

Глава 3

61. Безус, Е.А. Дифракционная оптика и нанофотоника / Е.А. Безус, Д.А. Быков, Л.Л. Досколович и др. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2014.

62. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов и др. // Успехи химии. – 2005. – № 6 (74). – С. 539–574.

63. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

64. Иродов, И.Е. Электромагнетизм. Основные законы / И.Е. Иродов. – 9-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014.

65. Кравченко, А.Ф. Магнитная электроника: учеб. пособие / А.Ф. Кравченко. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2002.

66. Розенблат, М.А. Магнитные элементы автоматики и вычислительной техники / М.А. Розенблат. – 2-е изд. – М.: Наука, 1974.

67. Салех, Б. Оптика и фотоника. Принципы и применения : учеб. Пособие: В 2 т. / Б. Салех, М. Тейх / пер. с англ. В.Л. Дербова. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2012. – Т.2.

68. Сорокин, В.С. Материалы и элементы электронной техники: учебник: В 2 т. / В.С. Сорокин, Б.Л. Антипов, Н.П. Лазарева. – М.: ИЦ «Академия», 2006. – Т.2: Активные диэлектрики, магнитные материалы, элементы электронной техники.

69. Стародубцев, Ю.Н. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов // Ю.Н. Стародубцев, В.Я. Белозеров. – Екатеринбург: Издательство Урал. университета, 2002.

70. Стародубцев, Ю.Н. Магнитомягкие материалы: энциклопед. словарь-справочник / Ю.Н. Стародубцев. – М.: Техносфера, 2011.

71. Тишин, А.М. Наноразмерный магнетизм: учеб. пособие для вузов / А.М. Тишин, Ю.И. Спичкин. – М.: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012.

72. Уланов, В.А. Электрические и магнитные свойства металлов, полупроводников и диэлектриков: учеб. пособие / В.А. Уланов, А.В. Голенищев-Кутузов. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2015.

73. Целебровский, Ю.В. Электротехническое и конструкционное материаловедение: учеб. пособие / Ю.В. Целебровский. – Новосибирск: Издательство НГТУ, 2019.

74. Элементарный учебник физики: учеб. пособие: В 3 т. / под ред. Г.С. Ландсберга. 16-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2021. – Т.2: Электричество и магнетизм.

75. Wang, H. Magnetic Functional Materials: Synthesis, Characterization and Application: A New Open Special Issue in Materials / H. Wang, Y. Wang, D. Yang // Materials (Basel). – 2022. – №15.

Глава 4

76. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. В 2 т. / Н. Ашкофт, Н. Мермин; под. ред. М.И. Каганова. – М.: Мир, 1979. – Т.1.

77. Байков, В.И. Теплофизика. Неравновесные процессы тепломассопереноса: учеб. пособие / В.И. Байков, А.К. Федотов, А.И. Шнип. – Минск : Вышэйшая школа, 2018.

78. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009.

79. Дмитриев, А.С. Введение в нанотеплофизику / А.С. Дмитриев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

80. Дмитриев, А.С. Тепловые процессы в наноструктурах / А.С. Дмитриев. – М. Издательство МЭИ, 2012.

81. Дмитриев, А.С. Теплофизические проблемы наноэнергетики. Часть 1 / А.С. Дмитриев // Теплоэнергетика. – 2010. – №12. – С.13–22.

82. Дмитриев, А.С. Теплофизические проблемы наноэнергетики. Часть 2 / А.С. Дмитриев // Теплоэнергетика. – 2011. – №4. – С.22–36.

83. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения / П.Н. Дьячков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006.

84. Киттель, Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. А.А. Гусева, А.В. Пахнева. – М.: Наука, 1978.

85. Кутателадзе, С.С. Основы теории теплообмена / С.С. Кутателадзе. – М.: Атомиздат, 1979.

86. Раков, Э Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006.

87. Суздалев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – 2-е изд., испр. – М.: Либроком, 2009.

88. Abramson, A.R. Fabrication and Characterization of a Nanowire/Polymer-Based Nanocomposite for a Prototype Thermoelectric Device / A.R. Abramson, W.C. Kim, S.T. Huxtable et al. // Journal Microelectromechanical Systems. – 2004. – № 3 (13). – P. 505–513.

89. Bonca, J. Electron Transport in Nanosystems / J. Bonca, S. Kruchinin. – Springer Science + Business Media, 2008.

90. Cahill, D.G. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 / D.G. Cahill, P.V. Braun, G. Chen et al. // Applied Physics Reviews. – 2014. – № 1 (1). – P. 011305.

91. Carey, V. P. A Review of heat transfer physics / V.P. Carey, G. Chen, C. Grigoropoulos et al. // Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering. – 2008. – № 12 (1). – P. 1–60.

92. Chen, G. Nanoscale energy transport and conversion: a parallel treatment of electrons, molecules, phonons, and photons / G. Chen. – Oxford University Press, 2005.

93. Gustavsson, M. Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors / M. Gustavsson, E. Karawacki, S.E. Gustafsson // Review of Scientific Instruments. – 1994. – № 65. – P. 3856–3859.

94. Harris, A. Measuring the thermal conductivity of heat transfer fluids via the modified transient plane source (MTPS) / A. Harris, S. Kazachenko, R. Bateman et al. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2014. – № 116. – P. 1309–1314.

95. Javey, A. Carbon Nanotube Electronics / A. Javey, J. Kong. – Springer Science & Business Media, 2009.

96. Ranjan, P. 2D materials: increscent quantum flatland with immense potential for applications / P. Ranjan, S. Gaur, H. Yadav et al. // Nano Convergence. – 2022. – № 9 (26).

97. Shinde, S.L. High Thermal Conductivity Materials / S.L. Shinde, J. Goela. – Springer Science & Business Media, 2006.

98. Sobhan, C.B. Microscale and Nanoscale Heat Transfer: Fundamentals and Engineering Applications / C.B. Sobhan, G.P. Peterson. – CRC Press, 2008.

99. Volz, S. Microscale and Nanoscale Heat Transfer / S. Volz. – Berlin: Springer, 2007.

100. Wang, J. Carbon nanotube thermal transport: Ballistic to diffusive / J. Wang, J.-S. Wang // *Applied Physics Letters.* – 2006. – № 88 (11).

101. Yang, H. Microtexture, microstructure evolution, and thermal insulation properties of Si_3N_4/silica aerogel composites at high temperatures / H. Yang, F. Ye. // RSC Advances. – 2022. – № 19. – P. 12226–12234.

102. Yeon, S. Analysis of heat flow in modified transient plane source (MTPS) measurements of the thermal effusivity and thermal conductivity of materials / S. Yeon, D.G. Cahill // Review of Scientific Instruments. – *2024.* – № 95 (3). – P. 034903.

103. Zhang, R.-Z. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties / R.-Z. Zhang, M.J. Reece // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – № 7. – P. 22148–22162.

104. Zheng, Q. Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials / Q. Zheng, S. Kaur, C. Dames et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2020. – № 151. – P. 119331.

Глава 5

105. Азаренков, Н.А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк и др. – М.: ЛИБРОКОМ, 2021.

106. Балдаев, Л.Х. Применение термобарьерных покрытий для лопаток современных газотурбинных установок на примере ГТД-110М / Л.Х. Балдаев, С.Л. Балдаев, И.В. Мазилин и др. // Надежность и безопасность энергетики. – 2016. – № 2 (33). – С. 70–72.

107. Горлов, Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий / Ю.П. Горлов. – М.: Высшая школа, 1989.

108. Девойно, О.Г. Формирование функционально-градиентных покрытий комбинированным методом газотермического напыления и лазерной обработки / О.Г. Девойно, А.П. Пилипчук, С. Лочс // Актуальные вопросы машиноведения. – 2019. – № 8. – С. 277–282.

109. Дмитриев, А.С. Введение в наноэнергетику / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2011.

110. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010.

111. Колмаков, А.Г. Основы технологий и применение наноматериалов / А.Г. Колмаков, С.М. Баринов, М.И. Алымов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.

112. Медников, А.Ф. Обзор современных способов формирования термобарьерных покрытий / А.Ф. Медников, К.С. Медведев, Г.В. Качалин и др. // Глобальная энергия. – 2023. – № 29 (4). – С.132–148.

113. Оковитый, В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий / В.В. Оковитый // Наука и техника. – 2015. – № 5. – С. 26–32.

114. Основы пластической деформации наноструктурных материалов / А.М. Глезер, Э.В. Козлов, Н.А. Конева и др. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016.

115. Панин, А.В. Методы нанесения защитных покрытий: учеб. пособие / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, А.Г. Колмаков. – Томск: Издательство ООО «СПБ Графикс», 2020.

116. Панков, В.П. Теплозащитные покрытия лопаток турбин авиационных газотурбинных двигателей / В.П. Панков, А.Л. Бабаян, М.В. Куликов и др. // Ползуновский вестник. – 2021. – № 1. – С. 161–172.

117. Сомова, Е.В. Современные угольные энергоблоки на суперсверхкритические параметры пара (обзор) / Е. В. Сомова, А. Н. Тугов, А. Г. Тумановский // Теплоэнергетика. – 2023. – № 2. – С. 5–23.

118. Шляпников, В.Н. Силовая и деформационная модели поврежденности и разрушения при ползучести / В.Н. Шляпников, А.А. Туманов // Физическая мезомеханика. – 2018. – № 21 (3). – С. 70–85.

119. Шайбель, Д. Испытания термобарьерных покрытий компонентов горячего тракта ГТУ с низкой проводимостью / Д. Шайбель, К. Фик, Ш. Элбел и др. // Газотурбинные технологии. – 2021. – № 3 (178). – С. 26–32.

120. Bhavar, V. A Review on functionally gradient materials (FGMs) and their applications / V. Bhavar, P. Kattire, S. Thakare et al. // Materials Science and Engineering: IOP Conf. Series. – 2017. – № 229. – P. 012021.

121. Gizynski, M. Sintering characteristics of thermal barrier YSZ coatings made by suspension plasma spraying / M. Gizynski, X. Chen, H. Araki et al. // Journal of Thermal Spray Technology. – 2022. – № 31. – P. 1521–1539.

122. He, J. High temperature performance of materials for future power plants: Doctoral thesis / J. He. – Stockholm, 2016.

123. Huo, P. Microstructures and properties of $Sm_2(Zr_{0.7}\ Ce_{0.3})_2\ O_7$/8YSZ double-ceramic-layer thermal barrier coatings deposited by atmospheric plasma spraying / P., Huo, W. Song, X. Zhou, et al. // Journal of Thermal Spray Technology. – 2019. – № 28. – P. 986–999.

124. Jing, F. Quantitative characterization of the interfacial damage in EB-PVD thermal barrier coating / F. Jing, J. Yang, S. Tang et al. // Coatings. – 2022. – № 12. – P. 984.

125. Levi, C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems / C.G. Levi // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2004. – № 8 (1). – P. 77–91.

126. Li, M. Phase structure and thermal conductivities of Er_2O_3 stabilized ZrO_2 toughened $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics for thermal barrier coatings / M. Li, L. Guo, F. Ye // Ceramics International. – 2016. – № 42 (15). – P. 16584–16588.

127. Liu, L. Present status and prospects of nanostructured thermal barrier coatings and their performance improvement strategies: A review / L. Liu, S. Wang, B. Zhang et al. // Journal of Manufacturing Processes. – 2023. – № 97. – P. 12–34

128. Lv, B. Advances in numerical modeling of environmental barrier coating systems for gas turbines / B. Lv, X. Jin, J. Cao et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – № 40 (9). – P. 3363 – 3379.

129. Poerschke, D.L. Silicate deposit degradation of engineered coatings in gas turbines: progress toward models and materials solutions / D.L. Poerschke, R.W. Jackson, C.G. Levi // Annual Review of Materials Research. – 2017. – № 47 (1). – P. 297–330.

130. Pourshahsavari, R. Hot corrosion and thermal shock performance of nanoparticulate YSZ coatings deposited via suspension plasma spraying (SPS) / R. Pourshahsavari, A. Yaghtin, N. Hosseinabadi // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – № 297. – P. 127406.

131. Rezanka S. Investigation of the resistance of open-column-structured PS-PVD TBCs to erosive and high-temperature corrosive attack / S. Rezanka, D.E. Mack, G. Mauer et al. // Surface and Coatings Technology. – 2017. – № 324. – P. 222–235.

132. Tominaga, J. 3-Steam turbine cycles and cycle design optimization: advanced ultrasupercritical thermal power plants and nuclear power plants. In. Woodhead Publishing Series in Energy / J. Tominaga // Advances in Steam Turbines for Modern Power Plants (Second Edition), Woodhead Publishing, 2022. – P. 41–60.

133. Vaßen, R. A Perspective on thermally sprayed thermal barrier coatings: current status and trends / R. Vaßen, E. Bakan, D.E. Mack et al. // Journal of Thermal Spray Technology. – 2022. – № 31 (4). – P. 685–698.

134. Yao, J. Effect of initial temperature on the microstructure and properties of Stellite-6/Inconel 718 functional gradient materials formed by laser metal deposition / J. Yao, B. Xin, Y. Gong // Materials. – 2021. – № 14 (13). – P. 3609.

135. Zhang, X. Al_2O_3-modified PS-PVD 7YSZ thermal barrier coatings for advanced gas-turbine engines / X. Zhang, Z. Deng, H. Li et al. // npj Materials Degradation. – 2020. – №4. – P.31.

136. Zhao, S. A simple non-destructive method to indicate the spallation and damage degree of the double-ceramic-layer thermal barrier coating of $La_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$ and 8YSZ:Eu / S. Zhao, Z. Yu, Z. Ling, et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2013. – № 33 (11). – P. 2207–2213.

137. Global energy monitor. – URL: https://globalenergymonitor.org.

Глава 6

138. Алехин, В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов / В.П. Алехин. – М.: Наука, 1983.

139. Батраков, А.А. Исследование физико-химических свойств наноструктурированных материалов. Часть 1, 2 / А.А. Батраков, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2017. – Ч.1. – 80 с.; Ч.2.

140. Дедов, А.В. Обзор современных методов интенсификации теплообмена при пузырьковом кипении / А.В. Дедов // Теплоэнергетика. – 2019. – №12. – С.18–54.

141. Дмитриев, А.С. Физико-химия наноструктур: учеб. пособие / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2013.

142. Киселев, В.Ф. Основы физики поверхности твердого тела / В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. – М.: Издательство МГУ им. М.В. Ломоносова, 1999.

143. Кутателадзе, С.С. Основы теории теплообмена / С.С. Кутателадзе. – 5-е изд., перераб. – М.: Атомиздат, 1979.

144. Лабунцов, Д.А. Механика двухфазных систем / Д.А. Лабунцов, В.В. Ягов. – М.: Издательство МЭИ, 2000.

145. Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел, деталей технологического и энергетического оборудования: межвузовский сборник научных трудов. Выпуск 13 / под ред. В.В. Измайлова. – Тверь: Тверской государственный технический университет, 2020.

146. Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твёрдых тел, деталей технологического и энергетического оборудования: межвузовский сборник научных трудов. Выпуск 14 / под ред. В.В. Измайлова. – Тверь: Тверской государственный технический университет, 2021.

147. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин и др. – М.: Наука, 2006.

148. Панин, В.Е. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий: учеб. пособие / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010.

149. Праттон, М. Введение в физику поверхности / М. Праттон. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2000.

150. Хокинг, М. Металлические и керамические покрытия: получение, свойства и применение / М. Хокинг, В. Васантасри, П. Сидки; пер. с англ. под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Мир, 2000.

151. Babenko, D.D. Thermohydrodynamic processes of droplet evaporation and boiling on functional nanomaterials surfaces / D.D. Babenko, A.S.Dmitriev, I.A.Mikhailova //Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – № 1565. – P. 012010.

152. Baxter, S. The water repellency of fabrics and a new water repellency test / S. Baxter, A.B.D. Cassie // Journal of the Textile Institute Transactions. – 1945. – № 36 (4). – P. 67–90.

153. Bergles, A.E. Characteristics of nucleate pool boiling from porous metallic coatings / A.E. Bergles, M.C. Chyu // ASME Journal of Heat Transfer. – 1982. – № 104. – P. 279–285.

154. Cassie, A.B.D. Large contact angles of plant and animal surfaces / A.B.D. Cassie, S. Baxter // Nature. – 1945. – № 155. – P. 21–22.

155. Cassie, A.B.D. Wettability of porous surfaces / A.B.D. Cassie, S. Baxter // Transactions of the Faraday Society. – 1944. – № 40. – P. 546–551.

156. Chang, J.Y. Enhanced boiling heat transfer from microporous surfaces: effects of a coating composition and method / J.Y. Chang, S.M. You // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1997. – № 40 (18). – P. 4449–4460.

157. Cho, H. J. Nanoengineered materials for liquid–vapour phase-change heat transfer / H.J. Cho, D.J. Preston, Y. Zhu, et al. // Nature Reviews Materials. – 2017. – № 2 (2). – P. 16092.

158. Darmanin, T. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature / T. Darmanin, F. Guittard // Materials Today. – 2015. – № 18 (5). – P. 273–285.

159. Kumar, G.U. A review on the role of laser textured surfaces on boiling heat transfer / G.U. Kumar, S. Suresh, C.S.S. Kumar et al. // Applied Thermal Engineering. – 2020. – № 174. – P. 115274.

160. Limbeek, M.A.J. Origin of spray formation during impact on heated surfaces / M.A.J. Limbeek, P.B.J. Hoefnagels, C. Sunabc et al. // Soft matter. – 2017. – № 13 (41). – P. 7514–7520.

161. Liu, B. Experimental and theoretical study of pool boiling heat transfer and its CHF mechanism on femtosecond laser processed surfaces / B. Liu, J. Liu, Y. Zhang et al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2019. – № 132. – P. 259–270.

162. Miljkovic, N. Condensation heat transfer on superhydrophobic surfaces / N. Miljkovic, E.N. Wang // MRS Bulletin. – 2013. – № 38. – P. 397–406.

163. Nguyen, T.-B. Critical heat flux enhancement in pool boiling through increased rewetting on nanopillar array surfaces / T.-B. Nguyen, D. Liu, M.I. Kayes, M.I. et al. // Scientific Reports. – 2018. – № 8. – P. 4815.

164. Preston, D.J. Scalable Graphene Coatings for Enhanced Condensation Heat Transfer / D.J. Preston, D.L. Mafra, N. Miljkovic et al. // Nano Letters. – 2015. – № 15 (5). – P. 2902–2909.

165. Shao, Y. Shape memory superhydrophobic surface with switchable transition between “Lotus Effect” to “Rose Petal Effect” / Y. Shao, J. Zhao, Y. Fan et al. // Chemical Engineering Journal. – 2020. – № 382 (2). – P. 122989.

166. Thome, J.R. Enhanced boiling heat transfer / J.R. Thome. – New York: Hemisphere Pub. Corp., 1990.

167. Wenzel, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel // Industrial & Engineering Chemistry. – 1936. – № 28 (8). – P. 988– 994.

168. Yagov, V.V. Nucleate boiling heat transfer: possibilities and limitations of theoretical analysis / V.V. Yagov // Heat Mass Transfer. – 2007. – № 45. – P. 881–892.

Глава 7

169. Бараненко, А.В. Применение веществ с фазовыми переходами для аккумулирования тепловой энергии / А.В. Бараненко, П.А. Кузнецов, В.Ю. Захарова и др. // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2018. – № 18 (6). – С. 990–1000.

170. Бекман, Г. Тепловое аккумулирование энергии / Г. Бекман, П.В. Гилли; пер. с англ. под ред. В.М. Бродянского. − М.: Мир, 1987.

171. Дмитриев А.С. Введение в наноэнергетику: учеб. пособие /А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2011.

172. Носкин, Г.В. Гибридный накопитель электрической энергии на основе литий-ионных аккумуляторов и блоков суперконденсаторов для систем электроснабжения возвращаемых космических аппаратов / Г.В. Носкин, Е.С. Хаванов, Р.А. Бесчастный // Лесной вестник. – 2019. – № 23 (4). – С. 39–48.

173. Скундин, А.М. Литий-ионные аккумуляторы: учеб. пособие / А.М. Скундин, Т.Л. Кулова, О.Ю. Григорьева. – М.: Издательство МЭИ, 2022.

174. Чудновец, С.П. Накопители электрической энергии для систем генерирования электрической энергии / С.П. Чудновец, С.А. Харитонов // Научный вестник НГТУ. – 2013. – №1 (50). – С. 163–172.

175. Asenbauer, J. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites / J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel et al. // Sustainable Energy & Fuels. – 2020. – № 4. – P. 5387–5416.

176. Carbonell, D. Numerical and experimental evaluation of ice storages with ice on capillary mat heat exchangers for solar-ice systems / D. Carbonell, M. Battaglia, D. Philippen et al. // International Journal of Refrigeration. – 2018. – № 88. – P. 383–401.

177. Chang, C. Influence of morphology and structure on electrochemical performances of Li-ion battery Sn anodes / C. Chang, L Liu, S. Wang // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – № 49. – P. 5930–5935.

178. Cheng, H. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries / H. Cheng, J.G. Shapter, Y. Li et al. //Journal of Energy Chemistry. – 2021. – № 57. – P. 451–468.

179. Das, B. SnO and SnO·CoO nanocomposite as high-capacity anode materials for lithium ion batteries / B. Das, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari // Materials Research Bulletin. – 2016. – № 74. – P. 291–298.

180. Desai, F. Thermochemical energy storage system for cooling and process heating applications: A review / F. Desai, S.P. Jenne, P. Muthukumar et al. // Energy Conversion and Management. 2021. – № 229. – P. 113617.

181. Ding, J. Carbon coated SnO_2 particles stabilized in the elastic network of carbon nanofibers and its improved electrochemical properties / J. Ding, Z. Lu, M. Wu et al. // Materials Chemistry and Physics. – *2018*. – № 215. – P. 285–292.

182. Dmitriev, A.S. Comparative analysis of the efficient energy supply of microrobots based on graphene phase-change materials / A.S. Dmitriev, A.A. Zhukov, I.A. Mikhailova // Nanobiotechnology Reports. – 2023. – № 18. – P. 916–926.

183. Dong, S. Trivalent Ti self-doped $Li_4Ti_5O_{12}$: A high performance anode material for lithium-ion capacitors / S. Dong, X. Wang, L. Shen et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – № 757. – P. 1–7.

184. Dubey, R.J.-C. Silicon oxycarbide-antimony nanocomposites for high-performance Li-ion battery anodes / R.J.-C. Dubey, P.V.W. Sasikumar, N. Cerboni et al. // Nanoscale. – 2020. – № 12. – P. 13540–13547.

185. Dyatkin, B. High capacitance of coarse-grained carbide derived carbon electrodes / B. Dyatkin, O. Gogotsi, B. Malinovskiy et al. // Journal of Power Sources. – 2016. – № 306. – P. 32–41.

186. Eatemadi, A. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications / A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo et al. // Nanoscale Research Letters. – 2014. – № 9 (1). – P. 393.

187. Faisal, M.S.S. Activated carbons of pistachio and acorn shells for supercapacitor electrodes with $TEABF_4$/PC solutions as electrolytes / M.S.S. Faisal, F. Abedin, R. Asmatulu // Carbon Letters. – 2020. – № 30 (5). – P. 509–520.

188. Feng, Y. Mo-doped SnO_2 nanoparticles embedded in ultrathin graphite nanosheets as a high reversible capacity, superior rate and long cycle life anode material for lithium-ion batteries / Y. Feng, K. Wu, Y. Sun et al. // *Langmuir*. – 2020. – № 36 (31). – P. 9276–9283.

189. Ferrari, A. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon / A. Ferrari, J. Robertson // Physical Review B. – 2000. – № 61 – P. 14095–14107.

190. Gao, F. Highly efficient formation of Mn_3O_4-graphene oxide hybrid aerogels for use as the cathode material of high-performance lithium-ion batteries / F. Gao, S.H. Qin, Y.H. Zang et al. // *New Carbon Materials*. – 2020. – № 35. – P. 121–130.

191. Georgakilas, V. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures / V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek et al. // Chemical Reviews. – 2015. – № 115 (11). – P. 4744–4822.

192. Cherkashinin, G. $LiMO_2$ (M = Ni, Co) thin film cathode materials: a correlation between the valence state of transition metals and the electrochemical properties / G. Cherkashinin, D. Ensling and W. Jaegermann // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – № 2. – P. 3571–3580.

193. Gong, X. Surface-functionalized graphite as long cycle life anode materials for lithium-ion batteries / X. Gong, Y. Zheng, J. Zheng et al. // *ChemElectroChem*. – 2020. – № 7 (6). – P. 1465–1472.

194. Hao, H. Interfacial engineering of reduced graphene oxide for high-performance supercapacitor materials / H. Hao, J. Wang, Q. Lv et al. // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – № 878. – P.114679.

195. He, J. Antimony-based materials as promising anodes for rechargeable lithium-ion and sodium-ion batteries / J. He, Y. Wei, T. Zhai et al. // Materials Chemistry Frontiers. – 2018. – № 3. – P. 437–455.

196. He, W. A facile *in situ* synthesis of nanocrystal-FeSi-embedded Si/SiO_x anode for long-cycle-life lithium-ion batteries / W. He, Y. Liang, H. Tian // *Energy Storage Materials*. – *2017*. – № 8. – P. 119–126.

197. Hou, J. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium-ion batteries / J. Hou, Y. Shao, M.W. Ellis et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – № 13. – P. 15384–15402.

198. Hu, C. Light-motivated SnO_2/TiO_2 heterojunctions enabling the breakthrough in energy density for lithium-ion batteries / C. Hu, L. Chen, Y. Hu et al. // Advanced Materials. – 2021. – № 33 (49). – P. 2103558.

199. Jagadale, A. Lithium-ion capacitors (LICs): development of the materials / A. Jagadale, X. Zhou, R. Xiong et al. // Energy Storage Materials. – 2019. – № 19. – P. 314–329.

200. Jariwala, D. Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing / D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon // Chemical Society Reviews. – 2013. – № 42. – P. 2824–2860.

201. Jiang, Y. One-pot mechanochemical exfoliation of graphite and *in situ* polymerization of aniline for the production of graphene/polyaniline composites for high-performance supercapacitors / Y. Jiang, J. Ji, L. Huang et al. // RSC Advances**.** – 2020. – № 10. – P. 44688–44698.

202. Kahwaji, S. Organic phase change materials for thermal energy storage: influence of molecular structure on properties / S. Kahwaji, M.A. White // Molecules. – 2021. – № 26. – P. 6635.

203. Kondrat, S. A superionic state in nano-porous double-layer capacitors: insights from Monte Carlo simulations / S. Kondrat, N. Georgi, M.V. Fedorov et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – № 13. – P. 11359–11366.

204. Krüner, B. Carbide-derived carbon beads with tunable nanopores from continuously produced polysilsesquioxanes for supercapacitor electrodes / B. Krüner, C. Odenwald, A. Tolosa // Sustainable Energy & Fuels. – 2017. – № 1 (7). – P. 1588–1600.

205. Lin, Z. Graphene-wrapped $Li_4Ti_5O_{12}$ hollow spheres consisting of nanosheets as novel anode material for lithium-ion batteries / Z. Lin, Y. Yang, J. Jin et al. // Electrochimica Acta. – 2017. – № 254. – P. 287–298.

206. Lotnyk, A. Phase change thin films for non-volatile memory applications / A. Lotnyk, M. Behrens, B. Rauschenbach // Nanoscale Advances. – 2019. – № 1. – P. 3836–3857.

207. Lyu, X. Two-ply yarn supercapacitor based on carbon nanotube/stainless steel core-sheath yarn electrodes and ionic liquid electrolyte / X. Lyu, F. Su, M. Miao // Journal of Power Sources. – 2016. – № 307. – P. 489–495.

208. Meena, J. Green supercapacitors: review and perspectives on sustainable template-free synthesis of metal and metal oxide nanoparticles / J. Meena, S. Sivasubramaniam, E. David et al. // RSC Sustainability. – 2024. – № **2.** – № 1224–1245.

209. Meng, Y. Facile fabrication of flexible core–shell graphene/conducting polymer microfibers for fibriform supercapacitors / Y. Meng, L. Jin, B. Cai et al. // RSC Advances. – 2017. – № 7. – P. 38187–38192.

210. Mohammed, L. EMI-BF_4 electrolyte and Al_2O_3/PVDF-HFP modified PE separator for high capacitance retention and cycle stability in supercapacitors / L. Mohammed, B. Boating, M. Mwemezi et al. // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2022. – № 39. – P. 3003–3011.

211. Mohapatra, D. Carbon nano-onion-powered optically transparent and economical dye-sensitized solar cells / D. Mohapatra, S.S. Nemala, M.S. Sayed et al. // Nanoscale. – 2020. – № 12. – P. 20621–20630.

212. Novoselov, K.S. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. // Science. – 2004. – № 306. – P. 666–669.

213. Qiu, L. Review on micro/nano phase change materials for solar thermal applications / L. Qiu, Y. Ouyang, Y. Feng et al. // Renewable Energy. – 2019. – № 140. – P. 513–538.

214. Simon P., Gogotsi Y. Materials for electrochemicalcapacitors / P. Simon, Y. Gogotsi // Nature Materials. – 2008. – № 7 (11). – P. 845–854.

215. Salunkhe, R.R. Nanoarchitectured graphene-based supercapacitors for next-generation energy-storage applications / R.R. Salunkhe, Y.-H. Lee, K.-H. Chang et al. // Chemistry – A European Journal. – 2014. – № 20 (43). – P. 13838–13852.

216. Thomas, B. Hetero-porous, high-surface area green carbon aerogels for the next-generation energy storage applications / B. Thomas, S. Geng, M. Sain et al. // Nanomaterials. – 2021. – № 11 (3). – P. 653.

217. Wan, C. Self-stacked multilayer FeOCl supported on a cellulose-derived carbon aerogel: a new and high-performance anode material for supercapacitors / C. Wan, Y. Jiao,W. Bao et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – № 7. – P. 9556–9564.

218. ¸Yang, J. Cellulose/graphene aerogel supported phase change composites with high thermal conductivity and good shape stability for thermal energy storage / J. Yang, E. Zhang, X. Li et al. // Carbon. – 2016. – № 98. – P. 50–57.

219. ¸Yu, W. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review / W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan et al. // RSC Advances. – 2020. – № 10 (26). – P. 15328–15345.

220. Zhai, Z. A review of carbon materials for supercapacitors / Z. Zhai, L. Zhang, T. Du et al. // Materials & Design. – 2022. – № 221. – P. 111017.

221. Zhang, X. Research progress on the phase change materials for cold thermal energy storage / X. Zhang, Q. Shi, L. Luo et al. // Energies. – 2021. – № 14 (24). – P. 8233.

222. Zhu, S. Micro- and nano-encapsulated metal and alloy-based phase-change materials for thermal energy storage / S. Zhu, M.T. Nguyen, T. Yonezawa // Nanoscale Advances. – 2021. – № 3. – P. 4626–4645.

Глава 8

223. Баимова, Ю.А. Графен, нанотрубки и другие углеродные наноструктуры / Ю.А. Баимова, Р.Р. Мулюков. – М.: РАН, 2018.

224. Да Роза, А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы / А. Да Роза; пер. с англ. под ред. С.П. Малышенко, О.С. Попеля. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2010.

225. Дмитриев, А.В. Расчет термоэлектрических характеристик теллурида свинца при высоком уровне акцепторного легирования / А.В. Дмитриев // Вестник Московского Университета. Серия 3: Физика. Астрономия. – 2018. – № 6. – С. 95–98.

226. Дмитриев, А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – № 180 (8). – С. 821–838.

227. Дмитриев, А.С. Введение в нанотеплофизику / А.С. Дмитриев – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

228. Поздняков, Б.С. Термоэлектрическая энергетика / Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов. – М.: Атомиздат, 1974.

229. Рычагов, А.Ю. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов / А.Ю. Рычагов, Ю.М. Вольфкович, М.А. Воротынцев и др. // Электрохимическая энергетика. – 2012. – № 12 (4). – С. 167–180.

230. Alam, H. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials / H. Alam, S. Ramakrishna // Nano Energy. – 2013. – № 2 (2). – P. 190–212.

231. Beretta, D. Thermoelectrics: from history, a window to the future / D. Beretta, N. Neophytou, J. M. Hodges et al. // Materials Science and Engineering R. – 2019. – № 138. – P. 210–255.

232. Chikina, I. Thermoelectricity: from the iron arc of Alessandro Volta to radioisotope thermoelectric generators / I. Chikina, C. Goupil, S.G. Sharapov et al. // Physics Education. – 2024. – № 59 (1). – P. 015028.

233. Chung, D.-Y. A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications / D-Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis et al. // Science. – 2000. – № 287 (5455). – P. 1024–1027.

234. Gayner, C. Recent advances in thermoelectric materials / C. Gayner, K.K. Kar // Progress in Materials Science. – 2016. – № 83. – P. 330–382.

235. Hegde, G.S. Improved electrical conductivity and power factor in Sn and Se co-doped melt-grown Bi_2Te_3 single crystal / G.S. Hegde, A.N. Prabhu, M.K. Chattopadhyay // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2021. – № 32. P. 24871–24888.

236. Hegde, G.S. A review on doped/composite bismuth chalcogenide compounds for thermoelectric device applications: various synthesis techniques and challenges / G.S. Hegde, A. Prabhu // Journal of Electronic Materials. – 2022. – №51. – P. 2014–2042.

237. Hicks, L.D. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // Physical Review B. – 1993. – № 47 (19). – P. 12727–12731.

238. Hicks, L.D. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor / L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus // Physical Review B. – 1993. – № 47 (24). – P. 16631–16634.

239. Hu, L. Tuning multiscale microstructures to enhance thermoelectric performance of n-type bismuth-telluride-based solid solutions / L. Hu, H. Wu, T. Zhu et al. // Advanced Energy Materials. – 2018. – № 5 (17). – P.1500411.

240. Kim, D. How thermoelectric properties of *p*-type Tl-filled skutterudites are improved / D. Kim, K. Kurosaki, Y. Ohishi et al. // APL Materials. – 2013. – №1 (3). – P. 032115.

241. Lenoir, B. Effect of antimony content on the thermoelectric figure of merit of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys / B. Lenoir B, A. Dauscher, M. Cassart et al. // Physics and Chemistry of Solids. – 1998. – № 59 (1) – P. 129–134.

242. Lin, Y. Expression of interfacial Seebeck coefficient through grain boundary engineering with multi-layer graphene nanoplatelets / Y. Lin, M. Wood, K. Imasato et al. // Energy & Environmental Science. – 2020. – № 13. P. 4114– 4121.

243. Liu, W. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of *n*-type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions / W. Liu, X. Tan, K. Yin et al. // Phys. Rev. Lett. – 2012. – № 108 (16). – P. 166601.

244. Tan, G. Thermoelectric power generation: from new materials to devices / G. Tan, M. Ohta, M.G. Kanatzidis // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2019. – № 377 (2152). – P. 20180450.

245. Wang, H. Synergistic effects of B-In codoping in zone-melted Bi0.48Sb1.52Te3-based thermoelectric / H. Wang, G. Wu, Z. Yan et al. // Chemical Engineering Journal. – 2021. – № 420 (3). – P. 130381.

246. Zhang, Q. High figures of merit and natural nanostructures in $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ based thermoelectric materials / Q. Zhang, J. He, T.J. Zhu et al. // Applied Physics Letters. – 2008. – № 93 (10). – P. 102109.

247. Zhu, T. New Insights into Intrinsic Point Defects in V2VI3Thermoelectric Materials / T. Zhu, L. Hu, X. Zhao // Advanced Science. – 2016. – № 3 (7). – P. 1600004.

Глава 9

248. Андрианов, Е.С. Квантовая наноплазмоника: учеб. пособие / Е.С. Андрианов, А.П. Виноградов, А.В. Дорофеенко и др. – Долгопрудный: ИД «Интеллект». 2015.

249. Астапенко, В.А. Наноплазмоника и метаматериалы: учеб. пособие / В.А. Астапенко. – М.: Издательство МФТИ, 2011.

250. Белотелов, В.И. Фотонные кристаллы и другие метаматериалы / В.И. Белотелов, А.К. Звездин. – М.: Бюро Квантум, 2006..

251. Веселаго, В. Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями ε и μ / В.Г. Веселаго // Успехи физических наук. – 1967. – № 92 (3). – С. 517–526.

252. Дмитриев, А.С. Введение в нанотеплофизику / А.С. Дмитриев. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

253. Дмитриев, А.С. Физико-химия наноструктур: учеб. пособие / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2013.

254. Игнатов, А.Н. Оптоэлектроника и нанофотоника / А.Н Игнатов. – СПб.: Издательство «Лань», 2020.

255. Салех, Б. Оптика и фотоника. Принципы и применения; пер. с англ. В 2 т. / Б. Салех, М. Тейх. – Долгопрудный: ИД «Интеллект». 2012. – Т.1. – 760 с.

256. Alex-Amor, A. 3-D Metamaterials: trends on applied designs, computational methods and fabrication techniques / A. Alex-Amor, Á. Palomares-Caballero, C. Molero // Electronics. – 2022. – № 11 (3). – P. 410.

257. Andryieuski, A. Graphene hyperlens for terahertz radiation / A. Andryieuski, A.V. Lavrinenko, D.N. Chigrin // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2012. –№ 86 (12). – P. 121108.

258. Atabaki, A. Integrating photonics with silicon nanoelectronics for the next generation of systems on a chip / A. Atabaki, S. Moazeni, F. Pavanello et al. // Nature. – 2018. – № 556. – P. 349–354.

259. Balandin, A.A. Phononics of graphene and related materials / A.A. Balandin // ACS Nano. – 2020. – № 14 (5). – P. 5170–5178.

260. Bar-Cohen, A. Nanothermal Interface Materials: Technology Review and Recent Results / A. Bar-Cohen, K. Matin, S. Narumanchi // Journal of Electronic Packaging. – 2015. – № 137 (4). – P. 040803.

261. Cong, L. Spatiotemporal dielectric metasurfaces for unidirectional propagation and reconfigurable steering of terahertz beams / L. Cong, R. Singh // Advanced Materials. – 2020. – P. 2001418.

262. DaSilva, A.M. Enhancement of photonic density of states in finite graphene multilayers / A.M. DaSilva, Y.-C. Chang, T. Norris et al. // Physical Review B. – 2013. – № 88. – P. 195411.

263. Ebrahimi, H. 3D cellular metamaterials with planar anti-chiral topology / H. Ebrahimi, D. Mousanezhad, H. Nayeb-Hashemi et al. // Materials & Design. – 2018. – № 145. – P. 226–231.

264. Fan, J. A review of additive manufacturing of metamaterials and developing trends / J. Fan, L. Zhang, S. Wei et al. // Materials Today. – 2021. – № 50. – P. 303–328.

265. Guo, Y. Broadband super-Planckianthermal emission from hyperbolic metamaterials / Y. Guo, C.L. Cortes, S. Molesky et al. // Applied Physics Letters. – 2012. – № 101. – P. 131106.

266. Hansson, J. Novel nanostructured thermal interface materials: a review / J. Hansson, T.M.J. Nilsson, L. Ye et al. // International Materials Reviews. – 2017. – № 63 (1). – P. 22–45.

267. Hone, J. Carbon nanotubes: thermal properties / J. Hone // Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. – 2004. – № 6. – P. 603–610.

268. Iorsh, I.V. Hyperbolic metamaterials based on multilayer graphene structures / I.V. Iorsh, I.S. Mukhin, I.V. Shadrivov et al. // Physical Review B. – 2013. – № 87 (7). – P. 075416.

269. Jacob, Z. Broadband Purcell effect: radiative decay engineering with metamaterials / Z. Jacob, I. Smolyaninov, E. Narimanov // Applied Physics Letters. – 2012. – № 100 (18) – P. 181105.

270. Kandlikar, S.G. Evaluation of jet impingement, spray and microchannel chip cooling options for high heat flux removal / S.G. Kandlikar, A.V. Bapat // Heat Transfer Engineering. – 2007. – № 28 (11). – P. 911–923.

271. Kish, L.B. End of Moore's law: thermal (noise) death of integration in micro and nano electronics / L. B. Kish. // Physics Letters A. – 2002. – № 305. – P. 144–149.

272. Lay, K. Effective micro-spray cooling for light-emitting diode with graphene nanoporous layers / K. Lay, B. Cheong, W. Tong, et al. // Nanotechnology. – 2017. – № 28 (16). – P. 164003.

273. Leblebici, A., Mayor, P., Rajman, M., De Micheli, G. (2019). Smart Energy. In: Nano-Tera.ch / A. Leblebici, P. Mayor, M. Rajman et al. – Cham: Springer, 2018. – P. 109–137.

274. Lee, D. Hyperbolic metamaterials: fusing artificial structures to natural 2D materials / D. Lee, S. So, G. Hu et al. // eLight. – 2022. – № 2 (1). – P. 1–23.

275. Liang, G. Review of spray cooling – Part 1: Single-phase and nucleate boiling regimes, and critical heat flux / G. Liang, I. Mudawar // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – № 115, Part A. – P. 1174–1205.

276. Liang, G. Review of spray cooling – Part 2: High temperature boiling regimes and quenching applications / G. Liang, I. Mudawar // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2017. – № 115, Part A. – P. 1206–1222.

277. Margalit, N. Perspective on the future of silicon photonics and electronics / N. Margalit, C. Xiang, S.M. Bowers et al. // Applied Physics Letters. – 2021. – № 118 (22). – P. 220501.

278. Mizzi, L. Mechanical metamaterials with star-shaped pores exhibiting negative and zero Poisson's ratio / L. Mizzi, E.M. Mahdi, K. Titov et al. // Materials & Design. – 2018. – № 146. – P. 28–37.

279. Moore, A.L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics / A.L. Moore, L. Shi // Materials Today. – 2014. – № 17(4). – P. 163–174.

280. Murshed, S. A critical review of traditional and emerging techniques and fluids for electronics cooling / S. Murshed, C. Castro // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – № 78. – P. 821–833.

281. Othman, M.A.K. Graphene-based tunable hyperbolic metamaterials and enhanced near-field absorption / M.A.K. Othman, C. Guclu, F. Capolino // Optics Express. – 2013. – № 21 (6). – P. 7614–7632.

282. Othman, M.A.K. Graphene-dielectric composite metamaterials: evolution from elliptic to hyperbolic wavevectordispersion and the transverse epsilon-near-zero condition / M.A.K. Othman, C. Guclu, F. Capolino // Journal of Nanophotonics. – 2013. – № 7 (1). – P. 073089.

283. Pendry, J.B. Negative refraction makes a perfect lens / J.B. Pendry // Physical Review Letters. – 2000. – № 85 (18). – P. 3966–3969.

284. Plum, E. Metamaterial with negative index due to chirality / E. Plum, J. Zhou, J. Dong et al. // Physical Review B. – 2009. – № 79. – P. 035407.

285. Prasher, R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions / R. Prasher // Proceedings of the IEEE. – 2006. – № 94 (8). – P.1571–1586.

286. Prasher, R. Dependence of thermal conductivity and mechanical rigidity of particle-laden polymeric thermal interface material on particle volume fraction / R. Prasher, P. Koning, J. Shipley et al. // Journal of Electronic Packaging. – 2003. – № 125 (3). – 386–391.

287. Pyo, S. Mechanical metamaterials for sensor and actuator applications / S. Pyo, K. Park // International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology. – 2024. – № 11. – P. 291–320.

288. Razeeb, K.M. Present and future thermal interface materials for electronic devices / K.M. Razeeb, E. Dalton, G.L.W. Cross et al. // International Materials Reviews. – 2017. – № 63 (1). – P. 1–21.

289. Ren, Z. Thermal conductivity anisotropy in holey silicon nanostructures and its impact on thermoelectric cooling / Z. Ren, J. Lee // Nanotechnology. – 2018. – № 29 (4). – P. 045404.

290. Shabany, Y. Heat transfer: thermal management of electronics / Y. Shabany. – 1st edition. –Taylor & Francis, 2010.

291. Shahil, K.M.F. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials / K.M.F. Shahil, A.A. Balandin // Solid State Communications. – 2012. – № 152 (15). – P. 1331–1340.

292. Shelby, R.A. Experimental verification of a negative index of refraction / R.A. Shelby, D.R. Smith, S. Schultz // Science. – 2001. – № 292 (5514). – P. 77–79.

293. Song, H. Two-dimensional materials for thermal management applications / H. Song, J. Liu, B. Liu // Joule. – 2018. – № 2 (3). – P. 442–463.

294. Sun, S. Carbon Based Materials Synthesis and Characterization for 3D Integrated Electronics: Doctoral thesis / S. Sun. – Chalmers, 2017.

295. Sun, S. Mechanical and thermal characterization of a novel nanocomposite thermal interface material for electronic packaging / S. Sun, S. Chen, X. Luo // Microelectronics Reliability. – 2016. – № 56. – P.129–135.

296. Theis, T.N. The end of Moore's law: a new beginning for information technology / T.N. Theis, H.-S. Wong // Computing Science & Engineering. – 2016. – № 19 (2). – P. 41–50.

297. Tong, C. Thermal management materials and components for 5G devices. In: Advanced Materials and Components for 5G and Beyond / C. Tong // Springer Series in Materials Science. – 2022. – № 327. – P. 173–215.

298. Tong, X.C. Advanced materials for thermal management of electronic packaging / X.C. Tong. – NY: Springer, 2011. – 618 p.

299. Tong, X.C. Concepts from metamaterials to functional metadevices / X.C. Tong // Springer Series in Materials Science. – 2017. – № 262. – P. 1–21.

300. Vassighi, A. Thermal and power management of integrated circuits / A. Vassighi and M. Sachdev. – NY: Springer, 2006.

301. Wang, H. A novel two-dimensional mechanical metamaterial with negative Poisson's ratio / H. Wang, Y. Zhang, W. Lin et al. // Computational Materials Science. – 2020. – № 171. – P. 109232.

302. Yang, H. Multi-stable mechanical metamaterials with shape-reconfiguration and zero Poisson's ratio / H. Yang, L. Ma // Materials & Design. – 2018. – № 152. – P. 181–190.

303. Yang, X. Experimental realization of three-dimensional indefinite cavities at the nanoscale with anomalous scaling laws / X. Yang, J. Yao, J. Rho et al. // Nature Photonics. – 2012. – № 6. – P. 450–454.

304. Yeh, L.-T. Thermal management of microelectronic equipment / L.-T. Yeh. – 2nd edition. – ASME Press, 2016.

305. Yue, X. Thermal cloak: theory, experiment and application / X. Yue, J. Nangong, P. Chen et al. // Materials. – 2021. – № 14. – P. 7835.

306. Zhou, R. Label-free terahertz microfluidic biosensor for sensitive DNA detection using graphene-metasurface hybrid structures / R. Zhou, C. Wang, Y. Huang et al. // Biosensors and Bioelectronics. – 2021. – № 188. – P.113336.

Глава 10

307. Аметистов, Е.В. Монодисперсные системы и технологии / Е.В. Аметистов, А.С. Дмитриев, – М.: Издательство МЭИ, 2005.

308. Багоцкий, В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоатомиздат, 1981.

309. Белякова, Р.М. Мембраны на основе Nb-Ni и V-Ni для получения сверхчистого водорода / Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова, Н.И. Сидоров и др. // Расплавы. – 2022. – №2. – С. 124–140.

310. Да Роза, А. Возобновляемые источники энергии. Физико-химические основы / А. Да Роза; пер. с англ. под ред. С.П. Малышенко, О.С. Попеля. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2010.

311. Даффи, Дж. Основы солнечной теплоэнергетики / Дж.Даффи, У.Бекман. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2013.

312. Дмитриев, А.С. Тепловые процессы в наноструктурах: учебное пособие / А.С. Дмитриев. – М.: Издательство МЭИ, 2012.

313. Дмитриев, А.С. Введение в наноэнергетику: учеб. пособие / А.С. Дмитриев, И.А. Михайлова. – М.: Издательство МЭИ, 2011.

314. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки / Н.В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005.

315. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: ИД Интеллект, 2011.

316. Нефедкин, С.И. Разработка водородно-воздушных топливных элементов с открытым катодом для энергосистемы с высокими удельными характеристиками / С.И. Нефедкин, А.В. Иваненко, В.И. Павлов и др. // Электрохимия. – 2022. – № 2 (58). – С. 1–13.

317. Нефедкин, С.И. Каталитические композиции, полученные в магнетроне из композитных мишеней для электродов топливных элементов и электролизеров с протонообменной мембраной / С.И. Нефедкин, М.А. Климова, А.В. Рябухин и др. // Российские нанотехнологии. – 2021. – № 4 (16). – С. 126–135.

318. Солдатов, А.П. Механизм адсорбции водорода в графеновых наноструктурах, синтезированных в порах мембран и на цеолитах / А.П. Солдатов // Журнал физической химии. – 2019. – №3 (93). – С. 398–404.

319. Филиппов, С.П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С.П. Филиппов, А.Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2021. – № 90 (6). – С. 627–643.

320. Фортов, В.Е. Энергетика в современном мире / В.Е. Фортов, О.С. Попель. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2011. – 168 с.

321. Шпильрайн, Э.Э. Введение в водородную энергетику / Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.

322. Abdalla, A.M. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review / A.M. Abdalla, S. Hossain, O.B. Nisfindy et al. // Energy Conversion and Management. – 2018. – № 165. – P. 602–627.

323. Abe, J.O. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation / J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – № 44 (29). – P. 15072–15086.

324. Baldi, F. A Cogeneration system based on solid oxide and proton exchange membrane fuel cells with hybrid storage for off-grid applications / F. Baldi, L. Wang, M. Pérez-Fortes et al. // Frontiers in Energy Research. – 2019. – № 6. – P. 139.

325. Domheim, M. Thermodynamics of metal hydrides: tailoring reaction enthalpies of hydrogen storage materials / M. Domheim // Thermodynamics – Interaction Studies – Solids, Liquids and Gases. – 2011. – P. 891–918.

326. Fan, X. Carbon nanomaterial-based membranes for water and wastewater treatment under electrochemical assistance / X. Fan, G. Wei, X. Quan // Environmental Science: Nano. – 2023. – № 10. – P. 11–40.

327. Kovalskii, A.M. Hydrogen storage ability of hexagonal boron nitride / A.M. Kovalskii, A.M. Manakhov, P.A. Afanasev et al. // Frontiers Materials. – 2024. – №11. – P. 1375977.

328. Li, M., Ca-Coated Boron Fullerenes and Nanotubes as Superior Hydrogen Storage Materials / M. Li, Y. Li, Z. Zhou et al. // Nano Letters. – 2009. – №9 (5). – P.1944–1948.

329. Li, J. Architecture of PtFe/C catalyst with high activity and durability for oxygen reduction reaction / J. Li, G. Wang, J. Wang et al. // Nano Research. – 2014. – №7 (10). – P. 1519–1527.

330. Li, J.L. High-capacity hydrogen storage of magnesium-decorated boron fullerene / J.L. Li, Z.S. Hu, G.W. Yang // Chemical Physics. – 2012. – № 392 (1). – P.16–20.

331. Liu, W. Solar-induced direct biomass-to-electricity hybrid fuel cell using polyoxometalates as photocatalyst and charge carrier / W. Liu, W. Mu, M. Liu et al. // Nature Communications. – 2014. – № 5. – P. 3208.

332. Moghaddam, S. An inorganic–organic proton exchange membrane for fuel cells with a controlled nanoscale pore structure / S. Moghaddam, E. Pengwang, Y.B. Jiang et al. // Nature Nanotechnology. – 2010. – № 5. – P. 230–236.

333. Ouyang, L. Hydrogen storage in light-metal based systems: A review / L. Ouyang, K. Chen, J. Jiang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – № 829. – P. 154597.

334. Paul, S. Role of Ferrite Materials in Renewable Energy Harvesting. In: Engineered Ferrites and Their Applications / S. Paul, B. Bharti, R. Kumar // Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials. – Singapore: Springer. – 2023. – P. 113–132.

335. Powalla, M. Thin-film solar cells based on the polycrystalline compound semiconductors CIS and CdTe / M. Powalla, D. Bonnet // Advances in Optoelectronics. – 2007. – № 1. – P.097545.

336. Ramli, Z.A.C. Platinum-based catalysts on various carbon supports and conducting polymers for direct methanol fuel cell applications: a review / Z.A.C. Ramli, S.K. Kamarudin // Nanoscale Research Letters. – 2018. – № 13. – P. 410.

337. Rusman, N.A.A. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications / N.A.A. Rusman, M. Dahari // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – № 41. – P. 12108–12126.

338. Shen, H. AB_2-type rare earth-based compounds with C-15 structure: looking for reversible hydrogen storage materials / H. Shen, J. Zhang, V. Paul-Boncour et al. // Journal of Rare Earths. – 2024. – № 42 (5). – P. 803–816.

339. Tarasov, B.P. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies / B.P. Tarasov, P.V. Fursikov, A.A. Volodin et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – № 46 (25). – P. 13647–13657.

340. Tong, C. Materials-based solutions to solar energy system. In: Introduction to Materials for Advanced Energy Systems / C. Tong. – Springer. – 2019. – P. 231–319.

341. Vakhrushev, A.V. Carbon nanocontainers for gas storage / A.V. Vakhrushev, M.V. Suetin // Nanotechnologies in Russia. – 2009. – №4. – P. 806–815.

342. Zhang, J. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials / J. Zhang, Z. Li, Y. Wu et al. // RSC Advances. – 2019. – № 9. – P. 408–428.

343. Zhu, X.J. First principles calculations of hydrogen storage on calcium-decorated, boron-doped bilayer graphene / X.J. Zhu // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. – 2018. – № 6. – P. 1–12.

Глава 11

344. Баранов, М.И. Антология выдающихся достижений в науке и технике. Часть 46: Термоядерная энергетика. Термоядерные реакторы и электростанции: ретроспектива исследований управляемого термоядерного синтеза, их современное состояние и будущее / М.И. Баранов // Электротехника и электромеханика. – 2018. – № 6. – С. 3–18.

345. Велькин В.И. Атомная энергетика мира. Состояние и перспективы: учеб. пособие / В.И. Велькин. – Екатеринбург: Уральский федеральный университет (УрФУ), 2021.

346. Едчик, И.А. Физико-технические основы ядерной энергетики / И.А. Едчик. – Минск: Беларуская навука, 2017.

347. Калин, Б.А. Проблемы выбора материалов для термоядерных реакторов: Радиационная эрозия / Б.А. Калин, Д.М. Скворцов, В.Л. Якушин. – М.: Энергоатомиздат, 1985.

348. Карпюк, Л.А. Топливо с хромовым покрытием оболочки твэла, устойчивое к аварии / Л.А. Карпюк, В.И. Кузнецов, А.А. Маслов и др. // Атомная энергия. – 2021. – №3 (130). – С. 142–148.

349. Кондрик, А.И. Современные материалы для термоядерной энергетики: обзор / А.И. Кондрик, Г.П. Ковтун, О.А. Доценко и др. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2008.

350. Рыжков, С.В. Системы альтернативной термоядерной энергетики / С.В Рыжков, А.Ю. Чирков. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018.

351. Рыжков, С.В. Системы альтернативной термоядерной энергетики / С.В Рыжков, А.Ю. Чирков. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2018.

352. Соколова, И.Д. Разработка новых видов уранового топлива для LWR / И.Д. Соколова // Атомная техника за рубежом. – 2016. – №5. – С.3–17.

353. Халдеев, В.Н. Материалы атомной энергетики: учебно-методическое пособие / В.Н. Халдеев. – Саров: РФЯЦ-ВНИИТЭФ, 2018.

354. Cappia, F. Post-irradiation examinations of UO_2 composites as part of the Accident Tolerant Fuels Campaign / F. Cappia, J.M. Harp, K. McCoy // Journal of Nuclear Materials. – 2019. – № 517 (1). – P. 97–105.

355. Cheng, B. Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-alloy Cladding / B. Cheng, Y. J. Kim, P. Chou et al. // Nuclear Engineering and Technology. – 2016. – № 48 (1). – P. 16–25.

356. Cooper, M.W.D. Modelling the thermal conductivity of $(U_xTh_{1-x})O_2$ and $(U_xPu_{1-x})O_2$ / M.W.D. Cooper, S.C. Middleburgh, R.W. Grimes // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – № 466. – P. 29–35.

357. Dadé, M. Influence of microstructural parameters on the mechanical properties of oxide dispersion strengthened Fe-14Cr steels / M. Dadé, J. Malaplate, J. Garnier et al. // Acta Materialia. – 2017. – № 127. – P. 165–177.

358. Du Toit, M. Neutronic and thermal–hydraulic coupling of FCM and helium annular fuel as accident-tolerant fuel / M. du Toit, A. Mphofu, N. Mashilangako // Nuclear Engineering and Design. – 2024. – № 428. – P. 113522.

359. Field, K.G. Mechanical properties of neutron-irradiated model and commercial FeCrAl alloys / K.G. Field, S.A. Briggs, K. Sridharan et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – № 489. – P. 118–128.

360. He, Y. Fuel performance optimization of U_3Si_2 SiC design during normal, power ramp and RIA conditions / Y. He, K. Shirvan, Y. Wu et al. // Nuclear Engineering and Design. – 2019. – № 353. – P. 110276.

361. Kubo, Y. Development of FEMAXI-ATF for analyzing PCMI behavior of SiC clad-ded fuel under power ramp conditions / Y. Kubo, A. Yamaji // Nuclear Engineering and Tech-nology. – 2024. – № 56 (3). – P. 846–854.

362. Kumar, J. The effect of Si addition on the structure and mechanical properties of equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by experiment and simulation / J. Kumar, A. Linda, M. Sadhasivam et al. // Materialia. – 2023. – № 27. – P. 101707.

363. Li, Y. High-temperature oxidation behavior and degradation mechanism of chro-mium-coated zirconium alloy cladding: a review / Y. Li, B.Q. Wang, X.Y. Zhang et al. // Tung-sten – 2024. – № 7. – P. 50–70.

364. Liu, R. Multiphysics modeling of UO_2-SiC composite fuel performance with en-hanced thermal and mechanical properties / R. Liu, W. Zhou, A. Prudil et al. // Applied Thermal Engineering. – 2016. – № 107. – P. 86–100.

365. Ma, B. *Ab initio* thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Im-portance of entropy contributions beyond the configurational one / D. Ma, B. Grabowski, F. Kor-mann et al. // Acta Materialia. – 2015. – № 100. – P. 90–97.

366. Miller, M.K. Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures / M.K. Mil-ler, D.T. Hoelzer, E.A. Kenik et al. // Intermetallics. – 2005. – № 13(3). – P. 387–392.

367. Li, Y. High-temperature oxidation behavior and degradation mechanism of chro-mium-coated zirconium alloy cladding: a review / Y. Li, B.Q. Wang, X.Y. Zhang et al. // Tung-sten – 2024. – № 7. – P. 50–70.

368. Rebak, R.B. Current materials in light water reactors. Why do we need a materials renewal? / R.B. Rebak // Accident Tolerant Materials for Light Water Reactor Fuels, Elsevier. – 2020. – P. 15–41.

369. Shengli, C. Neutronic study of UO_2-BeO fuel with various claddings / C. Shengli, C. Yuan // Nuclear Materials and Energy. – 2020. – № 22. – P. 100728.

370. Snead, L.L. Handbook of SiC properties for fuel performance modeling / L.L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2007. – № 371 (1–3). – P. 329–377.

371. Sweet, R.T. Performance of U_3Si_2 in an LWR following a cladding breach during normal operation / R.T. Sweet, Y. Yang, K.A. Terrani et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2020. – № 539. – P. 152263.

372. Odette, G.R. On the status and prospects for nanostructured ferritic alloys for nuclear fission and fusion application with emphasis on the underlying science / G.R. Odette // Scripta Materialia. – 2018. – № 143 (9). – P. 142–148.

373. Ortega, L.H. Development of an accident-tolerant fuel composite from uranium mo-nonitride (UN) and uranium sesquisilicide (U_3Si_2) with increased uranium loading / L.H. Ortega, B.J. Blamer, J.A. Evans et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – № 471. – P. 116–121.

374. Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy / F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen et al. // Acta Materialia. – 2013. – № 61(15). – P. 5743–5755.

375. Perevislov, S.N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S.N. Perevislov // Glass Ceramics. – 2013. – № 70 (7–8). – P. 265–268.

376. Pogrebnjak, A.D. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko et al. // Russian Chemical Reviews. – 2014. – № 83 (11) – P. 1027–1061.

377. Toloczko, M.B. Irradiation creep and swelling from 400 to 600 °C of the oxide dispersion strengthened ferritic alloy MA957 / M.B. Toloczko, D.S. Gelles, F.A Garner et al. // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – № 329–333 (A). – P. 352–355.

378. Wang, K. Analysis and assessment of BEO-doped fuel with fuel rod performance code jasmine / K. Wang, Y. Zhu, X. Jin // Proceedings of the 2023 Water Reactor Fuel Performance Meeting. WRFPM 2023. Springer Proceedings in Physics. – 2023. – № 299. – P. 87–96.

379. Yang, J. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding / J. Yang, M. Steinbrück, C. Tang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – № 895. – P. 162450.

380. Yang, J.H. UO_2–UN composites with enhanced uranium density and thermal conductivity / J.H. Yang, D.-J. Kim, K.S. Kim // Journal of Nuclear Materials. – 2015. – № 465. – P. 509–515.

381. Ye, Y.F. High-entropy alloy: Challenges and prospects / Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu et al. // Materials Today. – 2016. – №. 19 (6). – P. 349–362.

382. Yu, T. Twelve-component freestanding nanoporous high-entropy alloys for multifunctional electrocatalysis / T. Yu, Y. Zhang, Y. Hu et al. // ACS Materials Letters. – 2022. – № 4 (1). – P. 181–189.

383. Yun, D. Current state and prospect on the development of advanced nuclear fuel system materials: A review / D. Yun, C. Lu, Z. Zhou et al. / Materials Reports: Energy. – 2021. – № 1 (1). – P. 100007.

384. Zhang, C. Multidimensional multiphysics modeling of TRISO particle fuel with SiC/ZrC coating using modified fission gas release model / C. Zhang, Y. Wu, S. Liu et al. // Annals of Nuclear Energy. – 2020. – № 145. – P. 107599.

385. Zhang, Y. High-entropy alloys for electrocatalysis: design, characterization, and applications / Y. Zhang, D. Wang, S. Wang // Small. – 2022. – № 18 (7). – P. 2104339.

386. Zhou, X. Microstructure characteristic and mechanical property of transformable 9Cr-ODS steel fabricated by spark plasma sintering / X. Zhou, Y. Liu, L. Yu et al. // Materials & Design. – 2017. – № 132. – P.158–169.

387. Zinkle, S.J. Development of next generation tempered and ODS reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion energy applications / S.J. Zinkle, J.L. Boutard, D.T. Kimura et al. // Nuclear Fusion. – 2017. – № 57 (9). – P. 092005.

388. Zinkle, S.J. Motivation for utilizing new high-performance advanced materials in nuclear energy systems / S.J. Zinkle, K.A. Terrani, L.L. Snead // Current Opinion in Solid State & Materials Science. – 2016. – № 20 (6). – P. 401–430.

389. Zohuri, B. Thermal-hydraulic analysis of nuclear reactors / B. Zohuri. – 2nd edition. – Springer, 2017.

Учебное издание

Дмитриев Александр Сергеевич
Михайлова Инна Александровна

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебник

Редактор Т.А. Феоктистова
Компьютерная верстка З.Х. Айнетдиновой

Подписано в печать	29.05.25.	Печать офсетная	Формат 70x100 1/16
Усл. печ. л. 56,225	Тираж 110 экз.	Изд. № 24уК-011	Заказ №

Оригинал-макет подготовлен в РИО НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14.
Отпечатано в типографии НИУ «МЭИ».
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 13.