

УДК 531.534

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСВИТКОВ НА ОСНОВЕ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$

И. А. Няпшаев<sup>1</sup>, Б. О. Щербин<sup>2</sup>, А. В. Анкудинов<sup>1,2</sup>, Ю. А. Кумзеров<sup>1</sup>, В. Н. Неведомский<sup>1</sup>,  
А. А. Красилин<sup>1,3</sup>, О. В. Альмяшева<sup>4</sup>, В. В. Гусаров<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический  
университет)

<sup>4</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

xokage@mail.ru, esenin@nxt.ru, Alexander.Ankudinov@mail.ioffe.ru,  
Yu.Kumzerov@mail.ioffe.ru, nevedom@mail.ioffe.ru, ikrasilin@gmail.com,  
almjasheva@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

PACS 62

Методом атомно-силовой микроскопии определены жесткость и модуль Юнга природных и синтетических нанотрубок гидросиликата магния со структурой хризотила. Показаны основные факторы, влияющие на точность полученных результатов.

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия, хризотил, силикатные нанотрубки, модуль Юнга.

### 1. Введение

Результаты исследований по анализу влияния состава, формы, размеров нанотрубок на свойства наночастиц и содержащих их нанокompозитов показывают перспективность использования нанотрубок для получения нанокompозитов (см., например, работы [1-4]).

Одним из наиболее широко распространенных типов нанотрубок являются гидросиликатные наносвитки [5, 6]. В работах [7, 8] рассматривались вопросы получения нанокompозитов, содержащих в качестве наполнителя наночастицы на основе гидросиликатов магния, с повышенными механическими и новыми функциональными свойствами, связанными, в частности, с особенностями транспортных характеристик таких материалов. Перспективным может быть и создание катализаторов на основе подобных нанокompозитов.

Несмотря на полученные в ряде работ положительные результаты по разработке нанокompозитов, отсутствие развитых теорий, которые могли бы описать влияние состава и строения матрицы и наноразмерных включений на свойства композиционных материалов, существенно ограничивает возможности химического конструирования подобных нанокompозитов. В свою очередь, создание таких теорий затруднено из-за недостаточного объема экспериментальных данных о механических и функциональных характеристиках наночастиц, а перенос свойств вещества в макрообъеме на наночастицы того же состава во многих случаях не правомерен [9]. В связи с перечисленными причинами актуальным является проведение систематического исследования по изучению механических свойств нанотрубок и сравнение полученных результатов с соответствующими данными для массивных образцов того же состава.

Перспективным объектом для подобного исследования может быть нанотубулярный гидросиликат магния состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ . Данное вещество может находиться в форме как макроразмерных образцов на основе минерала хризотила, представляющего собой плотно упакованные пучки наносвитков, так и отдельных наносвитков того же состава. Наносвитки получают либо дезагрегацией минерала хризотила [10], либо синтезом из соответствующих реагентов в гидротермальных условиях [11].

Механические свойства наноразмерных объектов можно определять используя методы атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей электронной (СЭМ) и даже оптической микроскопии [12]. В работе [13] с помощью АСМ исследовались механические характеристики наносвитков состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , синтезированных гидротермальным методом. Наносвитки распылялись на специальные GaAs подложки с траншеями шириной 500-600 нм и глубиной 200-300 нм, созданными с помощью сфокусированного ионного пучка. У наносвитков, сформировавших мостики над траншеями в GaAs, измерялась латеральная жесткость. Такой вариант наномеханического эксперимента [14] позволяет существенно понизить вероятность нежелательного соскальзывания кончика зонда с наносвитка. Однако, для повышения точности измерений требуется тестировать лишь наносвитки расположенные параллельно кантилеверу, что значительно увеличивает время экспериментов. Полученные данные показали большой разброс значений модуля Юнга ( $159 \pm 125$  ГПа, [13]), который составлял почти 100%. В работе не представлены и не обсуждаются калибровочные измерения на «условно бесконечно твердом» объекте, которые могли бы выявить чисто методический вклад в ошибку. Столь большая неопределенность результатов могла происходить также и из-за того, что для отдельной нанотрубки практически невозможно контролировать точно химический состав (в частности содержание сорбированной нанотрубками из воздуха воды, других компонент газовой фазы).

Перечисленные причины инициировали проведение данного сравнительного исследования механического поведения природных и синтетических наносвитков с помощью АСМ.

## 2. Экспериментальная часть

Для исследований были использованы наносвитки, полученные расщеплением пучков минерала хризотила по методике, описанной в [10]. Кроме этого, использовались наносвитки синтезированные гидротермальным методом в водном растворе, содержащем 0.5 мас. % NaOH, из аморфного  $SiO_2$  (аэросил А-300) и кристаллического  $Mg(OH)_2$  (температура синтеза – 400 °С, давление – 50 МПа, продолжительность гидротермальной обработки – 9 часов). Выбор условий синтеза осуществлялся на основе результатов работы [11], исходя из принципа формирования наиболее совершенных по строению наносвитков цилиндрической формы. Элементный состав образцов определялся методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX. Данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Структурное состояние образцов исследовалось методом рентгеновской дифрактометрии порошков (дифрактометр Shimadzu XRD 7000,  $CuK_\alpha$ -излучение). Соответствующие результаты приведены на рис. 1.

Морфологические особенности и геометрические параметры нанотрубок определялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования проводились на приборе JEOL JEM-2100F.

Для определения механических характеристик наносвитки осаждались из водной суспензии на трековые лавсановые мембраны со средним диаметром пор 0.6 мкм (см.

рис. 2). Образцы сушились в течение суток в обычных атмосферных условиях при относительной влажности около 40% и затем в этих же условиях исследовались на АСМ Интегра Аура (НТМДТ), с применением зондов NSG03, NSG01 и NSG10 с характерными жёсткостями  $k_C$  1.7, 5 и 12 Н/м, соответственно [15].

Для измерения механических параметров (вертикальная контактная жесткость  $k_S$ , модуль Юнга  $E_S$ ) выбирались наноситки, образующие «мостик» через пору в мембране, или нависающую над порой «консоль» (см. рис. 3). Вдоль продольной оси таких наноситков измерялась серия АСМ силовых кривых (зависимость силы  $F$ , с которой зонд давит на поверхность наноситка, прогибая его, от вертикальной  $z$  координаты образца).

Во время измерений вертикальной жесткости наноустройства могло происходить соскальзывание зонда с образца. Момент соскальзывания, однако, фиксировался по резкому изменению наклона в нагрузочной  $F(z)$ -кривой и возникающему несовпадению нагрузочной и разгрузочной зависимостей, т.е. по появлению гистерезиса в  $F(z)$ -кривых. При наблюдении соскальзывания положение и направление линии, вдоль которой измерялась серия  $F(z)$ -кривых, корректировались, и измерения повторялись. После каждой удачной серии построения  $F(z)$ -кривых проводилось контрольное сканирование области с наноустройством, чтобы убедиться, что наноситок не сместился относительно поры и не деформировался неупругим образом.

### 3. Результаты и их обсуждение

Данные РСМА позволяют заключить, что образцы природного и синтетического нанотубулярного гидросиликата магния не содержат примесей в количестве, большем предела обнаружения метода (см. табл. 1). Следует отметить, что состав, более близкий к стехиометрическому, характерен для образцов наноситков, полученных дезагрегацией природного минерала.

Данные рентгеновской дифрактометрии обоих типов исследуемых образцов не зафиксировали присутствия в каком-либо заметном количестве других фаз, кроме хризотила (см. рис. 1). Вместе с тем, для образца, состоящего из наноситков, полученных синтезом в гидротермальных условиях, характерны более широкие линии рентгеновской дифракции. Это может быть связано с большей неоднородностью в их строении и значениях морфологических параметров, а также дефектностью структуры.

ТАБЛИЦА 1. Таблица 1. Состав исследованных образцов

Вещество	Элементный состав, %			Mg:Si
	O	Mg	Si	
Минерал хризотил <sup>*)</sup>	59.3±0.4	23.9±0.4	16.8±0.1	1.42±0.03
Синтетический гидросиликат магния <sup>*)</sup>	57.6±0.5	24.5±0.3	17.9±0.2	1.37±0.02
Теоретическая формула $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	64.28	21.43	14.29	1.50

Примечание: <sup>\*)</sup> данные РСМА

ТАБЛИЦА 2. Таблица 2. Размерные и механические характеристики наносвитков

Тип нанообъекта	$k_C$ , Н/м	$l$ , нм	$D$ , нм	$E_S$ , ГПа
Дезагрегированный минерал хризотил				
мостик	5.4	480	32	$60 \pm 15$
мостик	0.50	1080	32	$64 \pm 16$
мостик	2.1	630	30	$69 \pm 17$
двойной мостик	2.0	710	22/27	$99 \pm 25$
мостик	7.3	660	36	$133 \pm 33$
консоль	0.84	290	28	$227 \pm 57$
среднее значение			$29 \pm 5$	<b><math>109 \pm 64</math></b>
Синтетический гидросиликат магния				
мостик	2.5	760	31	$126 \pm 32$
мостик	0.32	1170	23	$195 \pm 49$
мостик	19	880	48	$259 \pm 65$
мостик	1.8	730	22	$318 \pm 80$
мостик	3.0	910	29	$339 \pm 85$
мостик	3.7	820	27	$407 \pm 102$
мостик	7.7	780	28	$631 \pm 158$
мостик	4.0	930	27	$642 \pm 161$
среднее значение			$29 \pm 8$	<b><math>364 \pm 189</math></b>
Природный хризотил в макросостоянии [23, 24]				160...210
Синтетический гидросиликат магния [13]				16...336
Волокна $\alpha$ - $Si_3N_4$ [25]	перпендикулярно волокну			277
	параллельно волокну			302

На АСМ изображениях (рис. 2) показана морфология природных и синтетических образцов наносвитков. Наносвитки, полученные дезагрегацией минерала хризотила, достигают в длину нескольких десятков микрон, а синтезированные из реагентов в гидротермальных условиях имеют характерный размер около одного микрона. Другим отличием образцов наносвитков, приготовленных дезагрегацией природного хризотила, является их более однородное распределение по величине внешнего диаметра, как можно заключить из анализа размерных параметров выборки наносвитков, для которых проводилось определение механических характеристик (см. табл. 2). Следует отметить, что подобные различия в геометрических параметрах наносвитков хорошо коррелируют с выводами работы [16], если учесть факт значительно большей продолжительности формирования природного минерала хризотила по сравнению с синтезированными наносвитками.

На рис. 3.б представлены  $F(z)$ -кривые, которые характеризуют две различные точки нанотрубки: в середине «мостика», когда контакт наиболее податлив, и над твердой подложкой, когда контакт наименее податлив. Локальная изгибная жесткость наносвитка вычислялась стандартным образом, также как контактная жесткость, например, на мягком полимерном образце, по следующему выражению [17]:

$$k_S = k_C \cdot \frac{S}{(S_0 - S)}, \quad (1)$$

где  $S$  и  $S_0$  — наклон  $F(z)$  на мягком образце (роль которого выполняет участок наносвитка над порой) и, соответственно, на твердой подложке (или на участке наносвитка над твердой подложкой);  $k_C$  — жесткость зонда, определяемая по алгоритму Садера [18].

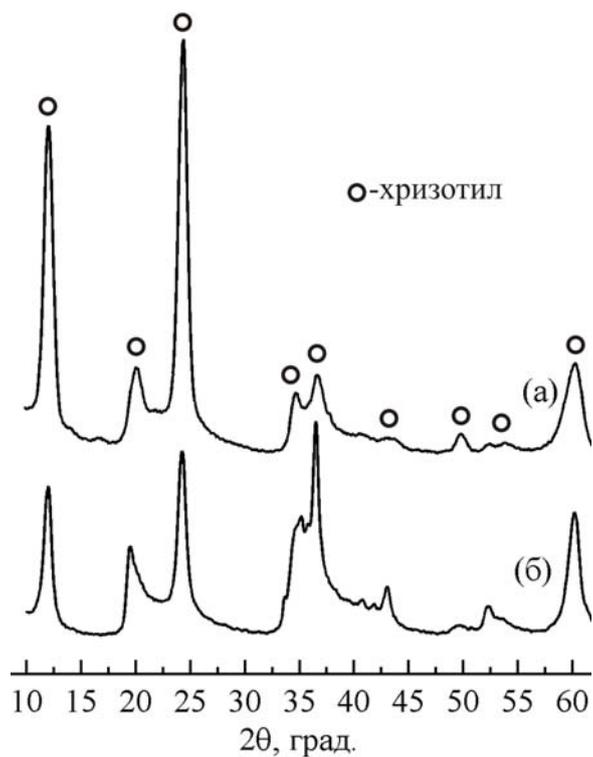


Рис. 1. Дифрактограммы природного (а) и синтетического (б) хризотила

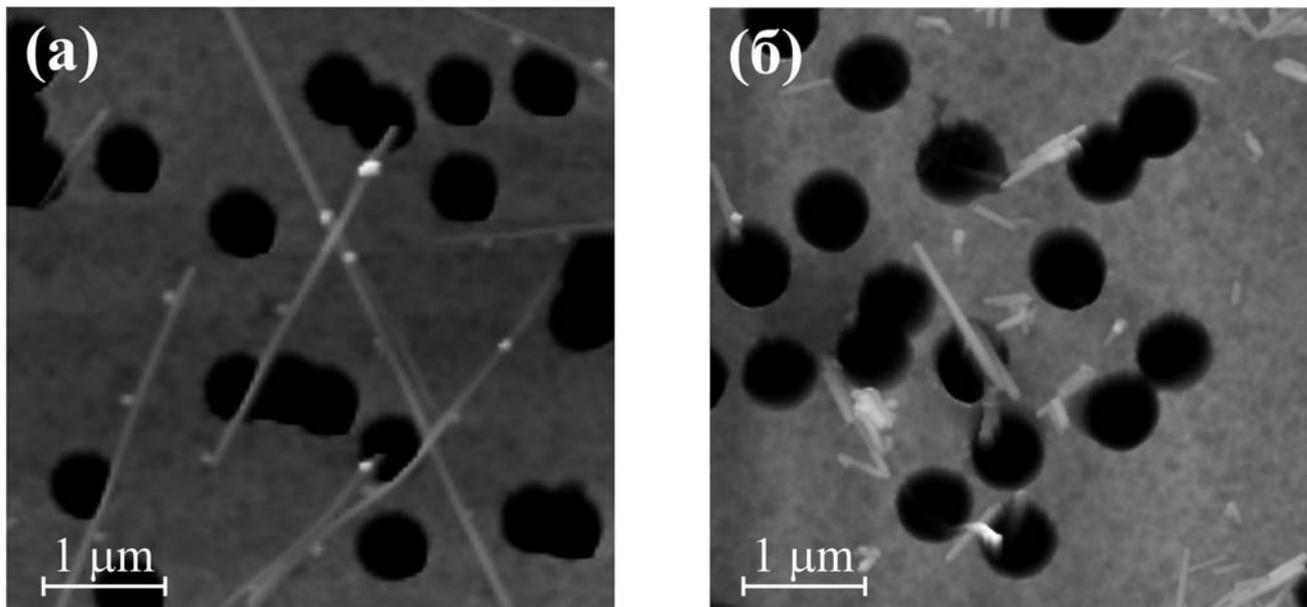


Рис. 2. Полуcontactное АСМ изображение наносвитков хризотила, осажденных на пористую мембрану: (а) природный, (б) синтетический

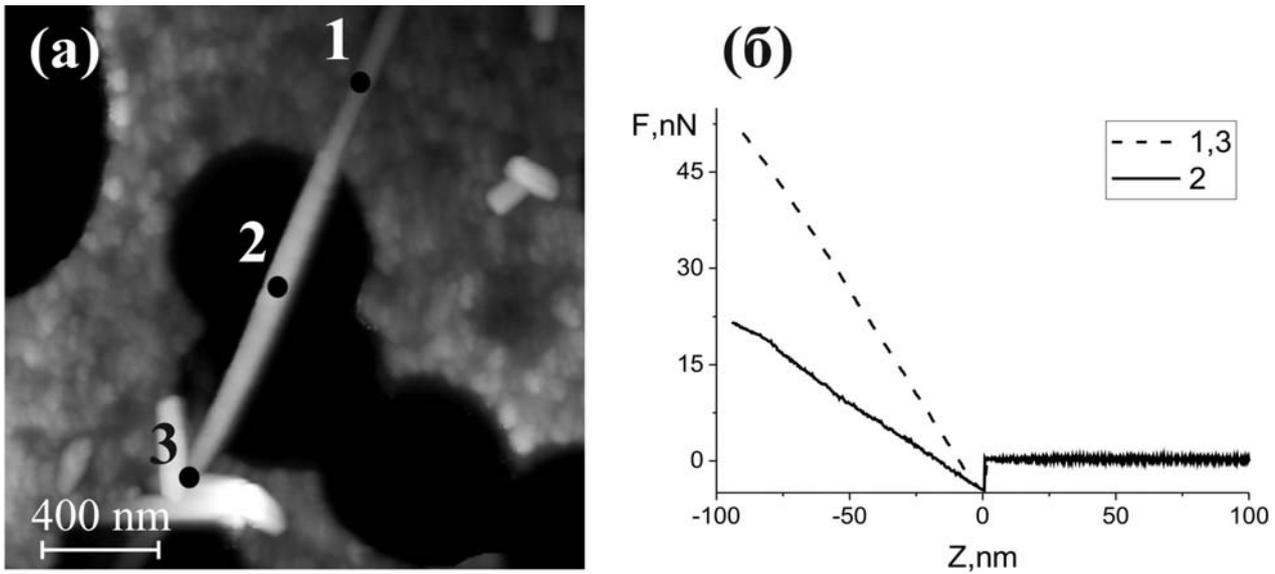


Рис. 3. а – АСМ изображение синтетического наносвитка, сформировавшего мостик над порой. Цифрами указаны точки измерения локальной жесткости, по значениям которой определялась изгибная жесткость мостика; б – Силовые кривые, измеренные в указанных на (а) точках

Модуль Юнга для нанотрубки кольцевого сечения рассчитывался по значению  $k_S$ , измеренному в середине мостика или на конце консоли, и соотношениям, следующим из теории упругости [19]:

$$E_S = \alpha \frac{k_S}{3\pi} \cdot \frac{l^3}{D^4}, \quad (2)$$

где  $\alpha = 1$  для мостика и  $\alpha = 64$  для консоли;  $l$  – длина лежащей над порой части наносвитка;  $D$  – внешний диаметр свитка.

Рассчитанные таким образом значения жёсткости и модуля Юнга для различных наносвитков представлены в табл. 2. Анализ полученных результатов показывает, что разброс значений модуля Юнга синтетических наносвитков существенно выше, чем полученных дезагрегацией природного хризотила того же состава. При этом следует отметить, что разброс значений модуля Юнга, определённых в данной работе, меньше, чем в работе [13].

Одной из причин, обуславливающих разброс величин модулей Юнга, является погрешность определения жёсткости нанотрубки, связанная с ошибками измерений параметров  $k_C$ ,  $S_0$  и  $S$ . Используя (1), а также полагая  $\sigma S_0 = \sigma S = \sigma$  (в обоих случаях ошибка определяется шумами сигнала отклонения кантилевера, DFL, пропорционального силе взаимодействия), можно получить следующее соотношение для относительной ошибки измерений  $k_S$ :

$$\frac{\sigma k_S}{k_S} = \sqrt{\left(\frac{\sigma k_C}{k_C}\right)^2 + (s) \cdot \left(\frac{\sigma}{S_0}\right)^2}, \quad (3)$$

где  $s = S/S_0$ ,  $\Phi(s) = \frac{s^2 + 1}{(s - 1)^2 \cdot s^2}$ . Функция  $\Phi(s)$  имеет минимум при значении  $s \cong 0.4534$  ( $\Phi(s)_{\min} \cong 19.63$ ), при этом также минимальна и относительная ошибка.

Согласно (3), следует учитывать два вклада в относительную ошибку измерений жесткости наноустройства: ошибку калибровки и ошибку в определении крутизны. Анализ

работ [20-22] показывает, что применение алгоритма Садера позволяет калибровать жесткость кантилевера с неопределенностью  $\sigma k_C/k_C$  на уровне 20%. Относительная ошибка измерений крутизны  $\sigma/S_0$  обычно существенно меньше. Действительно, при шуме DFL сигнала 0.2 нм, уровень относительной ошибки в 2 % при определении крутизны DFL(z) достигается для смещения образца на расстояние  $z = 10$  нм. Оба вклада создают суммарную ошибку не более 25% на отрезке значений  $s \in [0.17, 0.78]$ , когда  $\Phi(s) \leq 56$ . В соответствии с выражением (1) этот отрезок задает область значений  $k_S \in [0.2 \cdot k_C, 3.5 \cdot k_C]$ , внутри которой относительная точность измерений не превосходит 25% и, в основном, определяется ошибкой калибровки.

По аналогии с анализом ошибки измерений  $k_S$ , можно показать, что относительная ошибка единичного измерения модуля Юнга,  $\sigma E_S/E_S$ , будет определяться неопределенностью  $\sigma k_S/k_S$  при достаточно точном измерении диаметра и длины наноструктуры. Например, пусть  $\sigma k_S/k_S = 0.25$ , тогда сохранение  $\sigma E_S/E_S$  приблизительно на том же уровне требует выполнения двух условий:  $\sigma l/l \ll 1/12$  и  $\sigma D/D \ll 1/16$ . Характерный диаметр поры, над которой располагается изучаемый наносвиток, составляет около 600 нм, и точность в измерении длины лучше 50 нм легко достигается. Значения поперечного размера наносвитка (диаметра) определялось по его высоте на подложке. Плоские участки трековой мембраны имеют среднеквадратичное отклонение по высоте 5 нм и зернистую структуру с характерным размером зерна около 50 нм. Поскольку типичный диаметр наносвитка 30 нм, выполнить второе условие было значительно сложнее. Измерения диаметра необходимой точности (погрешность около 1 нм) были возможны у неизогнутых прямых наносвитков, обладающих участком по крайней мере микронной длины, опирающимся на подложку. Таким образом, можно заключить, что точность определения модуля Юнга наносвитка гидросиликата магния составляет 25% вследствие в основном погрешности измерения изгибной жесткости наносвитка, а также ошибки измерений его диаметра, вносящей второстепенный вклад в общую инструментальную погрешность.

Анализ экспериментальных данных показывает, что статистический разброс значений модуля Юнга наносвитков, как правило, существенно превышает инструментальную погрешность эксперимента. Сопоставление значений модуля Юнга отдельных наносвитков со значениями их наружного диаметра не позволяет обнаружить каких-либо корреляций (см. табл. 2). Вместе с тем, следует отметить, что меньший разброс в значениях модуля Юнга наблюдается у наносвитков, полученных дезагрегацией минерала хризотила, для которых характерен и меньший разброс в величине наружного диаметра (см. табл. 2). Возможно, различия в величине модуля Юнга определяются структурными особенностями отдельных наносвитков. В частности, существенное влияние на механические характеристики вещества, находящегося в наноразмерном состоянии, может оказывать плотность дефектов. Известно о повышении механической прочности многостенных углеродных нанотрубок, подвергнутых воздействию высокоэнергетического электронного пучка [12]. Синтетические наносвитки гидросиликата магния могут иметь в среднем большую плотность дефектов вследствие менее продолжительного периода формирования. В таком случае различие жесткости и модулей Юнга отдельных наносвитков в пределах одного типа обуславливается индивидуальной степенью структурной и морфологической дефектности исследуемых частиц, о чём свидетельствуют данные просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4).

Другой причиной большого разброса значений модуля Юнга может быть потенциально возможное заполнение внутреннего канала нанотрубок веществами различного состава, в частности, адсорбированной из воздуха водой.

Ещё одной причиной разброса может быть структурная неоднородность нанотрубок, которую сложно обнаружить при рентгеноструктурном анализе. В пользу такого предположения говорит то, что в соответствии с полученными значениями модуля Юнга наносвитки можно разбить на несколько групп. Внутри каждой такой группы значения модуля Юнга различаются слабо и лежат в пределах инструментальной погрешности.

Значения модуля Юнга, определенные для макрообразцов минерала хризотила, представляющего собой пучки сросшихся друг с другом наносвитков, лежат в областях 160-210 ГПа по данным работ [23, 24], т.е. занимают среднее положение относительно совокупности данных о значениях модуля Юнга отдельных наносвитков (см. табл. 2).

Сопоставление значений модуля Юнга магний-силикатных наносвитков, приведенных в [13] и полученных в данной работе, со значениями модуля Юнга других веществ показывает, что если средние значения  $E_S$  наносвитков лежат в области, характерной для оксидных и оксигидроксидных фаз, то минимальные и максимальные значения  $E_S$  наносвитков существенно отличаются от  $E_S$  фаз родственных по составу классов соединений и приближаются к значениям  $E_S$  полимеров (нижняя граница значений  $E_S$ ) или боридов, карбидов и нитридов (верхняя граница значений  $E_S$ ). Можно ожидать вариаций в значениях  $E_S$  наносвитков в зависимости от их морфологических и структурных особенностей. В частности, некоторое повышение модуля Юнга характерно для веществ с волокнистым строением, но обычно оно не превышает 30%, как, например, у нитрида кремния (см. табл. 2). Изменения в структуре у макроразмерных образцов, как можно заключить из анализа справочных данных, также приводят к вариациям в значениях модуля Юнга, но очень небольшим – около 10%. Большие изменения в значениях  $E_S$  у наноразмерных частиц при их структурной трансформации также маловероятны, поскольку энергия химической связи, определяющая жесткость фазы, как правило, в этом случае кардинально не меняется.

Аномально большая величина  $E_S$  для некоторых наносвитков, не характерная для рассматриваемого класса соединений, не может быть отнесена к погрешности эксперимента. В частности, формула (2) дает оценку снизу для модуля Юнга, в силу заложенного в расчет предположения о защемлении наносвитка на краях поры, а, например, переход от защемления к опиранию даст четырехкратное увеличение модуля [19]. Учет этого фактора позволяет трактовать только наблюдаемые заниженные, по сравнению с модулем Юнга в макросостоянии, значения  $E_S$ , характерные для наносвитков, полученных дезагрегацией минерала хризотила. Однако, совместное действие всех перечисленных выше причин, по-видимому, может приводить к наблюдаемому в эксперименте разбросу значений модуля Юнга синтетических и природных наносвитков. Для получения более точных результатов необходимо как совершенствование экспериментальной методики, так и проведение прецизионного анализа строения, морфологии, дефектной структуры каждого анализируемого наносвитка.

#### 4. Заключение

В работе с помощью АСМ проведены сравнительные измерения изгибной жёсткости природных и синтетических наносвитков гидросиликата магния, расположенных над субмикронными порами на трековой мембране, и определены значения модуля Юнга наносвитков. Результаты измерений показали, что лишь часть наносвитков демонстрирует значения  $E_S$ , характерные для хризотила в макросостоянии. В то же время могут наблюдаться существенные отклонения, как в большую, так и в меньшую стороны от этого значения. Подобное поведение наносвитков возможно определяется совместным действием таких факторов, как погрешность при калибровке жёсткости кантилевера, влияние условий

закрепления наносвитков на краю поры, различия в строении и морфологических параметрах наносвитков, в степени дефектности отдельных наносвитков, в характере и степени заполнения их внутреннего канала, а также химического состава и строения заполняющего вещества.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (ГК № 16.516.11.6073), а также поддержана грантом РФФИ 09-01-00623-а и грантом научной школы РФНШ-3306.2010.2.

## Литература

- [1] Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. Успехи химии, 2000, 69(1), 60-89.
- [2] Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование. Успехи химии, 2002, 71(3), 203-224.
- [3] Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование. Успехи химии, 2005, 74(7), 651-685.
- [4] Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. Нанотубулярные композиты: моделирование капиллярного заполнения нанотрубок дисульфида молибдена молекулами  $TiCl_4$ . Наносистемы: физика, химия, математика, 2010, 1(1), 63-71.
- [5] Roy D.M., Roy R. An Experimental Study of the Formation of Synthetic Serpentine and Related Layer Silicate Minerals. Am. Mineral., 1954, 39, 957-975.
- [6] Tenne R. Inorganic Nanotubes and Fullerene-like Nanoparticles. Nat. Nanotechnol., 2006, 1, 103-111.
- [7] Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В. Нанокомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии. Журн. прикл. химии, 2007, 80(12), 2064-2070.
- [8] Yudin V.E., Svetlichnyi V.M., Otaigbe J.U., Korytkova E.N., Almjashveva O.V., Gusarov V.V. Effects of Nanofiller Morphology and Aspect Ratio on the Rheo-Mechanical Properties of Polyimide Nanocomposites. Express Polymer Lett., 2008, 2(7), 485-493.
- [9] Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Особенности расчёта изгибной жёсткости нанокристаллов. ДАН, 2002, 385(4), 494-496.
- [10] Kumzerov Y., Vakrushev S. Nanostructures Within Porous Materials. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (Nalwa H.S. ed.). American Scientific Publishers, 2004, 811-849.
- [11] Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Формирование нанотрубок состава  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  в гидротермальных условиях. Физ. и хим. стекла, 2004, 30(1), 72-78.
- [12] Kis A. Mechanical Properties of Mesoscopic Objects. Thesis for the degree of Doctor of Science. Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 2003, 166 p.
- [13] Piperno S., Kaplan-Ashiri I., Cohen S.R., Popovitz-Biro R., Wagner H.D., Tenne R., Foresti E., Lesci I.G., Roveri N. Characterization of Geoinspired and Synthetic Chrysotile Nanotubes by Atomic Force Microscopy and Transmission Electron Microscopy. Adv. Funct. Mater., 2007, 17, 3332-3338.
- [14] Wu B., Heidelberg A., Boland J.J. Mechanical Properties of Ultrahigh-strength Gold Nanowires. Nat. Mater., 2005, 5, 525-529.
- [15] Standart AFM Probes. 2011. (<http://www.ntmdt-tips.com/catalog/golden.html>).
- [16] Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Свитенков А.И., Чивилихин Д.С., Гусаров В.В. Формирование и эволюция ансамбля наносвитков на основе соединений со слоистой структурой. ДАН, 2009, 429(2), 185-186.
- [17] Clifford C.A., Seah M.P. Quantification Issues in the Identification of Nanoscale Regions of Homopolymers Using Modulus Measurement via AFM Nanoindentation. Appl. Surf. Sci., 2005, 252(5), 1915-1933.
- [18] Sader J.E. Frequency Response of Cantilever Beams Immersed in Viscous Fluids with Applications to the Atomic Force Microscope. J. Appl. Phys., 1998, 84, 64-76.
- [19] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.. Теоретическая физика: Учеб. пособ.: Для вузов. В 10 т. Т. VII. Теория упругости. - 5-е изд., стереот. ФИЗМАТЛИТ, М., 2003, 264 с.
- [20] Burnham N.A., Chen X., Hodges C.S., Matei G.A., Thoreson E.J., Roberts C.J., Davies M.C., Tendler S.J.B. Comparison of Calibration Methods for Atomic-Force Microscopy Cantilevers. Nanotechnology, 2003, 14, 16.
- [21] Matei G.A., Thoreson E.J., Prattand J.R., Newell D.B., Burnham N.A. Precision and Accuracy of Thermal Calibration of Atomic Force Microscopy Cantilevers. Rev. Sci. Instrum., 2006, 77, 083703 - 083703-6.

- [22] Cumpson P.J., Clifford C.A., Portoles J.F., Johnstone J.E., Munz M.. Cantilever Spring Constant Calibration in Atomic Force Microscopy. Applied Scanning Probe Methods VIII: Scanning Probe Microscopy Techniques, (Bhushan B., Fuchs H., Tomitori M. ed.). Springer Berlin Heidelberg, 2008, 289-313.
- [23] Чемякина Н.А., Иванов В.В.. Использование хризотилового волокна в пенобетонах. Экспозиция, 2007, 9(29), 6-7.
- [24] Соколов П.Н. Производство асбестоцементных изделий. Высш. шк., М., 1970, 288 с.
- [25] Андриевский Р.А. Прочность тугоплавких соединений. Metallurgia, М., 1974, 232 с.