

# Химия и применение углеродных нанотрубок

**Э.Г.Раков**

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, факс (095)490–7523*

Рассмотрены основные химические и физико-химические свойства, а также методы модификации углеродных нанотрубок — нового перспективного материала. Описаны определившиеся и вероятные области применения нанотрубок.

Библиография — 573 ссылки.

## Оглавление

I. Введение	934
II. Заполнение внутренних полостей	935
III. Прививка функциональных групп	939
IV. Декорирование и использование нанотрубок в качестве матриц	943
V. Замещение углеродных атомов нанотрубок атомами других элементов	944
VI. Внедрение атомов и молекул «гостей» в межтрубное пространство многослойных НТ и сростков НТ	945
VII. Адсорбция и поглощение газов нанотрубками	947
VIII. Потенциальные области применения нанотрубок	948
IX. Заключение	964

## I. Введение

После открытия<sup>1</sup> нанотрубок (нанотубуленов, далее — НТ) исследователи, работающие в областях, связанных с изучением и применением твердых веществ и материалов, уделяют НТ все большее внимание.<sup>2</sup> Предполагается даже, что именно НТ позволят совершить переход от макромолекул к нанотехнологии, превратить последнюю из научной концепции в реальность.

Оправдан ли оптимизм предсказаний, покажет будущее. А интенсивные и все расширяющиеся исследования НТ продолжаются, растет число публикаций,<sup>3</sup> появились монографии, сборники статей и учебник по НТ.<sup>4–10</sup> К сожалению, среди десятков журнальных обзоров, посвященных НТ, лишь несколько вышло в отечественных изданиях,<sup>11–16</sup> причем эти обзоры уже не охватывают не только ряд важнейших достижений, но и целые направления исследований и разработок, связанных с НТ. Это и определило целесообразность подготовки настоящего обзора.

Краткую характеристику НТ можно найти в работах<sup>15, 16</sup>, их строение, некоторые физические свойства и методы получения рассмотрены в статьях<sup>14, 16</sup> (для знакомства с углеродными НТ можно рекомендовать также сайт <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html>). Напомним лишь, что идеальные, бездефектные НТ образуются в результате свертывания полос плоских атомных сеток графита (графенов) в

бесшовные цилиндры. Они могут быть многослойными (состоять из нескольких коаксиальных цилиндров) и однослойными. Однослойные НТ, как правило, содержат меньше дефектов, а после отжига в инертной среде при высоких температурах могут не содержать их совсем. Различие одно- и многослойных НТ носит принципиальный характер, поскольку строение НТ влияет на их электронные, механические и химические свойства.

Внутренний диаметр НТ колеблется в пределах от 0.4 нм до нескольких нанометров. Объем внутренней полости таков, что ее могут заполнять другие вещества.

Графеновые слои в однослойных и в каждом слое многослойных НТ могут иметь различную ориентацию условных векторов графенов, что сказывается на свойствах НТ.

Концы НТ непосредственно после синтеза обычно закрыты полусферическими или коническими «шапочками».

Характерным свойством является агрегирование индивидуальных НТ с образованием довольно прочных сростков (пучки, связки, жгуты, канаты). Сростки могут быть изогнуты или даже представлять собой кольца; оси отдельных НТ в сростках обычно симметричны; между НТ в сростках имеется ван-дер-ваальсовая щель величиной не менее ~0.32 нм, которая может заполняться молекулами «гостей».

Вначале основным методом синтеза НТ был дуговой: испарение графита при горении электрической дуги постоянного тока между графитовыми электродами в токе инертного газа. На смену ему пришел более производительный лазерно-термический метод: испарение графитовой мишени в нагретой до определенной температуры печи сканирующим лазерным лучом. В последнее время все большее внимание уделяют пиролитическому синтезу из газообразных углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  и др.), а также из  $\text{CO}$ , причем предпочтение отдают каталитическим процессам, позволяющим получать с относительно высоким выходом не только многослойные, но и однослойные НТ.<sup>16</sup> Наиболее производитель-

**Э.Г.Раков.** Доктор химических наук, профессор РХТУ.

Телефон: (095)948–5467, e-mail: [rakov@rctu.ru](mailto:rakov@rctu.ru)

Область научных интересов: функциональные неорганические материалы, технология редких и радиоактивных металлов, неорганические фториды.

Дата поступления 13 февраля 2001 г.

ными обещают стать процессы с «летучим катализатором», который вводят в реакционную зону в виде паров вместе с подвергаемыми разложению веществами.

При синтезе НТ могут выделяться в различном виде и образовывать твердый осадок разной плотности: резино-подобный материал из переплетенных между собой НТ (в уплотненном виде — «нанобумага», «бакибумага», «маты»), паутинообразный материал и текстурированный материал из параллельных, но находящихся на некотором расстоянии друг от друга отдельных НТ («лес», «башни»). Помимо пустотелых цилиндрических НТ могут образовываться НТ конической структуры, спиралевидные, роговидные («нанорожки»), бамбуковидные (состоящие из отдельных замкнутых продолговатых секций), составленные из чередующихся конусов НТ («наноколокольчики», «рыбья кость»), а также L-, T- и Y-образные НТ (изогнутые или разветвленные).

Синтез НТ часто сопровождается образованием других форм углерода — фуллеренов, полиздрических частиц и аморфного углерода, — поэтому во многих случаях очистка НТ является обязательной.

Предваряя основной текст, необходимо сказать, что имеют в виду, когда говорят о химии НТ. Химия НТ понимается сейчас довольно широко.<sup>†</sup> Помимо собственно синтеза НТ, их очистки и раскрытия при взаимодействии с различными окислителями химия НТ изучает процессы модифицирования НТ (заполнение внутренней полости различными реагентами, прививка функциональных групп к кончикам НТ и к их боковой поверхности, декорирование боковой поверхности НТ теми или иными веществами, замещение части атомов углерода боковой поверхности НТ на атомы других элементов, внедрение атомов и молекул «гостей» в межтрубное пространство сростков НТ); использование углеродных НТ для матричного синтеза нанопроволок, наностержней и нанотрубок из других веществ; адсорбцию газов на НТ и их сростках; физико-химические свойства НТ и такие вопросы, как влияние химического модифицирования на электронные, магнитные, механические и другие свойства НТ.

В настоящем обзоре методы получения, очистки и заполнения внутренней полости НТ, за редкими исключениями, не рассматриваются, так как они были подробно обсуждены в обзоре<sup>16</sup>.

Надо сказать, что химия НТ заметно отличается и от химии фуллеренов, и от химии графита, хотя химические превращения этих веществ имеют и общие черты. Сказывается уникальная форма, особенности строения и малый диаметр НТ. От фуллеренов НТ отличаются сравнительно большим объемом внутренней полости (молекулы устойчивых фуллеренов слишком малы, чтобы содержать во внутренней полости больше трех–четырех атомов других элементов). От графита бездефектные НТ отличаются отсутствием или крайне малой долей активных в химическом отношении висячих связей. Для НТ характерно разнообразие ван-дер-ваальсовых щелей (они могут быть нескольких видов: между отдельными слоями многослойных НТ, между отдельными НТ в сростках и др.).

Если каждый фуллерен представляет собой молекулу (которая может входить в состав молекулярных кристаллов), а графит — типичный полимерный слоистый кристалл, то НТ нельзя рассматривать как отдельные молекулы (однослойные НТ ближе к молекулам, многослойные — к углеродным волокнам), а сростки НТ нельзя относить к обычным трехмерным кристаллам (отдельную НТ принято рассматривать как одномерный, а сросток НТ — как двумерный кристалл<sup>18</sup>).

<sup>†</sup> В 1996 г. сотрудники Оксфордского университета впервые употребили такой термин,<sup>17</sup> сообщая о синтезе НТ, их раскрытии (удалении «шапочек»), заполнении, а также о потенциальных областях использования НТ.

Графит, НТ и фуллерены образуют соединения внедрения, которые по строению сильно отличаются друг от друга: в случае графита они двумерны, у НТ — обычно одномерны (можно допустить наличие двумерных образований у НТ, имеющих структуру рулона), а у фуллеренов — условно нульмерны. Кроме того, только у НТ могут существовать соединения внедрения нескольких геометрически различающихся видов.

У НТ проявляются совершенно неожиданные аспекты химического поведения: так, изогнутые НТ содержат топологические дефекты (например, пары 5- и 7-членных углеродных циклов) и их реакционная способность иная, чем у прямых НТ. На примере углеродных НТ можно проследить влияние радиуса кривизны поверхности на прочность связывания веществ, реагирующих на поверхности НТ, с атомами углерода.

Модифицирование НТ может привести к сильному изменению их электронного строения и функциональных свойств, к созданию новых материалов, в том числе материалов с совершенно фантастическими свойствами. Для фуллеренов и НТ возможность модифицирования была сначала предсказана (см., например,<sup>19, 20</sup>), а затем подтверждена экспериментально.

В предлагаемом обзоре рассмотрены химические свойства НТ и их роль в процессах получения конечных продуктов из НТ. Значительная часть обзора посвящена областям применения НТ. Это представляется важным в условиях, когда НТ перестают быть экзотическими объектами исследования.

## II. Заполнение внутренних полостей

Заполнение внутренних полостей НТ может происходить непосредственно при их синтезе или проводиться целенаправленно уже после получения и очистки НТ. Второй путь признан более гибким и рациональным.

Целенаправленное заполнение может быть осуществлено с помощью расплавов, растворов или реакционноспособных газов (газы либо участвуют в реакциях химического осаждения из газовой фазы, либо образуют ковалентные химические связи с углеродом внутри НТ). Особо можно выделить заполнение полости НТ газами за счет их адсорбции.

### 1. Заполнение нанотрубок при их синтезе

Многие вещества могут входить во внутреннюю полость НТ при синтезе.<sup>16</sup> В настоящем обзоре рассмотрены лишь некоторые обобщающие и новые публикации.

Серафин<sup>21</sup> показал, что при дуговом синтезе НТ добавки B, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Mo и Ta могут быть инкапсулированы в НТ в виде карбидов. Заполнение НТ карбидами Nb, Ta, Mo исследовано более детально.<sup>22</sup> Наблюдали также заполнение НТ карбидами РЭ, а в среде H<sub>2</sub> — металлическими Cu и Ge, которые не склонны к образованию карбидов.

Описано заполнение двух типов — полное и неполное:<sup>23</sup> Se, Sb, S и Ge заполняют НТ полностью (длина до нескольких микрометров), в то время как Bi, B, Al и Te образуют короткие частицы. Рационального объяснения этому явлению пока не дано.

Ключевую роль при образовании заполненных НТ в ходе дугового синтеза играет, по мнению авторов работы<sup>24</sup>, сера. Тщательная очистка материала анода от серы ослабляет тенденцию к образованию заполненных НТ.

Влияние серы на механизм процесса при дуговом синтезе подтверждено в работе<sup>25</sup>: установлено, что сера способствует заполнению НТ такими металлами, как Co, Ni, Cr, Dy, если ее вводить в количестве менее 1% от массы металла в анод.

Сильное воздействие на механизм образования НТ оказывает бор — известный катализатор графитизации.<sup>26</sup> Тео-

ретическое рассмотрение влияния бора на скорость образования и морфологию НТ показало, что он стабилизирует кончик НТ, имеющий зигзагообразную форму, и препятствует образованию «шапочки».<sup>27</sup> Отсутствие последней и способствует заполнению.

Промоторами могут выступать и другие вещества. Введение в графитовый анод помимо катализатора (2% Co) еще и промотора (5% Bi) приводило к тому, что диаметр получаемых однослойных НТ возрастал: около половины НТ имели диаметр более 1.5 нм, а значительная часть — даже 2 нм.<sup>28</sup>

Более интересным представляется образование НТ с молекулами фуллеренов во внутренней полости. Наличие фуллеренов внутри НТ должно влиять на свойства композитов с НТ, на электронные свойства НТ и их заполнение другими веществами. Авторы работы<sup>29</sup> показали, что внутри НТ могут находиться молекулы C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, а также продолговатые капсулы, близкие по диаметру к C<sub>60</sub>. Они отметили, что молекулы фуллеренов внутри НТ способны перемещаться и образовывать пары.

Впервые предположение о возможности заполнения полости НТ молекулами C<sub>60</sub> было высказано при исследовании продуктов лазерно-термического синтеза.<sup>30</sup> Экспериментально оно было подтверждено, когда продукты синтеза обработали кислотой и отожгли в вакууме при 1100°C:<sup>31</sup> были обнаружены структуры типа «наностручка». В большинстве таких структур диаметр НТ (1.4 нм) вдвое превышает диаметр молекулы C<sub>60</sub> (0.7 нм). В этих структурах реализуется ван-дер-ваальсова щель третьего вида (первые два вида реализуются в многослойных НТ и в сборках НТ<sup>32</sup>), которая отличается от чисто «графитовой» щели, но по величине (кратчайшее расстояние между C<sub>60</sub> и стенкой НТ составляет ~0.35 нм) близка к ней. Помимо ван-дер-ваальсовых существуют и иные взаимодействия, поскольку молекулы C<sub>60</sub> образуют еще и пары.

В несколько меньшем количестве получаются двухслойные НТ с диаметром внутреннего слоя, равным диаметру C<sub>60</sub>.<sup>29</sup>

Предположено, что молекулы C<sub>60</sub> образуются в газовой фазе независимо от НТ и входят в их полость скорее всего через дефекты при отжиге в вакууме за счет диффузии (которая протекает в газовой фазе или, что менее вероятно, по поверхности НТ).<sup>33</sup> Затем дефекты «залечиваются», а молекулы C<sub>60</sub> объединяются в цепи, содержащие до 30 единиц, и при температурах не менее 1100°C коалесцируют с образованием внутреннего цилиндрического слоя. Существует оптимальная температура для перехода молекул C<sub>60</sub>, адсорбированных на внешней поверхности, внутрь НТ. При низкой температуре давление насыщенного пара C<sub>60</sub> слишком мало, и для заполнения полости НТ требуется длительное время. При высокой температуре это давление, напротив, чрезвычайно велико, и десорбированные молекулы фуллераена удаляются от НТ.

Образование внутренних продолговатых (длиной в несколько нанометров) капсул объяснено также коалесценцией молекул C<sub>60</sub> внутри НТ под действием электронного облучения. Электронный пучок повреждает и внешнюю оболочку НТ, однако это происходит медленнее внутренней коалесценции.<sup>34</sup>

Для доказательства того, что внутри НТ находятся действительно молекулы C<sub>60</sub>, стенки НТ были протравлены, а содержимое растворено в толуоле.<sup>35</sup> Результаты спектральных исследований раствора показали, что у исследованного образца длина заполненной C<sub>60</sub> части НТ составила 4.5% от его общей длины. Структуры оказались устойчивыми по меньшей мере до 1200°C, хотя кубическая кристаллическая решетка чистого C<sub>60</sub> разрушается уже при 1000°C.

Первоначально считалось, что «наностручки» образуются исключительно из НТ диаметром 1.3–1.4 нм и моле-

кул C<sub>60</sub>. Позднее это мнение не подтвердилось. Молекулы C<sub>60</sub> могут содержаться и в однослойных НТ, полученных дуговым методом.<sup>36</sup> Было найдено, что здесь фуллерены находятся внутри 5–10% НТ, причем молекулы имеют разный состав — от C<sub>36</sub> до C<sub>120</sub> (преобладает все же C<sub>60</sub>), а между диаметром НТ и диаметром заполняющих молекул имеется корреляция.

Наблюдалось блокирование заполнения НТ, содержащих фуллерены, другими веществами.<sup>36</sup>

Заполнение внутренней полости НТ карбидами возможно не только при дуговом, но и при лазерно-термическом синтезе: при введении в графитовую мишень бора внутри образующихся НТ у кончиков присутствуют частицы карбида.<sup>37</sup> Процесс заполнения, вероятно, может происходить и при каталитическом пиролизе углеводородов (см., например,<sup>38</sup>).

## 2. «Направленное» заполнение

Заполнение предварительно полученных НТ требует их раскрытия (удаления «шапочек» на концах), которое чаще всего проводят с помощью селективного окисления. Окисление, таким образом, является составной частью «направленного» заполнения НТ.

### a. Окисление нанотрубок

«Шапочки» на концах закрытых НТ содержат шести- и пятичленные углеродные циклы. Последние химически менее устойчивы, что и определяет возможность их селективного окисления. Такое окисление может быть проведено газообразными реагентами, водными растворами или расплавами. В растворах и расплавах процесс можно инициировать или активировать электрохимически, в газовой среде иногда используют электрический разряд или лазерное облучение.

Следует иметь в виду, что НТ, полученные разными методами, могут вести себя при окислении (и в других химических реакциях) по-разному. Например, в электрическом дуге получают материал, плотность которого иногда на порядок превышает плотность материала, образующегося при лазерно-термическом синтезе. По-разному ведут себя также многослойные и однослойные НТ: однослойные окисляются легче.

В качестве газообразных окислителей обычно применяют воздух, кислород, CO<sub>2</sub> и кислородную плазму. Расчеты *ab initio* показали,<sup>39</sup> что кислородное «обрамление» стабилизирует край раскрытой НТ. Однако по мере увеличения радиуса НТ теплота десорбции молекул CO<sub>2</sub>, по мнению авторов, меняет знак: процесс из эндотермического превращается в экзотермический. Следовательно, НТ относительно большого диаметра имеют повышенную склонность к образованию «шапочек». Увеличение температуры также способствует образованию закрытых НТ. Расчетами подтверждена значительная разница в энергии окисления «шапочек» и боковых поверхностей НТ.

Окисление материала, содержащего однослойные НТ, углеродные примеси, а также Ni и Co, начинается при ~370°C (рис. 1), причем значительная часть НТ окисляется вместе с другими углеродными формами при относительно низких температурах,<sup>40</sup> (см. также сайт американского университета Райс: [<http://www.ruf.rice.edu/~johnz/researchorig.html>]Д).‡ Экзотермическое окисление металлов и аморфного углерода вызывает локальное повышение температуры, которое и приводит к окислению НТ в таких «горячих

‡ На цитируемых страницах Интернета в большинстве случаев содержатся небольшие по объему документы или популярное изложение научных работ. И лишь помеченные в настоящем тексте буквой Д адреса дают сравнительно объемные материалы.

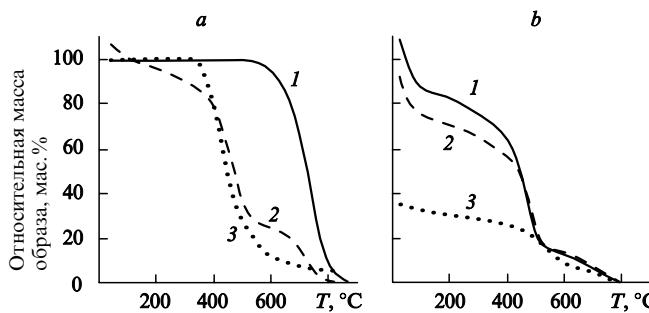


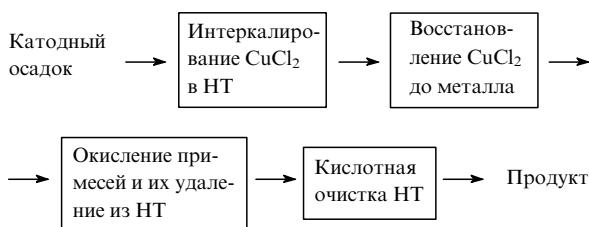
Рис. 1. Термогравиограммы окисления образцов НТ массой 1–2 мг на воздухе.<sup>40</sup>

Скорость подачи воздуха —  $100 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ , скорость повышения температуры —  $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ , массу образца при  $100^\circ\text{C}$  принимали за 100%; *a*: 1 — очищенные НТ, 2 — неочищенные НТ, 3 — НТ после кипячения в 3 М  $\text{HNO}_3$  в течение 16 ч; *b*: НТ после кипячения в 3 М  $\text{HNO}_3$  в течение 4 (1), 16 (2) и 48 ч (3).

точках». Обращает на себя внимание совпадение кривых на рис. 1,*a,b* при температурах выше  $450^\circ\text{C}$ . Видимо, условия предварительного окисления в  $\text{HNO}_3$  не влияют на количество израсходованных НТ. (По непонятным причинам в оригинальной статье кривая 3 на рис. 1,*a* и кривая 2 на рис. 1,*b* различаются.)

Интеркалирование  $\text{CuCl}_2$  или  $\text{Br}_2$  меняет характер окисления многослойных НТ и позволяет проводить их очистку с помощью  $\text{O}_2$ .<sup>41–44</sup> При взаимодействии с неочищенными НТ происходит интеркалирование  $\text{Br}_2$  в графитовые наночастицы, при этом частицы «распухают» (увеличиваются межслоевые расстояния), что способствует их более легкому окислению. Реакция с  $\text{Br}_2$  протекает в течение 4–10 сут, окисление (4%  $\text{O}_2$  в  $\text{He}$ ,  $530^\circ\text{C}$ ) — в течение 2–3 сут.<sup>42</sup> Выход очищенных НТ определяется скоростью потока  $\text{O}_2$ , массой навески и условиями дугового синтеза и может достигать 10–20%. Некоторая часть  $\text{Br}_2$  остается в виде комплексов на стенах НТ.

Операции при очистке НТ с использованием  $\text{CuCl}_2$  осуществляют в такой последовательности:



Подобный прием неприемлем для однослойных НТ: использование системы  $\text{Br}_2-\text{O}_2$  позволяет получать чистый продукт с выходом всего ~3%. Предполагается, что это связано с различиями кривизны поверхности многослойных и однослойных НТ.<sup>45</sup>

Введение функциональных групп в однослойные НТ снижает скорость их окисления. Авторы исследования<sup>45</sup> использовали для очистки НТ влажный хлор и предложили механизм процесса, включающий образование на «шапочках» НТ групп  $\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{C}-\text{OH}$ , которые предотвращают дальнейшее окисление. Описание экспериментальных установок и обсуждение механизма процесса можно найти на сайте [<http://www.ruf.rice.edu/~johnz/researchorig.html>].

В докладе<sup>46</sup> сообщалось о «закрытии» кончиков НТ в инертной среде при очень низкой температуре (~ $550^\circ\text{C}$ ). Этот факт соответствует представлению о том, что в атмо-

сфере  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  или  $\text{H}_2$  происходит «замыкание» висячих связей на открытых кончиках НТ.

Селективность окисления примесей в смеси 1%  $\text{O}_2-\text{Ar}$  при очистке сростков однослойных НТ может быть повышена при использовании катализаторов, в частности ультрадисперсных (диаметром ~20 нм) частиц золота и бензалконхлорида, обладающего свойствами поверхностноактивных веществ (ПАВ).<sup>47</sup> (Из текста статьи неясно, происходит ли при низкотемпературном ( $350^\circ\text{C}$ ) окислении раскрытие НТ.) В работе<sup>48</sup> уточнены условия окисления и показано, что оптимальная концентрация золота составляет 0.6 ат.%, а концентрация бензалконхлорида —  $7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . Аморфный углерод выгорает в интервале температур от 300 до  $550^\circ\text{C}$ , НТ — в интервале от 550 до  $750^\circ\text{C}$ , а остаточный графит — выше  $730^\circ\text{C}$ . Роль бензалконхлорида предположительно сводится к разложению сростков НТ.

Перечень реагентов, применяемых в виде расплавов, также невелик. Раскрытие НТ проводили на воздухе, используя расплавленный свинец при  $400^\circ\text{C}$  (действует образующийся оксид).<sup>49,50</sup> Аналогичным образом при  $850^\circ\text{C}$  ведет себя висмут, превращающийся на воздухе в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Для раскрытия НТ могут быть использованы также  $\text{V}_2\text{O}_5$  (см.<sup>51</sup>) и легкоплавкие нитраты металлов (см. ниже).

Наиболее удобными и эффективными реагентами для раскрытия НТ оказались водные растворы. Добраться высокого выхода раскрытых НТ можно при длительном кипячении НТ с обратным холодильником в  $\text{HNO}_3$ . Исследованы растворы и других реагентов —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{IO}_6$  и разнообразных смесей. Показано, что раскрытие может происходить в концентрированной соляной кислоте.<sup>52</sup> Сравнительно высокий выход раскрытых очищенных НТ (полученных пиролитическим методом) был достигнут с помощью раствора  $\text{KMnO}_4$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .<sup>53,54</sup> В ряде работ использованы смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HNO}_3$ .<sup>55</sup>

Механизм взаимодействия различных окислителей с НТ не установлен. Известно, что слои НТ с различным хиральным углом окисляются с разной скоростью.<sup>56</sup>

Обзор работ по окислению НТ в процессах их очистки проведен в работе<sup>57</sup>. Отмечено, что результаты, полученные разными авторами, применявшими обработку НТ азотной кислотой, близки, хотя длительность обработки, концентрация кислоты и температура процесса заметно отличались. После кислотного окисления НТ покрываются мелкими остатками («обломками») углеродных частиц, которые необходимо отмывать щелочными растворами. В этой же работе описаны механические и физико-химические способы очистки НТ.

#### б. Заполнение из жидких сред

Среди общих методов заполнения НТ из жидких сред условно выделяют одно-, двух- и трехстадийные. При одностадийном методе НТ взаимодействуют с нитратами металлов непосредственно в процессе раскрытия, осуществляемого с помощью  $\text{HNO}_3$ . Последующее удаление кислоты и термическое разложение нитрата при нагревании НТ приводит к образованию во внутреннем канале НТ оксида того или иного металла.<sup>17,58</sup>

При двухстадийном методе раскрытие НТ происходит перед их взаимодействием с концентрированными растворами солей. Он предпочтителен в тех случаях, когда вводимые вещества нестабильны или плохо растворяются в кислоте.<sup>58</sup>

При трехстадийном методе между раскрытием и заполнением НТ предусмотрена промежуточная операция — отжиг в вакууме при  $2000-2100^\circ\text{C}$ .<sup>59,60</sup>

Важной характеристикой жидкости, заполняющей НТ, является поверхностное натяжение. Втягиваться в полость НТ способны вещества, у которых поверхностное натяжение не превышает  $150 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  (см.<sup>61</sup>). Это значение условно, поскольку оно зависит от диаметра НТ. Например,  $\text{AgNO}_3$  заполняет за счет капиллярных сил только НТ диаметром не менее 4 нм,<sup>61</sup> а  $\text{PbO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  — диаметром ~1 нм.

На воздухе способен заполнять НТ и  $\text{PbO}_2$  — при  $450^\circ\text{C}$  получен стержень диаметром 4 нм и длиной более 400 нм.<sup>59</sup> Расплавленные  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  также сравнительно легко заполняют внутренние каналы НТ, причем образуют сплошные кристаллы по всей длине канала.<sup>51,62</sup> При диаметре НТ менее 3 нм вместо кристаллической образуется разупорядоченная стекловидная фаза. Причины такого явления не вполне понятны.

Заполнение однослойных НТ (диаметром до 3.5 нм) висмутом происходит при нагревании на воздухе до  $400^\circ\text{C}$  смеси закрытых НТ с наночастицами металла.<sup>28,63</sup> Исследовано влияние облучения электронами в вакууме на устойчивость заполненных НТ.<sup>64</sup>

Авторы работы<sup>63</sup> проводили заполнение НТ висмутом тремя методами: непосредственно при дуговом синтезе (в графитовый анод вводили равные количества  $\text{Bi}$  и  $\text{Co}$ ), из расплава или паров (нагревали смесь НТ и  $\text{Bi}$  на воздухе) и из водных растворов (кипятили в 1 М растворе  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  в  $\text{HNO}_3$  с последующим восстановлением  $\text{H}_2$ ). Оказалось, что при одинаковых НТ выход заполненных по первой методике НТ был ниже 1%, по второй — ~10%, а по третьей — более 30%.

Поскольку низкоплавких оксидов металлов немного, исследователи обратились к галогенидам и нитратам. Удалось, в частности, «легировать» НТ такими веществами, как  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{AgBr}$ , смесь  $\text{AgCl}-\text{AgBr}$ , а также эвтектические смеси  $\text{KCl}-\text{UCl}_4$  и  $\text{KCl}-\text{ThCl}_4$ .<sup>36,65,66</sup> Заполнение тетрахлоридом урана происходило только в присутствии  $\text{KCl}$ , поскольку поверхностное натяжение  $\text{UCl}_4$  при  $900\text{ K}$  превышает  $370 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ . Для смесей с молярным отношением  $\text{KCl}:\text{UCl}_4 = 1:1$  и  $2:1$  при температурах выше температуры линии ликвидуса оно соответственно равно 120 (750 К) и  $68 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  (950 К). Для хлорида и бромида серебра характерны значения 173 (833 К) и  $151 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$  (800 К).

Структура внедряемого галогенида влияет на кристаллохимические особенности получаемого вещества (см. <http://www.cpes/sussex.ac.uk/nanotec99/present/mlhg.htm>). Так, слоистые  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{CdI}_2$  в зависимости от структуры НТ выделяются в его полости в той или иной полиморфной форме. Вещества цепочечного строения либо сохраняют внутри НТ характерные цепочки из полиздеров ( $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{NbI}_4$ ), либо меняют характер их построения. Самые объемистые цепочечные галогениды ( $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{UCl}_4$ ) образуют внутри НТ одномерные структуры.

Исследование структуры самого маленького монокристалла — включения  $\text{KI}$  в НТ (получены нагреванием раскрытых НТ с расплавом соли) — с разрешением в 0.1 нм показало, что параметры его кристаллической решетки заметно отличаются от свойственных массивным кристаллам.<sup>67–69</sup> Кристалл  $\text{KI}$ , включенный в НТ диаметром 1.6 нм, в сечении содержал всего 9 атомов. Он был сжат вдоль оси  $\langle 001 \rangle$  на  $0.695–0.705$  нм по сравнению с обычным, «массивным» веществом, координационные числа (КЧ) его атомов на гранях составляли 5, а на ребрах — 4. Поскольку доля таких атомов велика, то можно ожидать, что отличия в геометрии и КЧ будут сказываться на электронных свойствах веществ. Например типичные металлы могут превратиться в диэлектрики или наоборот. Это открывает интересные возможности для создания новых материалов.

Еще более миниатюрный монокристалл  $\text{KI}$  был получен в НТ диаметром 1.4 нм. В сечении такого кристалла всего 4

атома, каждый из которых имел КЧ 4.<sup>68</sup> По сравнению с «массивной» фазой наблюдалось сильное тетраэдрическое искажение кристаллической кубической решетки и уменьшение ее параметра более чем в 2 раза. И здесь направление  $\langle 001 \rangle$  было параллельно оси НТ.

Изменение структуры и параметров кристаллической решетки веществ, находящихся внутри НТ, отмечено и в других работах (см., например,<sup>63</sup>), однако детальное исследование и обсуждение перспектив использования такого явления в работе<sup>67</sup> предпринято впервые.

Нитраты серебра, кобальта и меди имеют низкие температуры плавления и малые значения поверхностного натяжения их расплавов. Они обладают окислительными свойствами, поэтому могут вводиться в нераскрытие НТ. С их помощью были получены НТ, содержащие сплошные стержни серебра диаметром 4 нм и длиной до 47 нм, а также стержни  $\text{CoO}$  диаметром 1.7 нм и длиной 17 нм.<sup>59</sup>

Авторы работы<sup>70</sup> в качестве реагентов для заполнения открытых однослойных НТ использовали гидратированные галогенпроизводные металлов, в частности  $\text{HAuCl}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ . В этой же работе описаны условия заполнения НТ расплавом  $\text{PdCl}_2$ .

Нанопроволоки  $\beta\text{-Sn}$  были получены электролизом расплава  $\text{LiCl}-\text{SnCl}_2$  с графитовыми электродами.<sup>22</sup>

Электролитическое получение нанопроволок  $\text{Sn}-\text{Pb}$  длиной 40–90 нм внутри НТ описано в статье<sup>71</sup>.

Диаметр нанопроволок обычно составляет 1.0–1.4 нм, а длина — до 90 нм. В некоторых случаях удалось получить монокристаллические нанопроволоки металлов, хотя чаще всего они представляли собой поликристаллы.<sup>70</sup> Метод, использованный в работе<sup>70</sup>, иногда приводил наряду с заполнением к декорированию НТ за счет внедрения атомов металлов в межтрубное пространство сростков НТ. Толщина интеркалированных слоев металлов составляла 0.4–0.5 нм, что несколько больше ван-дер-ваальсового расстояния между отдельными НТ (~0.3 нм).

Чаще всего для заполнения НТ использовали водные растворы,<sup>17</sup> поскольку работать с ними просто.

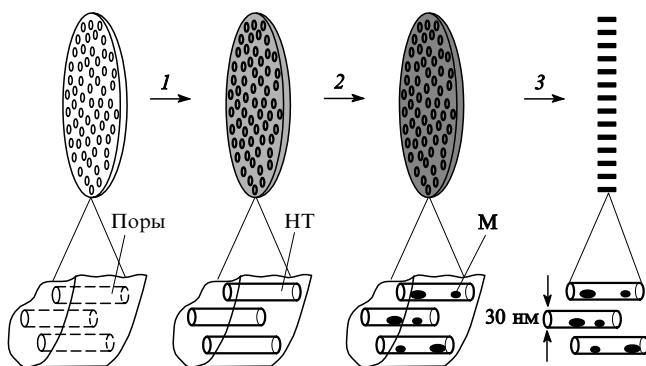
Вещества внутри каналов НТ способны участвовать в химических реакциях. Например, описаны процессы термического разложения нитратов до оксидов или металлов, восстановление оксидов и хлоридов металлов водородом (так были получены НТ, содержащие  $\text{Cu}$ ,<sup>41</sup>  $\text{Ni}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Rh}$  (см.<sup>58</sup>)), взаимодействие хлоридов с кислородом воздуха (так были получены НТ, содержащие оксихлориды урана<sup>65</sup>) и гидролиз  $\text{SnCl}_2$  в щелочной среде. Введенную в полость НТ из раствора кислоту  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  восстанавливали  $\text{NaBH}_4$  при комнатной температуре.<sup>72</sup> Описаны реакции сульфирирования НТ с инкапсулированными в них  $\text{CdO}$  или  $\text{AuCl}_3$  в среде  $\text{H}_2\text{S}$ , приводящие к  $\text{CdS}$  и  $\text{AuS}_x$ .<sup>58</sup> Многие из разложенных в НТ веществ растворялись в  $\text{HNO}_3$ . Описано разложение хлорида и бромида серебра, введенных в полость НТ, под действием света или пучка электронов.

Для внедрения  $\text{SnO}$  в полость НТ последние после раскрытия и отмычки  $\text{HNO}_3$  помещали в концентрированный раствор  $\text{SnCl}_2$  и затем с помощью раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  медленно повышали pH супензии до 10.2.<sup>73</sup> Инкапсулированные кристаллы имели форму сферы или эллипсоида и диаметр 2–6 нм.

В работе<sup>74</sup> описан синтез многослойных НТ с необычайно малым внутренним диаметром (0.4 нм), что позволяет рассчитывать на получение при заполнении полости таких НТ нанопроволок столь же малого диаметра.

## в. Заполнение из газовых сред

Для заполнения внутренней полости НТ путем химического осаждения из газовой фазы можно использовать, например,



**Рис. 2.** Схема, иллюстрирующая последовательность операций при заполнении НТ из газовой фазы с использованием пленки пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>75</sup>

1 — пиролиз пропилена, 2 — химическое осаждение металла из газовой фазы, 3 — растворение матрицы в  $\text{NaOH}$ ; М — частицы металла.

летучие соединения металлов, способные разлагаться при нагревании с выделением нелетучих веществ. Таким путем с использованием  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  полости НТ, выращенных в порах анодированного алюминия (рис. 2), были заполнены наночастицами Fe или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>75</sup> Образование оксида при разложении ферроцена внутри НТ объяснено частичным окислением железа.

Аналогичный процесс проведен с помощью  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  при 275°C.<sup>76</sup> При внешнем диаметре НТ 30 нм диаметр Ni-проводок составлял 4 нм, а ее длина до 500 нм. Интересно, что такие нанопроводки не образовывались вблизи открытых кончиков НТ; этому трудно дать рациональное объяснение. Непонятно также, почему диаметр никелевых нанопроводок заметно меньше внутреннего диаметра НТ. Диаметр нанопроводок, полученных другими способами, обычно мало отличался от внутреннего диаметра НТ (см., например,<sup>23, 50</sup>).

Расчеты методом молекулярно-динамического моделирования процесса заполнения НТ различными соединениями в предположении, что заполнение происходит за счет капиллярных сил, а НТ состоит из 56 атомов углерода и имеет диаметр 2.74 Å, показали, что кластеры свинца могут заполнять НТ, в то время как кластеры углерода и серы должны оставаться у открытого кончика НТ.<sup>77</sup> Заполнять НТ может и расплавленный селен, образуя атомные цепочки.<sup>78</sup>

Направленное заполнение, не требующее предварительного раскрытия НТ, происходит при каталитическом пиролизе углеводородов в пористом  $\text{AlPO}_4$ .<sup>79</sup> Предварительное введение кобальта в поры приводит к его попаданию во внутренние полости НТ. При использовании матрицы из цеолита  $\text{NaY}$  образование НТ также имеет место, но подобное заполнение частицами катализатора не происходит, что обусловлено различным характером взаимодействия катализатора и матрицы.

Краткий обзор достижений в области получения заполненных НТ и нанопроволок металлов приведен в работе<sup>80</sup>.

### III. Прививка функциональных групп

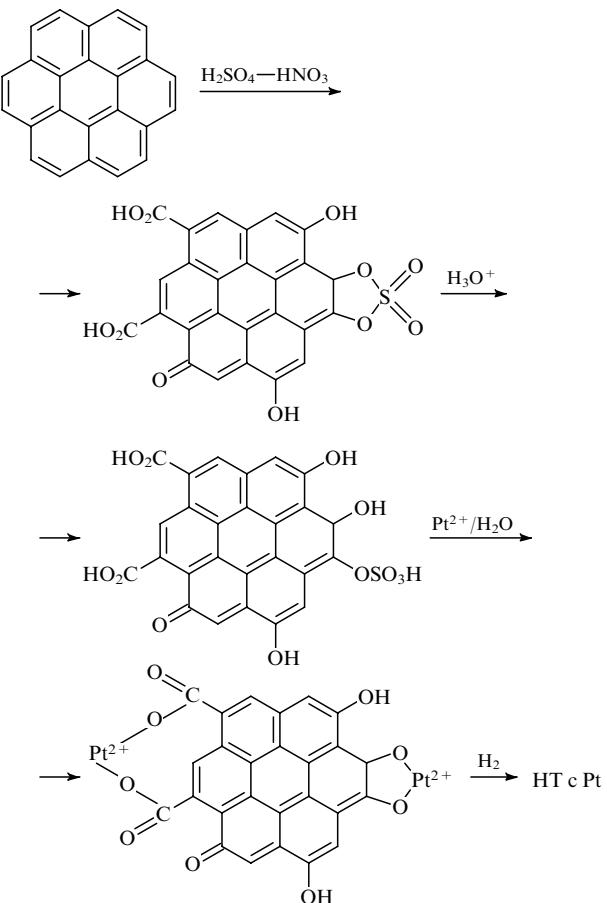
Химическое модифицирование активированных углей и углеродных волокон хорошо изучено. Разработано несколько методов введения кислородсодержащих групп на их поверхность.<sup>81, 82</sup>

Возможность присоединения функциональных групп к боковой поверхности НТ была показана авторами статьи<sup>83</sup>. Установлено,<sup>53</sup> что окисленная поверхность НТ покрывается

карбоксильными, карбонильными и гидроксильными группами в примерном отношении 4 : 2 : 1.

Поведение кислотных групп на поверхности НТ, обработанных  $\text{HNO}_3$ , было изучено методами температурно-программируемой десорбции и кислотно-основного титрования.<sup>84</sup> Концентрация таких групп на НТ ( $\sim 1 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ ) выше, чем на обработанном в аналогичных условиях графите ( $5.3 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ ). Предварительная обработка НТ ультразвуком перед функционализацией в кислотах увеличивает концентрацию кислотных групп.

Окисление НТ в смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$  дает большую плотность функциональных групп на поверхности, чем в  $\text{HNO}_3$ .<sup>85</sup> Механизм образования функциональных групп, а также их связывания с ионами металлов следующий:



Длительная обработка в кислотах с последующим нагреванием на воздухе используется для очистки однослоистых НТ (см.<sup>40</sup>, а также [http://www.ruf.rice.edu/~johnz/researchorig.html]). Через 16 ч кипячения в 3 М  $\text{HNO}_3$  (120°C), промывки и сушки убыль массы составила 18%, из которых ~6% приходится на металлические примеси. При кислотной обработке на поверхности НТ образуется однородное покрытие из полиароматических углеводородов, которое удаляется в течение 30-минутного окисления на воздухе при 550°C. Остаток (~20% первоначальной массы) представляет собой чистые однослоистые НТ с содержанием примесей не более 2%. Такие НТ начинают окисляться лишь при 735°C (на ~125°C выше, чем сообщалось ранее<sup>55</sup>), что указывает на отсутствие дефектов и висящих связей.

Очень длительная обработка НТ в 3 М  $\text{HNO}_3$  приводит к изменению состава материала: через 48 ч однородный гидрофильный углеродистый осадок исчезает, наряду с непокрытыми появляются НТ со случайно распределенными по их поверхности покрытиями и агрегатами. Многие НТ оказы-

ваются поврежденными и укороченными. При окислении на воздухе такой материал ведет себя отлично от полученного при умеренно длительном кипячении в кислоте (см. рис. 1), а выход очищенных НТ уменьшается примерно вдвое.

Следует добавить, что однослойные НТ, полученные различными способами, ведут себя при кислотной обработке и последующем окислении по-разному. Окисление газами однослойных НТ после их взаимодействия с  $\text{HNO}_3$  приводит к селективному удалению тонких НТ.<sup>86</sup>

Функциональные группы могут быть удалены с поверхности НТ при нагревании. Процесс начинается при температуре выше 623 К,<sup>87</sup> однако полное удаление происходит при 1073 К (по данным работы<sup>83</sup> эти группы устойчивы до 1173 К).

Для определения плотности окисленных (дефектных) углеродных центров в закрытых «шапочками» НТ(10,10) после их кислотной обработки и последующего удаления  $\text{CO}_2$  и СО при 1273 К можно использовать титрование озоном.<sup>88</sup> Этот способ позволил установить, что до 5.5% атомов углерода расположены в дефектных центрах.

Для расширения возможностей атомно-силовых микроскопов (АСМ), содержащих в качестве зондов НТ, к кончикам последних прививают функциональные группы, что позволяет придавать зонду различные функции.<sup>89–91</sup> Функционализация кончиков НТ может быть проведена как с помощью растворов,<sup>89–91</sup> так и с помощью газов.<sup>92–94</sup> Использование газов для этой цели считается<sup>92</sup> предпочтительным, так как обработка осуществляется в одну стадию. Схема процесса представлена на рис. 3 и предполагает использование разряда в среде  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  и смесей  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$ . Модифицированные зонды можно применять для исследования поверхности неионизируемых слоев с OH-группами, полученных методом самосборки. Доказано, что при модификации зонда из НТ с помощью разряда в атмосфере  $\text{N}_2$  атомы азота входят в состав гетероциклов на кончике НТ. Показана возможность измерения величины pH поверхности (рис. 4).

Высокая степень насыщения НТ функциональными группами (до атомного отношения  $\text{O} : \text{C} = 0.2$ ) достигается при обработке НТ аммиачной плазмой низкого давления и последующем окислении раствором  $\text{NaClO}_3$ .<sup>93</sup>

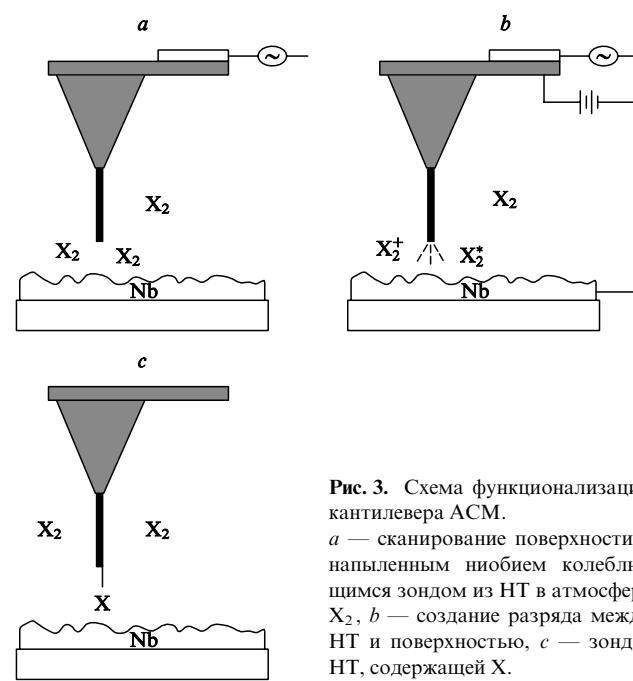


Рис. 3. Схема функционализации кантилевера АСМ.  
а — сканирование поверхности с напыленным колеблющимся зондом из НТ в атмосфере  $\text{X}_2$ , б — создание разряда между НТ и поверхностью, в — зонд с НТ, содержащей  $\text{X}$ .

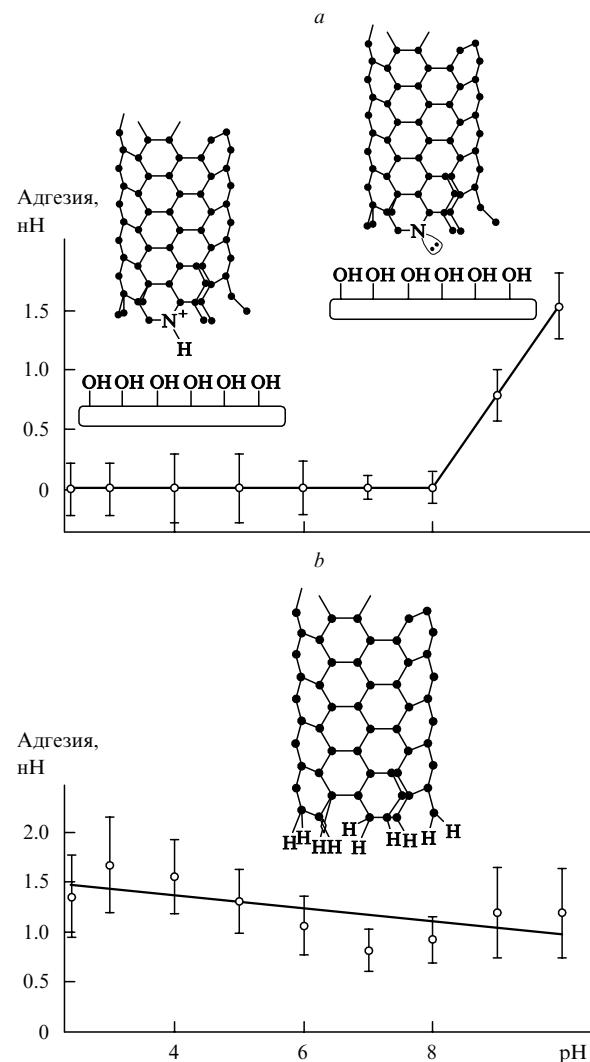


Рис. 4. Зависимости измеренной с помощью АСМ величины адгезии НТ с поверхностью самособирающихся монослоев от величины pH. а — зонд с кончиком из НТ, содержащим атомы азота, б — зонд с кончиком из НТ, содержащим атомы водорода.<sup>92</sup>

Как показали расчеты, бомбардировка сростков однослойных НТ радикалами  $\text{CH}_3^+$  с энергией 10–80 эВ должна приводить к связыванию радикалов или их фрагментов с поверхностью.<sup>94</sup>

Предположительное строение НТ (диаметр 1 нм, длина 5 нм), содержащих на внешней поверхности кислотные функциональные группы, а также НТ, связанных между собой посредством этих групп, рассмотрено в статье<sup>95</sup>.

#### а. Фторирование нанотрубок

Особую роль в модификации НТ и в прививке функциональных групп к НТ играет фторирование.

Авторы обзора<sup>96</sup>, в котором рассмотрены последние работы японских исследователей в области фторирования углеродных материалов, считают, что фторирование — один из наиболее эффективных химических методов модификации и контроля физико-химических свойств таких материалов. Построив шкалу энергии связей C—F, они заключили, что природа этих связей может быть различной и меняться от ковалентной до полуионной. Это и определяет многообразие свойств фторированных материалов.

Известно, какое большое значение по сравнению с другими аналогичными соединениями (оксиды графита, соли графита) имеют фториды графита и соединения внедрения на их основе. Простота получения, относительно высокая химическая и термическая устойчивость и энергонасыщенность обусловили практический интерес к этим соединениям как к материалам химических источников тока и компонентам твердых смазок. Исследования фторирования НТ привели к новым находкам.

Первые эксперименты по фторированию многослойных НТ были проведены в Японии в 1996 г.<sup>96,97</sup> Установлено, что фтор внедряется прежде всего во внешние слои НТ. Фторированные графеновые слои сохраняют трубчатую структуру до 300–400°C, при этом расстояние между ними увеличивается до 0.53, а при более высоких температурах — до 0.65 нм. При фторировании НТ (как и при фторировании графита) происходит сморщивание графеновых слоев и образование на поверхности НТ полимерной структуры толщиной 2–3 нм с ковалентно связанными атомами фтора. Было предположено,<sup>97</sup> что фторирование НТ происходит по определенным стадиям, аналогичным стадиям фторирования графита. Впоследствии эта гипотеза не подтвердилась.

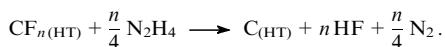
Изучение фторирования многослойных НТ диаметром 20–40 мкм и длиной до 10 мкм, полученных каталитическим пиролизом,<sup>98</sup> показало, что такие НТ более реакционноспособны, чем графит, но менее реакционноспособны, чем C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>.<sup>96</sup> Взаимодействие НТ со смесью F<sub>2</sub>–HF–IF<sub>5</sub> при комнатной температуре приводило к образованию соединения состава CF<sub>0.4</sub> черного цвета (при фторировании графита в тех же условиях образовывался монофторид). Продукт представлял собой интеркалят, хотя внедрения пентафторида иода в НТ не происходило. Трубчатая структура и sp<sup>2</sup>-гибридизация углерода сохранялись.

Фторирование НТ при 500°C в течение 4 ч приводило к нарушению правильной структуры сростков, образованию белого соединения, состав которого при 600°C отвечал монофториду графита.

Изучение электрохимических свойств фторированных НТ<sup>96,99</sup> показало, что энергетическая емкость электродов из таких НТ в химических источниках тока может достигать 620 A·ч·кг<sup>-1</sup> (материал фторировали при 480°C).<sup>96</sup>

Результаты экспериментов по фторированию «нанобумаги» из очищенных однослойных НТ разбавленным F<sub>2</sub> (9% F<sub>2</sub> в He)<sup>100</sup> частично подтвердили результаты работ<sup>98,99</sup>. Было показано, что атомы фтора можно привить к боковым стенкам НТ<sup>100</sup> при 150°C атомное отношение F:C составляло всего ~0.1, при 250°C — 0.46–0.52, при 325°C — почти столько же и отвечало образованию соединения примерного состава C<sub>2</sub>F, которое сохраняло трубчатую структуру. При температуре 500°C и выше большинство НТ разрушалось, причем при 500°C образовывались структуры, напоминающие многослойные НТ. При фторировании электронные свойства НТ сильно менялись: из проводников они превращались в диэлектрики.

Удивительно, что фторирование НТ при T ≤ 325°C оказалось обратимым. Взаимодействие фторированных НТ состава, близкого к C<sub>2</sub>F, с безводным гидразином приводило к удалению атомов фтора, в результате чего первоначальная структура НТ восстанавливалась. При этом восстанавливались многие первоначальные свойства (но не все). Авторы работы<sup>100</sup> связали это с протеканием реакции

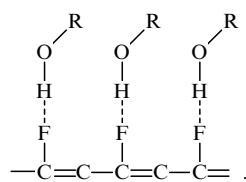


Однако если фторирование проводили при 400°C, восврата структуры не происходило.

Было показано, что «фторотрубки» реагируют с таким сильным нуклеофилом, как метоксид натрия (получено до-

вольно устойчивое соединение предположительного состава C<sub>4.4</sub>F(OCH<sub>3</sub>)<sub>0.25</sub>), а при обработке ультразвуком в среде различных спиртов сольватируются, причем степень сольватации существенно превышает достигнутую в работе<sup>102</sup>. Сольватированные НТ можно перевести в раствор, что имеет большое значение для развития химии этих веществ, а также для разработки технологических приемов, например сортировки и очистки НТ от примесей.

Для фторирования в работе<sup>101</sup> использовали тщательно очищенные НТ, имеющие преимущественно строение (10,10). Полученный продукт содержал ~70 ат.% С и 30 ат.% F, т.е. отвечал формуле C<sub>2.33</sub>F. При этом вклад ионной составляющей в характер связи С–F оказался существенно выше, чем, например, в алкилфторидах. Это позволило получить метастабильные растворы (устойчивые в течение 1–7 сут) при взаимодействии с метанолом, этанолом, 2,2,2-трифторэтанолом, 2-пропанолом, 2-бутанолом, n-пентанолом, n-гексанолом, циклогексанолом и n-гептанолом в условиях активации ультразвуком. Лучшими растворителями оказались 2-пропанол и 2-бутанол, для последнего растворимость НТ составила не менее 1 мг·мл<sup>-1</sup>. Предполагается, что при сольватации происходит образование водородных связей в соответствии со схемой



Увеличение длительности обработки фторированных НТ ультразвуком сверх некоторого предела (~10 мин) приводило к удалению части атомов фтора с поверхности НТ.

Существенно менее устойчивые растворы НТ образовывались в хлороформе, совсем не удалось провести сольватацию в перфторированных жидкостях, уксусной кислоте и водных растворах ацетона.

Гидразин и в растворах проявлял дефторирующее действие: структура образующихся НТ (с небольшим содержанием фтора) мало отличалась от структуры НТ, использовавшихся для фторирования.

Авторам работы<sup>103</sup> удалось заместить привитые атомы фтора на алкильные группы, для чего исходное вещество состава C<sub>2.33</sub>F обрабатывали либо раствором алкиллития в алкане, либо реагентом Гриньяра RMgBr (R = Me, Et, Bu, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> или C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) в ТГФ и активировали процесс ультразвуком.

Оказалось, что алкилированные гексильными группами НТ растворяются в хлороформе (до ~0.6 г·л<sup>-1</sup>), ТГФ (~0.4 г·л<sup>-1</sup>) и метиленхлориде (~0.3 г·л<sup>-1</sup>), причем флокуляция не происходила в течение нескольких недель.

При нагревании алкилированных НТ на воздухе их состав может вернуться к тому, который они имели до фторирования. Гексильное производное разлагается или окисляется при 250°C, причем по убыли массы за 1 ч можно заключить, что в нем на каждую гексильную группу приходится по 10 атомов углерода внешней поверхности НТ.

Приведены доказательства химического характера связей алкильных групп с поверхностью НТ, образования истинных растворов алкилированных НТ и способности таких НТ образовывать разнообразные сложные функциональныеnanoструктуры посредством связывания атомов боковых поверхностей.<sup>103</sup>

Для установления механизмов фторирования и функционализации проведено исследование фторированных и бутилированных НТ с помощью сканирующего тунNELьного микроскопа (СТМ), которое было дополнено квантово-

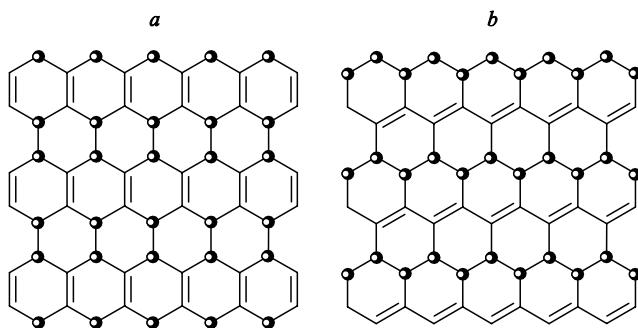


Рис. 5. Строение фторированных НТ.  
а — 1,4-изомер, б — 1,2-изомер.

химическими расчетами энергетики различных изомеров.<sup>104</sup> Наблюдаемая картина соответствовала образованию 1,4-изомера (рис. 5), хотя его устойчивость по расчетам лишь немного превышает устойчивость 1,2-изомера. На поверхности НТ на промежуточных стадиях процесса образуются кольцевые фторированные участки.

Фторирование внешних боковых поверхностей НТ влияет на электронные свойства и может менять проводимость НТ от полупроводниковой до металлической (и наоборот).<sup>105</sup>

Энергия связи одного, двух, трех и четырех атомов фтора с атомами углерода боковой поверхности НТ(10,0) вычислена в работе<sup>106</sup>. Показано, что сумма энергий связей двух атомов фтора с атомами углерода в НТ заметно больше энергии связи в молекуле F<sub>2</sub>.

Японскими исследователями<sup>107</sup> осуществлено фторирование внутренней полости НТ и изучено влияние изменения химического состава НТ на их свойства. В качестве исходных использовали однослойные НТ с открытыми кончиками, которые были получены в матрице из пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (диаметр пор ~30 нм, длина — 75 мкм). После фторирова-

ния в изотермических условиях при 50–200°C в среде F<sub>2</sub> при атмосферном давлении матрицу растворяли и выделяли НТ (рис. 6). Показано, что продукт сохраняет трубчатую структуру.

Мембранны из фторированных НТ считаются идеальным материалом для электрохимических батарей или конденсаторов.<sup>96</sup>

При длительном (7 сут) фторировании многослойных НТ и наночастиц, полученных дуговым методом, парами BrF<sub>3</sub> при комнатной температуре образуется C<sub>2</sub>F трубчатой или квазисферической формы.<sup>108</sup> Внешние слои НТ при этом сжимаются (предполагается, что многослойные НТ представляют собой «рулон»), а внутренние слои сохраняют коаксиальную цилиндрическую форму. По мере увеличения глубины фторирования межслоевые расстояния и диаметр НТ растут; при достижении некоторой критической глубины внешние слои (одновременно несколько) разворачиваются, что приводит к появлению многослойных плоских частиц.

Подобное явление обнаружено впервые. Межслоевое расстояние у исходных НТ составляло 0.342 нм (на 0.007 нм больше, чем у графита), а у фторированных образцов — 0.614 нм, что свидетельствует об очень слабой связи между слоями. В этих процессах неясна роль Br<sub>2</sub>, парами которого предварительно насыщали НТ и из раствора которого испаряли BrF<sub>3</sub>.

## 6. Растворимые нанотрубки

Растворение НТ открывает совершенно новые возможности для их очистки, классификации (отбора фракций одинакового строения и длины) и модифицирования.

Первые попытки присоединения органических функциональных групп к сросткам НТ путем радиационной фотолабилизации с использованием бирадикалов и источников нитрена с последующей обработкой дихлоркарбеном предприняты авторами статьи<sup>109</sup>. Им удалось показать, что взаимодействие с дихлоркарбеном приводит к появлению в сростках НТ хлора, однако из-за недостаточной чистоты исходного материала не выяснено, присоединяется ли реагент к стенкам НТ или к аморфному углероду. Для присоединения дихлоркарбена к двойной связи НТ они использовали другую реакцию: взаимодействие НТ с PhHgCCl<sub>2</sub>Br.<sup>109</sup> Полученное вещество содержало ~2 ат. % хлора.

Сольватирование однослойных НТ за счет присоединения октадецильных групп описано в работе<sup>102</sup>. Однослойные НТ (со средним диаметром 1.38 нм), полученные дуговым методом, очищали, укорачивали до 100–300 нм, раскрывали и функционализировали в кислотах (на последней стадии — в HCl). Затем их выдерживали в течение 24 ч при 70°C в SOCl<sub>2</sub>, содержащем небольшие добавки диметилформамида. Твердую fazу отделяли от раствора, промывали безводным ТГФ, сушили и нагревали с октадециламином в течение 96 ч при 90–100°C. После удаления избытка амина и четырехкратной промывки этианолом из твердого остатка с помощью раствора дихлорметана извлекали до 60% НТ. Функционализированные НТ растворялись в хлороформе, бензоле, толуоле, хлорбензоле, дихлорбензоле и CS<sub>2</sub>, причем растворимость в двух последних превышала 1 г·л<sup>-1</sup>. Разбавленные растворы имели коричневатый цвет, близкие к насыщенным — черный.

В ходе функционализации происходило заметное увеличение объема НТ, предположительно связанное с расщеплением сростков. Следует отметить, что при длине ~300 нм НТ(10,10) содержат ~50 000 атомов углерода, а их атомная масса ~600 000 Д.

Растворы сольватированных однослойных НТ, содержащих группы CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>, изучены методами ИК-, КР- и УФ-спектроскопии,<sup>102</sup> а также ЯМР <sup>1</sup>H (см.<sup>102</sup>) и

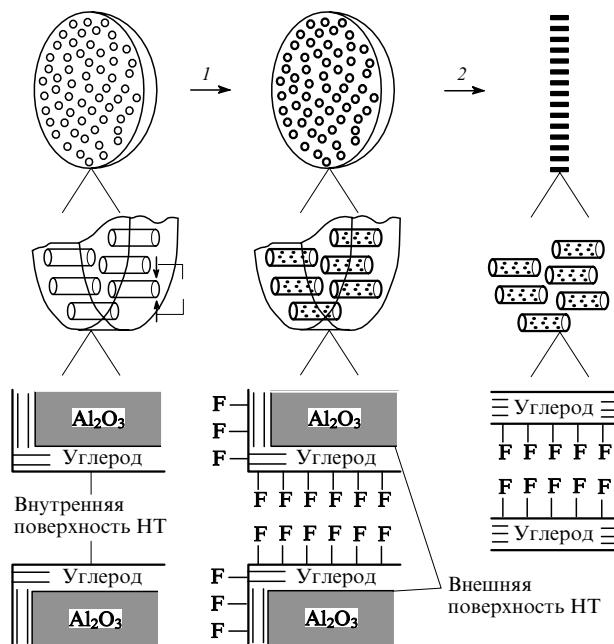


Рис. 6. Последовательность операций при получении НТ с фторированной внутренней полостью с использованием пленки пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (нанесение слоя углерода не показано).<sup>107</sup>

1 — фторирование, 2 — растворение в HF.

ЭПР.<sup>110</sup> В последнем случае был зарегистрирован сигнал с параметрами  $g = 2.003$ ,  $\Delta H = 2.1$  Гц, который может быть обнаружен только у укороченных НТ. Удалось доказать, что реакции НТ с  $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ , протекающие и в растворах, вызывают изменение электронной структуры НТ.

Растворение однослойных НТ путем их функционализации детально рассмотрено в работе<sup>111</sup>. Сначала НТ обрабатывали  $\text{SOCl}_2$ , а затем хлоридные группы замещали с помощью  $4\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  на аминные. Введение иода и брома в раствор солюбилизованных таким путем НТ приводило к сильному изменению колебательных спектров, что свидетельствовало о протекании реакции в растворе. Растворимость неукороченных функционализированных НТ оказалась гораздо ниже, чем укороченных. Было отмечено также, что полосы поглощения НТ с полупроводниками и металлическими свойствами отличаются, а также что НТ большего диаметра (их оказалось немного) лучше растворяются в пиридине, чем в ТГФ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{CS}_2$ . Для растворения НТ амины должны иметь длинный алкильный радикал: взаимодействие с анилином почти не увеличивает растворимость НТ.

Растворимые НТ были получены также при обработке НТ полифенилацетиленом.<sup>112</sup> Короткие НТ в спиральной оболочке из полимера (содержание НТ в композите 1.9–6.0 мас.%) растворялись в ТГФ, толуоле, хлороформе и 1,4-диоксане.

Добавление поли(*m*-фениленвинилен-со-2,5-диоктилокси-*n*-фениленвинилена) к порошкообразным НТ позволяет растворять их в обычных органических жидкостях, например в толуоле, и проводить очистку от нерастворимых частиц турбо斯特ратического графита.<sup>113, 114</sup> Сам полимер склонен образовывать спирали диаметром ~20 нм с шагом ~6 нм. Исследованные НТ также имели диаметр 15–20 нм и длину 0.5–1.5 мкм. Соответствие диаметра НТ диаметру спирали полимера позволяет последним обволакивать НТ, хотя в некоторых случаях молекулы полимера проникали внутрь НТ. Интересно, что ярко-желтый полимер при взаимодействии с черными НТ давал темно-зеленый композит. Суспензии НТ и полимера были устойчивыми по меньшей мере в течение 6 мес.

## в. Коллоидные растворы и дисперсии нанотрубок

Переведение НТ в раствор может быть достигнуто и приемами коллоидной химии. Различие между функционализированными растворимыми НТ и НТ, покрытыми ПАВ, состоит в прочности образуемых связей, которые лишь в первом случае являются ковалентными. Для стабилизации взвесей НТ применяют распространенные ПАВ.<sup>91</sup> Стабилизированные ПАВ дисперсии много- и однослойных НТ удобны для хроматографической очистки.<sup>115–117</sup>

Чаще всего в качестве ПАВ используют ДМФА и *N*-метилпирролидон, причем по данным работ<sup>103, 118</sup> дисперсии НТ в ДМФА устойчивы. Однако в более позднем исследовании<sup>119</sup> показано, что дисперсии все же агрегируются в течение нескольких дней. Можно предположить, что свойства испытанных разными исследователями НТ отличались.

Наиболее устойчивы дисперсии НТ в сильных основаниях Льюиса, не склонных к образованию водородных связей.<sup>119</sup> Это (в порядке убывания оптической плотности дисперсий) те же *N*-метилпирролидон и ДМФА, а также гексаметилфосфорамид, циклопентанон, тетраметиленсульфоксид,  $\epsilon$ -капролактам. Оптические спектры дисперсий НТ в этих растворителях имеют одинаковый вид. Дисперсиям в диметилсульфоксиде, акрилонитриле, 4-хлоранизоле и этилизотиоцианате свойственны спектры другого вида, а дисперсиям в 1,2-дихлорбензоле, 1,2-диметилбензоле, бромбензоле, иодбензоле и толуоле — третьего вида.

Растворители третьего вида являются лучшими растворителями для  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$  (см.<sup>120</sup>).

Образование комплекса с полиакриловой кислотой и ПАВ позволяет переводить в раствор многослойные НТ микронной длины.<sup>121</sup>

Для четкого воспроизведения геометрии наноустройств с НТ потребовалось изучить поведение мицеллярных дисперсий НТ на поверхностях с нанесенным рисунком<sup>122</sup> и создать пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе амфи菲尔ных молекул и НТ.<sup>123</sup> Такие пленки получали диспергированием НТ в водном растворе додецилсульфата лития, выделением осадка центрифугированием и введением его в субфазу водного раствора поли(аллиламингидрохлорида).

Используя стабилизированные ПАВ суспензии НТ или пленки Ленгмюра–Блоджетт, авторы работы<sup>124</sup> наносили НТ на электроды.<sup>124</sup> Вольт-амперные характеристики сростков однослойных НТ в пленках Ленгмюра–Блоджетт при низких температурах имеют нелинейный характер.<sup>125</sup>

## IV. Декорирование и использование нанотрубок в качестве матриц

Покрытие боковых поверхностей НТ может быть осуществлено с предварительной прививкой функциональных групп и без такой прививки. Первый путь предполагает обязательное химическое взаимодействие, его часто называют декорированием НТ. Второй путь предполагает использование НТ лишь в качестве подложек для осаждения других веществ, хотя и здесь химическое взаимодействие НТ и осаждаемого вещества часто нельзя исключить.

Установлена четкая корреляция количества поглощенных ионов  $\text{Pd}^{2+}$  и концентрации кислотных групп на поверхностях закрытых и раскрытых НТ, а также графита.<sup>84</sup> На функционализированных раскрытых НТ были сорбированы также ионы  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{UO}_2^{2+}$ , причем емкость составляла от 0.005 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) до 0.029 ( $\text{Pd}^{2+}$ ) ммоль на 1 г углерода. Для получения металлического палладия с использованием НТ последние сначала восстанавливали  $\text{H}_2$  при 250°C.

Нанесение кластеров платины на обработанные в кислотах НТ описано в статье<sup>85</sup>.

Для демонстрации темплатного (ориентирующего) действия НТ их подвергали двухстадийному окислению:<sup>124</sup> сначала длительным (3 ч) кипячением в  $\text{HNO}_3$ , а затем кратковременным действием сильнокислым раствором  $\text{KMnO}_4$  (окислитель разлагали менее чем через 1 мин добавлением уксусной кислоты). В результате окисления НТ приобретали способность легко диспергироваться в воде и присоединять сополимеры с гидрофобной (бутилметакрилат) и гидрофильной (4-винилпиридин) группами. Внешние поверхности функционализированных таким образом НТ удалось декорировать наночастицами золота, создающими электропроводящий слой.

Наноразмерные частицы меди с узким распределением по размерам, которые трудно выделить обычными методами, были синтезированы с применением НТ в качестве матриц.<sup>126</sup> Исходные НТ получали каталитическим пиролизом  $\text{CH}_4$ , причем изменением состава катализатора выделяли НТ различных диаметров с узким распределением по диаметру (от 5–10 до 25–35 нм). Меняя концентрацию соли меди в водном растворе и исходное отношение  $\text{Cu} : \text{HT}$ , получали (после восстановления в среде  $\text{H}_2$  и отмычки от матрицы с помощью обработки ультразвуком) либо наночастицы, либо нановолокна меди. Чем меньший диаметр имели НТ и чем ниже была концентрация соли в растворе, тем меньше по диаметру были и медные частицы (наименьшие размеры — 5–10 нм). Повышение концентрации соли в растворе и отношения  $\text{Cu} : \text{HT}$  вызывало образование нановолокон меди

диаметром от 100 нм до 5 мкм и длиной до сотен микрометров.

В работе<sup>127</sup> описано декорирование частицами меди и никеля активированных НТ в присутствии комплексов Pd. Активацию-сенсибилизацию проводили в одну- или две стадии. Оба метода предполагают образование на поверхности НТ зародышей Pd или Pd–Sn, а затем сплошного покрытия НТ медью и никелем. Плотность покрытия определяется условиями активации.

Строение наружного покрытия, образующегося на поверхности НТ, при их взаимодействии с расплавленным V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> обсуждено в работах<sup>51, 62</sup>. Покрытие может быть очень тонким и образовываться за счет поверхностного натяжения. Оксид ванадия имеет псевдослоистую структуру с пирамидальными единицами VO<sub>5</sub>, сочлененными мостиковыми атомами кислорода. Эти слои могут однородно покрывать поверхность НТ, образуя тончайшие пленки. Окислением таких пленок на воздухе при 650–675°C удалось удалить углерод и получить чешуйки V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> толщиной менее 1 нм и стержеобразный V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Важно отметить наличие определенного топотактического соответствия слоя оксида и НТ: ось с оксида перпендикулярна оси НТ. Наличие предпочтительной ориентации у кристаллитов вне и внутри НТ отмечена и в других работах (см., например,<sup>52</sup>).

В работе<sup>128</sup> сообщается о присоединении Cr(CO)<sub>6</sub> к НТ. Результаты молекулярного моделирования показали, что атом хрома в составе группы Cr(CO)<sub>3</sub> связан с тремя двойными связями бензольного кольца НТ.

Осаждение Ni и Co с небольшими примесями Р и В на «лес» из многослойных НТ может быть проведено химическим путем с образованием непрерывного поликристаллического покрытия.<sup>129, 130</sup> Аналогичное осаждение Ni на НТ, диспергированных с помощью ультразвука в растворах SnCl<sub>2</sub> и PdCl<sub>2</sub>, а затем перенесенных в рабочий раствор проведено авторами статьи<sup>131</sup>, но им не удалось получить сплошного покрытия. Отмечено сильное влияние pH рабочего раствора на характер покрытия, и, в частности, на степень агрегирования частиц никеля.

Декорировать НТ можно и сложными молекулами, включая ДНК. Длительным выдерживанием растворов таких веществ с НТ, предварительно обработанными для нанесения кислотных центров, удалось иммобилизовать малые белки — металлотионеин, цитохром C<sub>3</sub> и β-лактамазу I. Значительная их часть сохраняет каталитическую активность, что свидетельствует об отсутствии больших изменений в конформации. Белки удерживаются довольноочно и не вымываются водой.<sup>132</sup>

Получены многослойные НТ с нанесенным на них фосфатным комплексом родия.<sup>133</sup>

Широкие возможности для декорирования НТ открывает использование гелевых технологий, в частности золь-гель-технологии. Покрытие НТ пропоксидом циркония с последующим прокаливанием и выжиганием углерода позволило получить НТ из ZrO<sub>2</sub>.<sup>134</sup> После введения функциональных групп и взаимодействия с Zr(OPr<sup>n</sup>)<sub>4</sub> НТ промывали метанолом, сушили при 373 К, прокаливали гель при 723 К и выжигали углерод на воздухе при 973 К. Полученные из ZrO<sub>2</sub> нанотрубки имели диаметр 40 нм, толщину стенок 6 нм и представляли смесь равных количеств моноклинной и тетрагональной фаз.

Переведением коллоидных растворов ZrOCl<sub>2</sub> и Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в гель при добавлении NH<sub>4</sub>OH и последующей термической обработкой удалось получить НТ из ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что является очень большим достижением. Похожим образом были синтезированы полые НТ или наностержни из SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> и RuO<sub>2</sub>.<sup>135, 136</sup> Для получения гелей использовали ванадиевую,

молибденовую или вольфрамовую кислоты (последние синтезировали из солей методом ионного обмена), а также хлориды металлов. Сообщено о получении НТ, покрытых TiO<sub>2</sub> ([http://www.fys.kuleuven.be/vsm/spm/Ti\\_oxidation\\_fig11.html](http://www.fys.kuleuven.be/vsm/spm/Ti_oxidation_fig11.html)).

Установлено, что Ti, Ni и Pd при физическом напылении покрывают НТ сплошным или квазисплошным слоем, в то время как Al, Au и Fe — только слоем, состоящим из отдельных частиц.<sup>137, 138</sup>

Расчеты<sup>139</sup> адсорбции атомов калия на внешней и внутренней поверхностях НТ показали, что процесс энергетически предпочтителен для НТ малого диаметра.

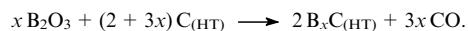
Теоретическое исследование взаимодействия Ni и Ni<sub>2</sub> с графитом и боковой поверхностью НТ<sup>140</sup> выявило заметные отличия в локализации, магнитных моментах и направлении переноса заряда. Влияние кривизны<sup>§</sup> поверхности НТ на химическую активность графеновых слоев обсуждено в работе<sup>141</sup>. Получены экспериментальные подтверждения выводов, сделанных на основании расчетов.

## V. Замещение углеродных атомов нанотрубок атомами других элементов

Интерес к углеродным НТ с частично или полностью замещенными атомами углерода, равно как и к НТ из других веществ, определяется тем, что электронные свойства таких НТ могут быть предпочтительнее, чем электронные свойства углеродных НТ. Известно, например, что электронные характеристики НТ из нитрида бора (далее НТ-BN) не зависят от их строения.<sup>142</sup> Модуль Юнга НТ-BN составляет ~1.2 ТПа — рекордное значение для волокнистых диэлектриков.<sup>143</sup> Поэтому НТ-BN — лучший материал для инкапсулирования в его внутреннюю полость проводников. Такие НТ перспективны также для создания низковольтных устройств с эффектом полевой эмиссии и получения композиционных материалов (из коаксиальных слоев НТ-C и НТ-BN).<sup>144</sup>

В работе<sup>145</sup> рассмотрены структура и электронные свойства азотсодержащих НТ при различном отношении N:C и различном строении изомеров. Установлено, что зависимости от положения атомов азота и углерода НТ могут иметь или металлические, или полупроводниковые свойства и узкую энергетическую щель.

Однако получение НТ-BN (равно как НТ-B<sub>x</sub>C или НТ-B<sub>x</sub>CN<sub>y</sub>) теми же способами, что и углеродных НТ, затруднительно. Оригинальный путь решения проблемы получения НТ-B<sub>x</sub>C предложен в работах<sup>146, 147</sup>: замещение атомов С в углеродных НТ на атомы В. Окисление НТ парами B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в токе аргона при 1373 К действительно приводило к выделению многослойных НТ-B<sub>x</sub>C (x ≤ 0.1), сохранивших диаметр и длину исходных НТ.



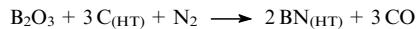
Низкая степень замещения связана предположительно с тем, что исходные НТ были многослойными, и в реакции участвовали преимущественно внешние слои. Помимо НТ-B<sub>x</sub>C были выделены наностержни кристаллических B<sub>4</sub>C и B<sub>13</sub>C<sub>2</sub>.

При 1573 К в токе N<sub>2</sub> из углеродных НТ со средним диаметром 10 нм и порошка B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получены НТ-(BN),C, причем авторы работы<sup>148</sup> отметили важность замены графитового тигля, который применяли при синтезе НТ-B<sub>x</sub>C, на тигель из BN. Интересно, что при замещении атомов углерода происходит упорядочение структуры НТ.

<sup>§</sup> Работа<sup>141</sup> касается изгибаания самих НТ и в названии содержит новый термин — «химия изгибов».

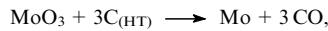
Тот же прием использован для синтеза однослойных НТ-BN, а также углеродных НТ, легированных бором и азотом.<sup>149</sup>

Реакцию



проводили в индукционной печи при 1523–1803 К. В результате кроме  $\text{B}_x\text{C}$  были получены  $\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$  и BN, причем выход BN повышался с ростом температуры. Однако в реакции участвовала только часть НТ. Интересно, что внутри отдельных НТ-BN находились октаэдрические частицы BN, т.е. образовывались структуры, подобные «нанострочкам» углеродных НТ.

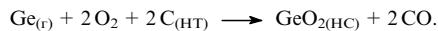
Для повышения выхода замещенных НТ был предложен усложненный метод с использованием помимо  $\text{B}_2\text{O}_3$  еще и  $\text{MoO}_3$ .<sup>150</sup> Синтез проводили при 1773 К и массовом отношении  $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 : \text{HT} = 5 : 2 : 1$ . Оказалось, что за счет более сильного окислительного действия  $\text{MoO}_3$  по сравнению с  $\text{B}_2\text{O}_3$  реакция довольно полно протекала за 30 мин и сопровождалась образованием сростков НТ-BN длиной до 1 мкм. Предполагается, что сначала происходит окисление НТ по реакции



в результате которой НТ раскрываются и их реакционная способность по отношению к  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{N}_2$  возрастает. Атомы молибдена, хемосорбированные на конце НТ, действуют как катализатор и предотвращают образование «шапочек». Одновременно Mo-содержащие кластеры попадают во внутреннюю полость НТ.

Используя реакции замещения, авторы работы<sup>151</sup> с высоким выходом получили однослойные НТ, содержащие до 10 ат.-% В и до 2 ат.-% N. Максимальный выход был достигнут при 1553 К за 30 мин, все НТ были объединены в сростки с межтрубным расстоянием ~0.3 нм.

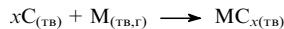
Многоступенчатая реакция замещения была использована для матричного синтеза наностержней (НС) из  $\text{GeO}_2$ .<sup>152</sup> Смесь порошкообразных Ge, Si,  $\text{SiO}_2$  с многослойными углеродными НТ (диаметр 15 нм) нагревали в течение 3–4 ч при 850 °C в атмосфере аргона. Предполагается, что реакция протекает с участием паров германия, который частично обменивается с  $\text{SiO}_2$ , а частично реагирует с углеродом на поверхности НТ и превращается в  $\text{GeO}_2$  в присутствии  $\text{O}_2$ .



С помощью НТ проведен темплатный синтез  $\text{SiC}$ ,<sup>153, 154</sup>  $\text{TiC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{BC}_x$  (см.<sup>153</sup>),  $\text{GaN}$ ,<sup>155</sup>  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (см.<sup>156</sup>),  $\text{TaC}$ .<sup>157</sup> Для этого использовали летучие оксиды ( $\text{SiO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), хлориды ( $\text{FeCl}_3$ ) и иодиды ( $\text{TiI}_x$ ,  $\text{NbI}_x$ ).

Поверхность НТ можно титанировать.<sup>137, 138, 158</sup>

Процессы типа



не относятся к реакциям замещения, но близки к ним. Взаимодействие однослойных НТ и их сростков с кремнием начинается при температурах более 800 °C и сопровождается образованием наностержней  $\beta\text{-SiC}$ , причем даже длинные стержни сохраняют морфологию исходных сростков НТ.<sup>159</sup> При 970 °C в ультравысоком вакууме из одиночных НТ или сростков НТ удалось получить структуры с гетеропереходом  $\text{Si} - \text{SiC}_{(\text{HC})} - \text{C}_{(\text{HT})}$ . Аналогичные структуры с четкими границами фаз карбида и металла были получены при взаимодействии НТ с титаном. Схема процесса показана на рис. 7.

Труднее оказалось получить структуры с гетеропереходом  $\text{NbC} - \text{C}_{(\text{HT})}$  из-за отслаивания НТ от карбида при охлаждении. Однако реакцию с ниобием, как показали дополнительные исследования,<sup>160</sup> можно использовать в качестве удобного метода разрезания длинных НТ и усред-

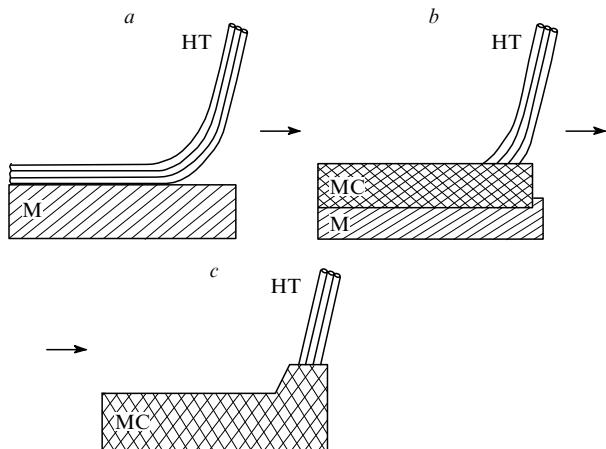


Рис. 7. Схема получения структур с гетеропереходом MC–C<sub>(HT)</sub>.  
a — начальное положение, b — образование карбида при взаимодействии НТ с металлом, c — конечная структура.

нения морфологии кончиков НТ (что важно для создания полевых эмиттеров). Для этого суспензию с НТ наносили на перфорированную подложку из ниобия, которую после удаления растворителя выдерживали при 950 °C в вакууме ~10<sup>-8</sup> мм. рт. ст.

## VI. Внедрение атомов и молекул «гостей» в межтрубное пространство многослойных НТ и сростков НТ

Интеркалиационные соединения углеродных материалов представляют интерес во многих отношениях. Графит и подобные ему вещества, насыщенные литием, применяют в серийных литиевых батареях; теоретическая удельная энергоемкость материалов соответствует соединению  $\text{LiC}_6$  и равна 372  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  (см.<sup>161</sup>). В качестве второго электрода в некоторых литиевых химических источниках тока применяют фторированный графит (см., например,<sup>162</sup>). В этих же целях могут быть использованы фуллерены и НТ,<sup>163</sup> причем для НТ свойственна потенциально более высокая степень насыщения внедряемыми веществами.

Процессы интеркалирования многослойных и однослойных НТ принципиально отличаются. В случае многослойных НТ внедряемые частицы располагаются между отдельными слоями, проникая туда через топологические дефекты.<sup>164, 165</sup> У однослойных НТ такой вид интеркаляции невозможен, но атомы или молекулы «гостя» способны проникать в межтрубное пространство сростков НТ.

Интеркалированные НТ принципиально отличаются и от соединений внедрения фуллеренов. Известно, например, что  $\text{C}_{60}$  способен образовывать комплексы с переносом заряда только с донорами электронов.<sup>166, 167</sup> В то же время по данным спектроскопии КР,<sup>168</sup> оптической спектроскопии,<sup>169</sup> измерений проводимости<sup>170</sup> сростки однослойных НТ проявляют двойственность, свойственную графиту, и могут быть легированы и донорами, и акцепторами электронов. О переносе заряда свидетельствуют данные многих других экспериментальных исследований. Такое поведение отмечено у однослойных НТ и с металлическим, и с полупропроводниковым характером проводимости.<sup>169</sup> Перенос заряда осуществляется и в случае многослойных НТ.

Кристаллические сростки однослойных НТ(10,10) имеют проводимость с положительным температурным коэффициентом (признак проявления металлических свойств). Внедрение  $\text{Vg}_2$  или К уменьшает сопротивление НТ при 300 K в 30

раз и увеличивает область, в которой температурный коэффициент положителен. Это говорит о том, что НТ, легированные бромом ( $C_{52}Br_2$  и  $C_{116}Br_2$ ) или калием, относятся к синтетическим металлам.<sup>170</sup>

Интеркаляты имеют ионный характер, а интеркалирование повышает плотность носителей заряда. В работе<sup>171</sup> методом оптической спектрометрии доказана возможность регулирования уровня Ферми индивидуальных однослойных НТ путем их легирования различными веществами. Об обратном легировании однослойных НТ («нанобумага») в органических анион-радикалах (нафталин, бензофенон, флуоренон, антрахинон и бензохинон) ионами  $Li^+$  и изменении уровня Ферми свидетельствуют и данные электрохимических измерений.<sup>20</sup> Стадий интеркаляции, свойственных графиту, не отмечено, и химический состав легированных образцов НТ может изменяться плавно.

Зависимость формы и положения полос поглощения в видимой области от концентрации интеркалированных в однослойные НТ веществ имеет сложный характер.<sup>172</sup>

Выводы статьи<sup>173</sup> противоречат сложившемуся мнению о значительной степени переноса заряда при интеркалировании НТ. Высокий научный авторитет авторов этой работы не позволяет оставить ее без внимания, и сделанные ими выводы потребуют в будущем тщательного анализа.

## 1. Интеркалирование доноров электронов

Насыщение многослойных НТ<sup>164, 165</sup> и сростков однослойных НТ<sup>170, 174</sup> ван-дер-ваальсовы щели которых имеют разное строение, в парах щелочных металлов протекает до  $MC_8$  ( $M = K, Rb, Cs$ ). По емкости эти материалы сопоставимы с графитом, также образующим при насыщении  $MC_8$ .

При интеркалировании калия в сростки многослойных НТ происходит увеличение массы НТ на 33%, а при интеркалировании  $FeCl_3$  — на 260%. При этом трубы меняют форму и объем, на них образуются вздутия различного диаметра с перешейками, их структура меняется. Продукты интеркалирования легко подвергаются гидролизу, однако после отмыки возвращаются в первоначальное состояние. Предполагается, что многослойные НТ разного строения («русская матрешка» и «рулон») ведут себя при интеркалировании по-разному.<sup>175, 176</sup>

Интеркалирование сростков однослойных НТ парами цезия и калия в вакууме при комнатной температуре обратимо и вызывает структурное разупорядочение сростков.<sup>177</sup> Химический состав образующихся соединений отвечает формулам  $KC_{24}$  и  $CsC_x$  ( $x = 8–24$ ). Из-за разупорядочения укладки однослойных НТ в сростках места локализации атомов металлов установить не удается.<sup>177</sup> Разупорядочение происходит не за счет внедрения атомов во внутреннюю полость индивидуальных НТ (использованные образцы имели «шапочки»), а за счет их внедрения в межтрубное пространство.

При электрохимическом интеркалировании щелочных металлов в однослойные НТ различают три стадии, протекающие с разными скоростями: перенос заряда через макроскопическую поверхность раздела электролит – электрод, диффузию внутри мезопор электрода и диффузию в сростках НТ.<sup>178</sup>

Исследования<sup>168, 170, 179</sup> были проведены с однослойными НТ в форме «матов». Но «маты» состоят из смеси НТ с металлическими и полупроводниковыми свойствами, поэтому интерпретация результатов была затруднена.

Изучение химического легирования отдельных сростков НТ с полупроводниковыми свойствами<sup>180</sup> позволило установить, что легирование меняет тип проводимости с дырочной на электронную. Концентрацию интеркалированного калия удалось связать с плотностью носителей заряда.

Типичный интервал значений плотности для электронов составляет 100–1000  $\text{мкм}^{-1}$ . Эффективная подвижность электронов равна  $20–60 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что согласуется со значением, полученным для дырок.<sup>181</sup>

Об изменении транспортных свойств однослойных НТ и их сростков при интеркалировании в них калия говорят также данные работ<sup>182–184</sup>. Пихлер с соавт.<sup>184</sup> установил, что при насыщении сростков НТ парами калия при 425 К отношение С : К близко к 7, что соответствует образованию соединения первой стадии интеркаляции —  $KC_8$ . По его данным расширение межтрубных расстояний при интеркалировании сравнительно невелико, общая проводимость интеркалированных сростков несколько ниже, чем исходных сростков.

Методом молекулярно-динамического моделирования показано, что при легировании однослойных НТ(10,10) калием наиболее устойчивы структуры  $KC_{16}$  (заполнение межтрубных полостей) и  $KC_{10}$  (заполнение внутренних и межтрубных полостей).<sup>185</sup> Оптимальная структура отвечает формулам  $K_5^{exo}C_{80}$  в случае заполнения только межтрубного пространства и  $K_5^{exo}K_3^{endo}C_{80}$  при заполнении внутреннего канала и межтрубного пространства.

## 2. Интеркалирование акцепторов электронов

Выше отмечалось, что между НТ и интеркалированным  $Br_2$  имеет место перенос заряда. Фотоэлектронные спектры<sup>42</sup> свидетельствуют об образовании поверхностных комплексов С– $Br_2$ . В работе<sup>186</sup> для выяснения природы взаимодействия  $Br_2$  с НТ использовали просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения. Установлено наличие предпочтительной ориентации атомов, что согласуется с другими наблюдениями. Неожиданно оказалось, что область накопления  $Br_2$  в многослойных НТ простирается перпендикулярно оси НТ, т.е.  $Br_2$ , находясь в жидком состоянии, приобретает некоторые свойства твердого тела. Правда, образовавшиеся комплексы не слишком прочны, и  $Br_2$  может вымываться  $CCl_4$ . Трубчатая структура НТ при внедрении  $Br_2$  сохраняется, хотя упорядоченность расположения углеродных слоев ухудшается, НТ как бы аморфизуются. После удаления  $Br_2$  из НТ наблюдалось их более интенсивное окисление кислородом, чем в случае НТ, не подвергавшихся интеркалированию.<sup>1</sup>

Взаимодействие расплавленного иода со сростками НТ при 140°C в запаянной ампуле приводит к разупорядочению укладки НТ в сростках.<sup>187</sup> Происходит расширение двумерной кристаллической решетки сростков (увеличение площади поперечного сечения).

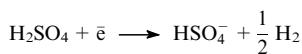
Атомы иода образуют в межтрубном пространстве цепочки ( $I_5$ )<sup>-</sup>, расстояние между которыми при средних степенях насыщения близко к 2.1 нм. Интеркалирование приводит к уменьшению электрического сопротивления НТ и термо-э.д.с. Легированные НТ устойчивы на воздухе. Позднее было установлено, что полиiodидные цепочки внутри однослойных НТ имеют вид спиралей.<sup>188</sup>

Изучая взаимодействие 70%-ной  $HNO_3$  со сростками однослойных НТ, авторы работы<sup>189</sup> установили наличие обратной интеркаляции и наблюдали увеличение межтрубного расстояния при внедрении молекул кислоты. Исходный материал представлял собой «маты», или «нанобумагу», содержащую ~70% НТ. Интеркалирование происходило при комнатной температуре и, в отличие от взаимодействия

¶ Термин «интеркалирование» к описанным выше процессам применен несколько условно, поскольку увеличения межслоевого пространства здесь не происходит и параметр кристаллической решетки возрастает незначительно. Жидкий  $Br_2$  адсорбируется на внешней поверхности, а после раскрытия НТ втягивается во внутреннюю полость за счет смачивания.

с графитом, протекало довольно быстро (что связано с капиллярным действием сростков НТ) и сопровождалось увеличением межтрубного расстояния в сростках. При этом кристаллическая структура сростков сохранялась, а параметр решетки увеличивался от ~1.7 до 2.0 нм. Предполагают, что отщепление протона от  $\text{HNO}_3$  не происходит. Строение интеркалята показано на рис. 8. При нагревании до 500 К в вакууме начинался обратный процесс. Увеличение длительности интеркаляции до 12 ч и более вызывало разупорядочение сростков, а при удалении  $\text{HNO}_3$  — частичный или полный распад сростков и выделение отдельных НТ.

При изучении электрохимического окисления сростков однослойных НТ в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  авторы работы<sup>190</sup> обнаружили интересные факты. В отличие от системы графит— $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в сростках НТ еще до наложения разницы потенциалов происходит спонтанная реакция с переносом заряда. Но есть и общие черты. Под действием электрического тока сростки НТ ведут себя аналогично графиту: действует механизм «перезарядки» — протекает реакция



и существует режим «переокисления» (необратимое образование ковалентных связей С—О).

Сростки многослойных НТ с внедренным  $\text{FeCl}_3$  обладают металлической проводимостью,<sup>175, 176, 191</sup> температурная зависимость которой прослежена в работе<sup>192</sup>.

Интеркалирование  $\text{CuCl}_2$  с последующим восстановлением до металла используют для очистки НТ.<sup>41</sup>

Интересная реакция изучена в работе<sup>193</sup>. И хотя исходная идея — получить из НТ алмаз путем превращения под действием  $\text{CCl}_4$  калия, интеркалированного в НТ, в  $\text{KCl}$  и выделения дополнительного количества углерода — вряд ли представляет интерес для практики, она открывает новые возможности для синтетической химии. Предполагалось, что вследствие протекания реакции



в межтрубном пространстве многослойных НТ произойдет связывание прилегающих друг к другу атомных плоскостей углерода и замена  $sp^2$ -связей на  $sp^3$ -связи. Процесс проводили в автоклаве при 200°C, но алмаз не получили. Наблюдалось разупорядочение, аморфизация трубчатой структуры и выделение кристаллитов  $\text{KCl}$  между графитовыми слоями (предположительно с нарушенной структурой). Такие кристал-

литы не образуются в НТ с внешним диаметром менее 10 нм, а также в близких к центру слоях НТ.

## VII. Адсорбция и поглощение газов нанотрубками

Газы могут поглощаться НТ при высоком давлении или при электрохимическом насыщении. Адсорбция может протекать на внутренних поверхностях НТ (во внутренних каналах), на внешних поверхностях изолированных НТ и в межтрубном пространстве сростков НТ.

Первые расчеты адсорбции газов на НТ проведены в работе<sup>194</sup>.

Модельные расчеты по сорбции атомов водорода, кислорода и хлора на однослойных НТ и графите позволили установить наличие трех видов ориентации атомов на поверхности и объяснить высокую эффективность хранения  $\text{H}_2$  в НТ.<sup>195</sup>

Присоединение к боковой поверхности НТ атомов водорода менее вероятно, чем атомов фтора; присоединение двух или четырех атомов водорода к НТ(10,0) — эндотермический процесс.<sup>108</sup>

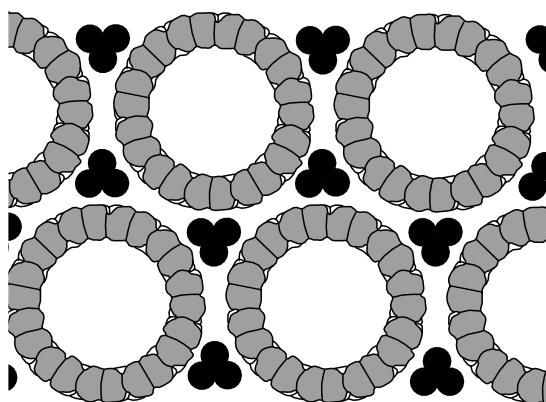
Адсорбция леннард-джонсовой газовой смеси на однослойных НТ типа кресла с внутренними диаметрами 6.125, 7.482 и 8.16 Å теоретически рассмотрена в работах<sup>196, 197</sup>. Показано, что при  $T \geq 388.9$  К адсорбируются преимущественно большие частицы, для которых характерно относительно сильное взаимодействие со стенками НТ. При понижении температуры равновесие сдвигается в сторону меньших частиц, которые при  $T \leq 303$  К полностью вытесняют большие. При этом малые частицы конденсируются в порах.

Опубликована серия расчетных работ по адсорбции газов в НТ.<sup>198–204</sup> Теоретическое рассмотрение адсорбции инертных газов на НТ показало,<sup>198</sup> что адсорбат прочнее связан с поверхностью НТ, чем с поверхностью графита. При невысокой степени заполнения поверхности адсорбция сильно зависит от строения и размеров НТ. Особенностью процесса является его одномерный характер.

Такие газы, как гелий и неон, легко заполняют межтрубное пространство сростков НТ, причем ониочно связываются со стенками НТ даже в условиях, когда на базовых плоскостях графита адсорбция почти не происходит.<sup>200</sup> Конденсированная фаза является сильно анизотропной. Поскольку при адсорбции образуется квазидимерная система, ее свойства отличаются от свойств обычных систем.<sup>201</sup>

Расчеты показали, что атомы малого размера адсорбируются внутри НТ и в межтрубном канале сростков НТ, в то время как относительно большие атомы и молекулы — почти всегда внутри НТ.<sup>203</sup> Атомы гелия прочно связываются со стенками межтрубных каналов сростков НТ. Система может обладать свойствами решеточного газа или конденсированной фазы, причем при низких температурах вклад фазы адсорбата (доля атомов которого не превышает 2%) в удельную теплоемкость заметно больше вклада «хозяина».<sup>202</sup> При адсорбции смеси  ${}^3\text{He}$  и  ${}^4\text{He}$  парциальное давление каждого компонента определяется отношением их концентраций внутри сростков НТ; ситуация выглядит так, будто при адсорбции действует закон, аналогичный закону Рауля.<sup>204</sup>

Исследование десорбции  ${}^4\text{He}$ , проведенное при 14–23 К, показало,<sup>205, 206</sup> что процесс можно описать уравнением для одномерной адсорбции нейтральных частиц с очень большой энергией связи. Значение последней при 14–16 К равно 330 К и совпадает с рассчитанным 340 К.<sup>200</sup> Каналы в межтрубном пространстве сростков НТ, если их представить в виде цилиндров, имеют диаметр 0.21 нм, и в сечении каналов может находиться не более одного атома гелия. При температурах выше 16 К измеренная адсорбционная емкость по неизвестным причинам превышала теоретическую.



**Рис. 8.** Модель строения интеркалята  $\text{HNO}_3$  — однослойные НТ. В предположении, что расстояние С—О такое же, как при интеркалировании в графит, расстояние между центрами сечений НТ принято равным ~2.0 нм.

Энергия связи других благородных газов — неона и ксенона, а также  $\text{CH}_4$  — с внешней поверхностью сростков закрытых однослойных НТ примерно на 75% выше, чем с плоской поверхностью графита.<sup>207, 208</sup> Однако ни один из этих газов не может адсорбироваться в межтрубном пространстве сростков НТ.

Адсорбция ксенона внутри однослойных НТ при 95 К усиливается при наличии дефектов, особенно после удаления с поверхности карбоксильных групп.<sup>87</sup> Экспериментально определенная энергия активации десорбции ксенона ( $26.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) близка к расчетной ( $22.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ).<sup>198</sup>

Экспериментальное изучение адсорбции  $\text{N}_2$  при 77 К на открытых с одного конца многослойных НТ с мезопорами шириной  $4.0 \pm 0.8 \text{ нм}$  показало,<sup>209</sup> что адсорбция происходит как на внешней, так и на внутренней поверхностях НТ. Установлено, что на внешней поверхности адсорбируется в 5 раз больше частиц, чем на внутренней, и изотермы этих процессов имеют различный вид. Адсорбция в мезопорах описана в рамках классической теории капиллярной конденсации, причем вычисленный диаметр пор равен  $4.5 \text{ нм}$ . Гистерезиса на кривых адсорбции, в отличие от аналогичных кривых, приведенных в работе<sup>210</sup> (адсорбция в мезопористых НТ, открытых с обоих концов), не наблюдали, что связано с доступностью только одного конца НТ.

Сростки однослойных НТ также хорошо адсорбируют  $\text{N}_2$ . Исходные неочищенные НТ, полученные дуговым методом, имели внутреннюю удельную поверхность  $233 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  и внешнюю удельную поверхность  $143 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  (см.<sup>211</sup>). Обработка нанотрубок  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  увеличивала суммарную удельную поверхность от 376 соответственно до 483 и  $429 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$  и повышала адсорбционную емкость по бензолу и метанолу.

Адсорбция газов влияет на электронные<sup>212</sup> и эмиссионные<sup>213</sup> свойства НТ. Изучено влияние адсорбции  $\text{O}_2$  на электронные и магнитные свойства НТ.<sup>214</sup>

## VIII. Потенциальные области применения нанотрубок

Возрастающий интерес к НТ связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности.<sup>2, 18, 215–219</sup> Малые размеры и уникальная структура НТ определяют их необычные механические и электронные свойства, причем электронные свойства НТ можно целенаправленно изменять в широком диапазоне. В отличие от графита, в НТ нет висячих связей, поэтому они химически инертны. Высокая жесткость НТ сочетается с упругостью и способностью обратимо вспучиваться (коробиться) и складываться (скиматься, сплющиваться).

Области применения можно условно разделить на две группы — применение в виде сравнительно массивных изделий или деталей («работает» множество НТ) и применение в миниатюрных изделиях и устройствах («работают» индивидуальные НТ).

В первом случае — это наполнители для различных композитов (легких, прочных, при необходимости электро проводных и поглощающих энергию удара); материалы для химических источников тока и аккумуляторы газов. Во втором случае — это электронные приборы и устройства, включая сверхмалые и сверхбыстрые компьютеры, катоды полевых эмиттеров электронов, а также неразрушающиеся нанозонды в сканирующих микроскопах, высокочастотные резонаторы, «наносолома», нанопипетки, предназначенные для введения в клетки живых организмов с целью изучения их химической природы.

## 1. Композиты

### a. Состав и свойства

В композитах с матрицей любого химического состава — полимерной и неорганической (металл, керамика) — НТ могут служить идеальными упрочняющими наполнителями, причем многие показатели композитов, наполненных НТ, могут достичь рекордных значений. Немаловажное значение имеет низкая плотность НТ, что позволяет создавать легкие композиты. Следует, правда, иметь в виду, что свойства НТ зависят от их происхождения. Так, жесткость при изгибе у НТ, полученных дуговым способом и хорошо графитизированных, составляет  $\sim 1 \text{ ТПа}$ , а у синтезированных химическим осаждением из углеводородов она на 2 порядка ниже.<sup>220</sup>

Важными проблемами при создании наполненных композитов являются однородное распределение и ориентирование наполнителя. Для НТ характерно большое отношение длины к диаметру (1000 и более), что позволяет упрочнять композиты. А так как их длина очень мала, то можно использовать стандартное оборудование, применяемое в производстве полимеров. Если при использовании обычных длинных волокон выбор формы изделия ограничен (углеродные волокна хрупки), то при использовании НТ можно производить изделия любой формы, применяя для этого литье.

Известны высокая жесткость НТ, их осевая прочность<sup>221</sup> и рекордно большой модуль Юнга (приближается к  $1.25 \text{ ТПа}$ ).<sup>144</sup> Его значение не меняется при переходе от однослойных НТ к многослойным, поскольку определяется прочностью С—С-связей в отдельных слоях.<sup>222, 223</sup> Недаром вероятные механические свойства некоторых композитов оценивали теоретически исходя из того, что модули Юнга однослойных НТ (в направлении оси) и алмаза сопоставимы.<sup>224</sup>

Предел прочности на растяжение у многослойных НТ достигает  $63 \text{ ГПа}$ , что в 50–60 раз больше, чем у высококачественных сталей (<http://wupa.wustl.edu/record/archive/2000/02-03-00/articles/nanotube.html>).

Давление, которое могут выдерживать НТ, приближается к  $100 \text{ ГПа}$ , что на 2 порядка больше, чем у других волокон. Это позволяет применять НТ для изготовления пулепропиваляемых жилетов, бамперов автомобилей, а также для строительства сейсмоустойчивых зданий и сооружений.<sup>225</sup>

Как показали неэмпирические расчеты, НТ деформируются пластически.<sup>226</sup> Экспериментальные исследования НТ подтвердили возможность создания на их основе устройств, способных быть аккумуляторами механической энергии.<sup>227</sup> Сжатие очищенных ориентированных высококристаллических однослойных НТ происходит с необычайно большим обратимым уменьшением объема. Свойства НТ напоминают свойства идеальной плоской пружины. Плотность НТ плавно возрастает под нагрузкой до плотности графита, что связано со сжатием и уплощением спутанных жгутов НТ. Подобное явление описано и для многослойных НТ.

Теоретический анализ поведения НТ при растяжении и изгибе, а также влияния возникающих дефектов на транспортные свойства НТ проведен авторами работы<sup>228</sup>.

Уже первые (немногочисленные из-за отсутствия достаточного количества наполнителя) попытки упрочнить полимеры путем введения НТ показали реальность создания разнообразных композитов.<sup>229, 230</sup> Лучшими наполнителями оказались однослойные НТ, поскольку внутренние слой многослойных НТ «не работают» на упрочнение.<sup>231</sup> Потенциальные достоинства и недостатки композитов с такими НТ обсуждены в работе<sup>232</sup>.

Исследования композита, состоящего из многослойных НТ (5 мас.%) и эпоксидной смолы, показали, что при растяжении механическую нагрузку испытывают внешние слои, а при сжатии — все слои НТ.<sup>233</sup>

При исследовании механической прочности композитов<sup>234–236</sup> установлено, что композиты с многослойными НТ в 10 раз более эффективно переносят нагрузку, чем материалы с обычными волоконными наполнителями. Предел прочности на сжатие наполненных НТ композитов составляет ~60 ГПа, что примерно на 2 порядка превышает значения для обычных волокон.<sup>235</sup>

Известно, что связь между матрицей и наполнителем в композите не должна быть ни слишком слабой, ни слишком прочной. В этом отношении ситуация с НТ была неясной. На примере композитов на основе ПММА, наполненных НТ, авторы работы<sup>237</sup> изучили влияние происхождения однослойных НТ и их концентрации на взаимодействие НТ с матрицей. Исследованы смеси, содержащие 1–20% НТ.<sup>238</sup> Оказалось, что при низких концентрациях (2.5 и 5%) сростки НТ сохраняются без изменений, хотя их взаимодействие с матрицей предположительно имеет место, так как межтрубные расстояния в сростках увеличиваются (данные спектроскопии КР).<sup>238</sup>

Повысить поверхностную энергию НТ без их разрушения можно путем прививки к поверхности тех или иных функциональных групп.<sup>231</sup> В работе<sup>102</sup>, посвященной солубилизации НТ, показана возможность их диспергирования в полимерных матрицах без укорачивания. Усилить связь с матрицей можно также, используя НТ с дефектами, хотя прочность композита при этом, вероятно, уменьшится.

Особый интерес представляют композиты НТ с сопряженными полимерами. Особенность этих полимеров — наличие протяженной π-электронной системы, которая связана с образованием особой электронной структуры с шириной запрещенной зоны 1.5–2.5 эВ. Проводимость таких полимеров имеет в основном прыжковый характер, обычно она низка. Введение НТ в композиты должно повышать их проводимость, а также прочность, теплопроводность и стойкость к оптическим повреждениям. Действительно, используя поли(*m*-фениленвинилен-ко-2,5-диоктилокси-*n*-фениленвинилен) (электролюминофор) и многослойные НТ, авторы работ<sup>113, 114</sup> получили композит с интересными для оптоэлектроники свойствами. Его электрическая проводимость была на 8 порядков выше, чем проводимость исходного полимера. Цепи полимера закручивались вокруг НТ, что делало композит исключительно прочным и позволяло НТ растворяться в избытке полимера. Введение НТ в низких концентрациях почти не влияет на люминесцентные свойства полимера. Более того, НТ действуют как наномерный тепловой сток, предотвращая разогрев композита и его разрушение (например, в лазерном луче).

Свойства композитов на основе поли(*m*-фениленвинилен-ко-2,5-диоктилокси-*n*-фениленвинилен), содержащих 0.5–36% НТ, описаны в работе<sup>239</sup>. Интересно, что при увеличении содержания НТ проводимость композитов сначала растет медленно, затем (между 7 и 10% НТ) — почти скачкообразно (на 10 порядков), после чего вновь незначительно. Такое поведение свойственно композитам и с другими углеродными наполнителями, например с сажей. Между полимером и НТ происходит перенос заряда, но эффективная подвижность носителей падает. Переколяционный характер проводимости композитов рассмотрен в работе<sup>240</sup>. При низкой концентрации многослойных НТ их агрегирования в полимерной системе не происходит, несмотря на слабое взаимодействие между полимером и НТ.<sup>241</sup>

Однослойные НТ в конъюгированных полимерах с дырочной проводимостью способны захватывать носители заряда.<sup>242</sup> Обзор методов получения и областей применения

композитов, содержащих конъюгированные полимеры и С<sub>60</sub> или НТ приведен в работе<sup>243</sup>.

Обволакивание НТ полимерами описано и авторами работы<sup>105</sup>, которые полимеризовали фенилацетилен в присутствии НТ и таким образом добивались растворения НТ в органических средах. Применение полимеров для растворения НТ изучено в работе<sup>244</sup>. Растворы НТ можно использовать как оптические фильтры, а композиты — как преобразователи солнечного света.<sup>245</sup> О создании на основе композитов, наполненных НТ, фотогальванических устройств сообщено в работе<sup>246</sup>.

Метод спектроскопии КР, оказавшийся наиболее информативным при исследовании структуры новых углеродных наноматериалов,<sup>247</sup> успешно применяют и к композитам. Именно он позволил проследить растяжение, вызванное нагрузкой композита эпоксидная смола–НТ, и показать, что упрочнение волокнистыми наполнителями, как правило, более выражено, чем упрочнение частицами.<sup>248</sup> В работе<sup>249</sup> идентифицированы компоненты, вызывающие появление отдельных линий в спектре полимера, наполненного однослойными НТ, изучено влияние температуры на характер спектров, выявлены линии, вызванные термическими напряжениями, и найдена связь между напряжениями и деформациями.

Фрагментация многослойных НТ в полимерной матрице уретан–диакрилат под действием нагрузки изучена в работе<sup>250</sup> (количество введенных НТ не указано).

Композиты с НТ можно использовать для параллельной укладки НТ. Если сделать тонкие срезы (50–200 нм) композита на основе эпоксидной смолы со случайной укладкой НТ можно достичь частично упорядоченного расположения НТ на поверхности среза.<sup>229</sup> Проще и эффективней использовать композиты на основе термопластичных полимеров. Параллельной укладки можно добиться и механическим растягиванием нагретого композита и последующим его охлаждением под нагрузкой.<sup>251</sup> Упорядочение наблюдали лишь в случае многослойных НТ.

О возможности упорядоченной укладки НТ путем растягивания композита в тонкой прослойке между двумя стеклами сообщено в работе<sup>112</sup>.

Получены композиты на основе НТ и поливинилового спирта<sup>252</sup> и полипиррола.<sup>253</sup> Отмечено резкое повышение электрической проводимости при росте содержания НТ до 10 мас.% и последующее менее выраженное ее увеличение.<sup>252</sup> Введение 1% многослойных НТ повышает предел прочности на разрыв и модуль упругости пленок из полистирола соответственно на 36–42 и ~25%.<sup>254</sup>

Наполнители из НТ можно применять для получения высокопрочных композиционных волокон, лент и покрытий с увеличенной износостойкостью, которые найдут применение в военной и авиационно-космической технике, автомобилестроении и фармацевтике.

Так, авторы работы<sup>255</sup> ввели однослойные НТ производства фирмы «Carbolex» (США) в волокна на основе нефтяного песка. Наполнитель добавляли к горячему раствору песка в хинолине, удаляли растворитель, экструдировали волокна, содержащие 1 или 5 мас.% НТ (при более высоких концентрациях НТ экструдирование затруднено) и карбонизировали при 1100°C. Испытания показали, что волокна композита диаметром ~18 мкм с 5% НТ имеют предел прочности на разрыв, модуль упругости и электропроводность на 90, 150 и 340% превышающие соответствующие значения у волокон без наполнителя.

Предложен<sup>256</sup> оригинальный способ изготовления макроскопических волокон и лент из композитов с ориентированными в потоке однослойными НТ путем изготовления сетки из раствора НТ в полимере и ее направленной укладки. Такие волокна с правильно уложенными НТ имеют модуль

упругости 15 ГПа, что ниже, чем у индивидуальных НТ, но гораздо выше, чем, например, у «нанобумаги» (1 ГПа). Волокна можно гнуть, мять и даже завязывать узлом.

Получены упрочненные волокна из ПММА, наполненного ориентированными НТ.<sup>257</sup>

Два метода получения композитов на основе промышленных полимеров и НТ разработаны авторами статьи<sup>258</sup>. Для синтеза покрытых полимером НТ полиэтиленгликоль, поли(2-винилпиридин), поли(4-винилпиридин), поли(4-винилфенол) или поли(этиленоксид) растворяли в ДМФА и добавляли НТ. Чтобы привить полимеры к НТ, их смешивали с раствором  $\text{SOCl}_2$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ , выдерживали в атмосфере  $\text{N}_2$  в течение 5 сут, сушили в вакууме, после чего добавляли триэтиламин и поли(этиленоксид) ( $140^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$ , 2 сут). Полученные таким образом композиты отмывали от поли(этиленоксида) с помощью ДМФА. Тонкие пленки композитов и растворы НТ проявили хорошие нелинейные оптические свойства.

Электропроводные композиты, содержащие НТ, могут быть использованы в автомобилестроении для замены металлических кузовов, поскольку позволяют проводить окрашивание с электростатической зарядкой капелек краски.<sup>251</sup> В этом отношении хорошо показал себя композит на основе смеси полифениленового эфира и полиамида, содержащий 10% НТ.<sup>245</sup> Проводимость эпоксидной смолы при введении ничтожного количества НТ (всего 0.1 об. %) увеличивается на несколько порядков<sup>259</sup> и превышает значение, полученное при введении такого же количества сажи.

Композиты с низкой плотностью предполагают использовать при пилотируемом полете на Марс.<sup>245</sup>

Различные НТ можно добавлять в полимерные электролюминофоры. Окрашивание таких люминофоров происходит под действием электростатического заряда, и это позволяет наносить их на металлические поверхности, но не на поверхности из непроводящих материалов. Предполагается, что эти ограничения можно снять введением в термопласти НТ (в качестве повышающих электропроводность добавок).<sup>240</sup>

Предпринимаются попытки создать на основе композитов НТ – полимер хеморезистивные сенсорные элементы для многоканального «электронного носа».

Уже созданы мембранны из полимеров с наполнителями из НТ, которые предназначаются для детекторов крупных нейтральных молекул.<sup>260</sup>

Известно, что композиты, состоящие из диэлектрической матрицы и наполнителя из электропроводного материала в виде небольших по размеру продолговатых частиц, можно применять в качестве защиты от электромагнитного излучения, в антennaх, волноводах и пр. Идеальными наполнителями могут быть НТ (<http://www.sbirstr.com/SbirMisc/all991.htm>). Введение 23 мас.% однослойных НТ диаметром 10 нм в матрицу из этилметакрилата повышает диэлектрическую проницаемость толстых пленок при 500 МГц почти в 35 раз.<sup>261</sup>

Композиты на основе термопластов с наполнителями из НТ могут иметь относительно высокую и однородную электрическую проводимость при малых концентрациях НТ (4–7%) (<http://www.rtpcompany.com/news/press/nanotube.htm>).

К материалам особого класса можно отнести НТ, покрытые электропроводным полипирролом.<sup>262</sup> Их получали полимеризацией пиррола непосредственно на поверхности НТ, и хотя химического взаимодействия полимера и НТ не было отмечено, модификаирование заметно изменило физические свойства НТ.

Для очистки НТ от примесей можно использовать устойчивость растворов НТ в полимерах<sup>113, 114, 263</sup> или различие в скоростях осаждения НТ и примесных частиц в растворе-

полимеров.<sup>264, 265</sup> При очистке возрастает доля коротких и тонких НТ.<sup>263</sup>

Создан композит, состоящий из НТ и кристаллического  $\text{C}_{60}$  (см.<sup>266</sup>).

Исследования композитов на основе металлов и НТ занимают более скромное место, чем исследования по полимерным композитам. Микроструктура, механические и электрические свойства композитов на основе НТ и алюминия, полученных горячим прессованием порошкообразных смесей, изучены в работе<sup>267</sup>. Введение НТ несколько увеличивает электрическое сопротивление алюминия при комнатной температуре и приводит к резкому падению сопротивления при 80 К. Подобные композиты были получены и исследованы в Японии (<http://www.mrs.org/publications/jmr/jmra/1998/sep/013.html>). Установлено, что в ходе горячего прессования или горячей экструзии НТ не повреждаются и не образуют продуктов взаимодействия с алюминием. Механические свойства композитов на основе алюминия и НТ, в отличие от свойств алюминия, полученного методом порошковой металлургии, почти не ухудшаются при отжиге (873 К).

Введение НТ в титановую матрицу сильно повышает твердость титана.<sup>268</sup>

Композит НТ(3%) – металлическое стекло  $\text{Fe}_{82}\text{P}_{18}$  получали прессованием смеси порошков исходных композитов с НТ, плавлением и последующим быстрым закаливанием расплава на вращающейся с линейной скоростью  $30 \text{ м} \cdot \text{s}^{-1}$  медной подложке. Удалось достичь однородного распределения НТ в полосках композита толщиной 40 мкм, не нарушив первоначальную структуру НТ.<sup>269</sup> Часть НТ оказалась заполненной сплавом, хотя была закрыта с обоих концов «шапочками».

Работ, посвященных изучению композитов с керамическими матрицами, не намного больше, чем работ, посвященных композитам с металлическими матрицами. Введение НТ в композиты с  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$  (сверхпроводник Bi-2212) действует так же, как облучение Bi-2212 тяжелыми ионами, и способствует повышению плотности тока.<sup>270</sup> Исследованы композиты НТ со сверхпроводниками другого состава.<sup>271–273</sup>

С целью получения композитов НТ с железом и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  авторы работ<sup>274–276</sup> прокаливали аморфный твердый раствор  $\text{Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  при  $1025–1100^\circ\text{C}$  и затем восстанавливали смесь 88%  $\text{H}_2$ –12%  $\text{CH}_4$  при  $1050^\circ\text{C}$ . Прокаливание при  $1100^\circ\text{C}$  приводило к образованию твердого раствора  $\alpha\text{-Al}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  ( $x < 0.1$ ) и следов обогащенной железом фазы  $\alpha\text{-Al}_{2-2y}\text{Fe}_{2y}\text{O}_3$ . Из последней при восстановлении выделялись частицы железа, которые катализировали рост уплощенных (ленточных) нитей из сростков НТ. Однофазный твердый раствор  $\alpha\text{-Al}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$  с большой удельной поверхностью (что способствует повышению выхода и качества НТ) удалось получить лишь при  $1025–1050^\circ\text{C}$ . Примерно 20% синтезированных таким путем НТ были однослойными, а большую часть составляли двухслойные НТ со средним внутренним диаметром  $\sim 2$  нм.

Те же авторы описали синтез порошкообразных смесей НТ с Со и  $\text{MgO}$ .<sup>277</sup>

## 6. Космический кабель

В 1910 г. Ф.А.Цандер выдвинул идею связать тросом Землю и Луну. Позже эта идея трансформировалась в мысль создать транспортный кабель между Землей и геостационарным искусственным спутником (библиографию по истории вопроса см. на сайте [<http://www.isd.net/anowicki/SPBI120.HTM>]). С помощью обычных ракет можно было бы доставлять груз на определенную высоту, а затем поднимать его по кабелю за счет центробежной силы.

Однако материалов для такого кабеля пока нет: полимеры нестойки в условиях космического излучения, сталь отличается слишком большой плотностью и изготовленный из нее кабель должен иметь громадный вес. Самый прочный промышленный волоконный материал на основе особым способом изготовленных полиэтиленовых волокон — «Спектра 1000» — имеет характеристическую длину (кабель такой длины может выдержать собственную массу) 315 км. В последнее время специалисты НАСА вернулись к идеи создания космического подъемника и обратились с этой целью к волокну из НТ. Его теоретические характеристики в сравнении с другими материалами приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Свойства некоторых волоконных материалов (<http://www.isd.net/anowicki/SPBII1MA.HTM>).

Материал	Предел прочности на разрыв, Па	Модуль Юнга, ГПа	Плотность, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$	Продольная скорость звука, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Сталь	1–5	200	7900	5000
Бериллиевое волокно	3.3	310	1870	12870
Борное волокно	3.5	400	2450	12778
Плавленый кварц	—	73	2200	5760
Стекло пирекс	—	62	2320	5170
Стекловолокно				
Е	2.4	72.4	2540	5339
С	4.5	85.5	2490	5860
Кевлар-49 (арамид)	3.6	130	1440	9502
«Спектра 1000»	3.0	170	970	13239
ПБО <sup>a</sup>	5.8	365	1580	15199
Углеродные волокна	2–5	250–830	1850	11600–21200
Кабель из НТ (расчет)	150	630	1300	22014

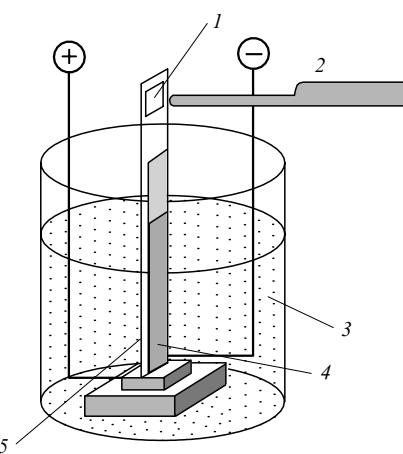
<sup>a</sup> ПБО — пластичное волокно из поли(*n*-фениленбензобистиазола).

Видно, что ни один из материалов по прочности не превосходит кабель из НТ, который должен иметь наибольшую характеристическую длину.

## в. Искусственные мускулы<sup>†</sup>

Еще в 1940-х годах было установлено, что пучки нитей из полимерных гелеобразных материалов в кислых растворах сжимаются, а в щелочных удлиняются. Использовать такое явление на практике можно путем изменения направления постоянного электрического тока. Эта идея легла в основу разработки актюаторов (исполнительных механизмов) и искусственных мускулов. Наиболее перспективными материалами для электрохимических актюаторов некоторое время считали электропроводные полимеры.<sup>278</sup> Однако недавние исследования<sup>279, 280</sup> показали, что еще более перспективны НТ.

Если для функционирования большинства исследованных ранее материалов требовалось напряжение не менее 30 В, то для «нанобумаги» достаточно 1–4 В.<sup>279, 280</sup> При этом деформация (изменение линейных размеров) состав-



**Рис. 9.** Схема устройства для испытания «нанобумаги». 1 — зеркальце, 2 — оптический датчик, 3 — электролит, 4 — полоски «нанобумаги», 5 — изолирующая пленка поливинилхлорида.

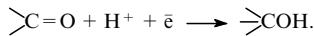
ляла ~1%, а развиваемые усилия в одном цикле —  $\sim 3 \cdot 10^7 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$ , т.е. почти в 30 раз больше, чем у лучших сегнетоэлектрических, электрострикционных и магнитострикционных материалов и даже больше чем у мускулов человека. Схема установки, использованной в первых опытах, представлена на рис. 9, а полученные результаты — на рис. 10.

Появились результаты электрохимических исследований «нанобумаги».<sup>281</sup> Образцы с кажущейся плотностью  $0.30\text{--}0.40 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , содержащие сростки НТ диаметром 1.2–1.4 нм, испытывали в различных электролитах, в присутствии ионов с малой и большой атомной массой, в широком диапазоне pH, при различных скоростях сканирования напряжения. Оказалось, что в отличие от других форм пористого углерода емкость «нанобумаги» мало зависит от большинства исследованных параметров (кроме областей с очень низким и очень высоким значением pH). В 1.0 М растворе NaCl при 0.4 В и скорости сканирования 50  $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  емкость составляет  $18.0\text{--}40.7 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ . Результаты показывают, что поры внутри сростков НТ легко доступны ионам разной величины и заряда; проникновение электролита в поры не лимитируется диффузией, во всяком случае у образцов небольшого размера. Механизм зарядки описывается уравнением



**Рис. 10.** Характеристика устройства из «нанобумаги» как актюатора.<sup>279</sup>

<sup>†</sup> Раздел составлен без учета многих новых химических систем, потенциально применимых для создания искусственных мускулов.



Полученные данные важны для дальнейшей разработки не только электромеханических актиоаторов, но и суперконденсаторов, сенсоров и др.

В работе<sup>282</sup> для создания актиоатора также использовали, по всей видимости, НТ, хотя в названии статьи указан «наноструктурированный углеродный материал».

Области применения искусственных мускулов довольно широки — от механических актиоаторов, действующих в жестких условиях (например, в качестве внешних стеклоочистителей космических кораблей, в реактивных двигателях при 1000°С и др.), до медицинских протезов, хотя создание последних потребует немалых усилий и времени. Обратный процесс — преобразование механической энергии в электрическую — интересен для создания электрических установок с использованием силы морских волн.

## 2. Области применения нанотрубок в электронной технике<sup>‡</sup>

Непрерывная миниатюризация (уменьшение размеров вдвое каждые 3 года) и повышение быстродействия электронных устройств на основе кремния не могут длиться бесконечно (см., например,<sup>283</sup>). При переходе от современных микрометровых (0.3–1.0 мкм) к нанометровым размерам (~10 нм) вступают в действие квантовые эффекты, и материалы изменяют свое поведение. Этот переход в промышленности осуществляется в ближайшее десятилетие, поэтому уже сегодня ведутся поиски и разработки, направленные на дальнейшее развитие электроники.

Пределом миниатюризации можно считать использование в качестве функциональных устройств отдельных молекул или квантовых точек. Однако к молекулам трудно присоединять контакты. Поэтому наиболее перспективными кандидатами для применения в молекулярной электронике являются НТ, которые могут послужить основой для создания нового поколения интегральных схем (ИС). Начатые в середине 1990-х годов поиски подходящих химических объектов для будущей электроники были переориентированы на НТ.<sup>284–287</sup>

В зависимости от строения НТ обладают металлической или полупроводниковой проводимостью (см., например,<sup>288, 289</sup>). Уже одно это позволяет использовать их для создания гетероструктур с переходами металл–металл, металл–полупроводник и полупроводник–полупроводник. Особое внимание уделяют однослойным НТ.

Проводимость НТ носит квантовый характер.<sup>290–293</sup> Электрический ток в бездефектных металлических НТ протекает баллистически, без выделения тепла, а плотность тока может достигать 10<sup>7</sup> А·см<sup>-2</sup> — громадного значения, при котором классический проводник сразу бы испарился. В идеальных баллистических проводниках не работает закон Ома: сопротивление не зависит от длины и теоретически приближается к квантовому пределу — 6500 Ом. Процесс отличается от протекающего в двух- и трехмерных системах и может быть описан в рамках представления о жидкости Латтинджера.<sup>294, 295</sup>

Проводимость в НТ отличается и от проводимости в электропроводных полимерах (в последних свободные электроны вносятся легирующими примесями). В графите один из четырех валентных электронов делокализован. Графен — электронный гибрид — не диэлектрик, не проводник, не

металл, а скорее, «полуметалл», или полупроводник с нулевой запрещенной зоной. Поэтому его свойства зависят от дополнительных условий, в частности, от способа сворачивания в НТ.

Разумеется, никто не строит планы в один момент отказаться от электроники на кремнии, стоящей триллионы долларов, и обратиться исключительно к НТ, начиная по сути с нуля, тем более что многие проблемы (в частности, большое поверхностное сопротивление контактов и др.) здесь еще не решены. Но уникальные электронные свойства НТ могут быть уже в ближайшее время использованы для создания различных приборов, действующих наряду с традиционными. Это микрочипы нового поколения электронных, логических, механических и электромеханических устройств. Теоретическая скорость переключения электронных устройств с НТ достигает 10 ТГц. Предполагается, что сначала будут созданы гибридные схемы, поэтому в настоящее время ведутся интенсивные исследования по нанесению НТ на поверхность кремния.

### а. Диоды и транзисторы

Основными структурными элементами ИС служат диоды (двуэлектродные элементы, содержащие один переход) и транзисторы (трехэлектродные элементы, содержащие два или больше перехода). Именно на них в первую очередь обратили внимание исследователи.

Переходы могут быть созданы несколькими путями: соединением двух НТ (в частности, разного диаметра) с различными электронными свойствами; изгибанием НТ; частичным заполнением внутренней полости НТ с признаком заполненной части иных электронных свойств; разветвлением НТ, приданием им Y- или T-образной формы. Соединение двух различных по строению НТ требует внедрения в их атомную сетку, состоящую из шестиугольников, парных дефектов из пяти- и семиугольников. Если эти пары образуют кольцо, то НТ остаются соосными; если они размещаются на противоположных сторонах, то НТ изгибаются (рис. 11). Такие трубы действительно существуют: в продуктах каталитического пиролиза углеводородов наблюдалась НТ, изогнутые под углами от 18 до 34° (см.<sup>296</sup>).

Первые исследования имели расчетный характер.<sup>297</sup> Внедрение парных дефектов в структуру НТ рассмотрено в

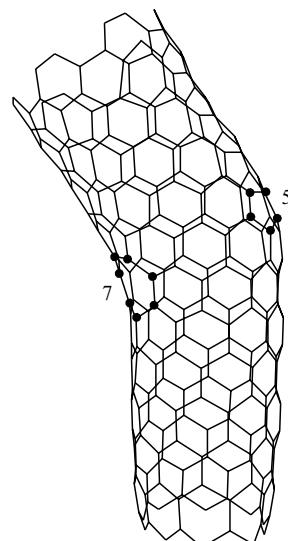


Рис. 11. Схема изогнутой НТ с топологическими дефектами.

<sup>‡</sup> В этом разделе оригинальные работы по физике и технологии представлены выборочно и ориентированы в первую очередь на химиков.

работах<sup>298–302</sup>, энергетика этих пар обсуждена в статьях<sup>303, 304</sup>.

Выпрямление переменного тока в молекулярном диоде, состоящем из однослоиной НТ с полупроводниковыми свойствами и примеси описано авторами работы<sup>305</sup>. Свойства различных переходов теоретически рассмотрены в исследованиях<sup>306–309</sup>. Переходы могут работать как барьер Шоттки.

Прототип одноэлектронного транзистора был сначала создан из сростков однослоиных НТ.<sup>290</sup> Возможность изготовления транзистора из одиночной НТ впервые установлена авторами работ<sup>291, 310</sup>. Эксперименты показали, что изогнутая НТ с полупроводниковой и металлической частями работает как выпрямляющий диод.<sup>311</sup> Авторы работы<sup>311</sup> изучили около 500 НТ, обнаружили четыре НТ с одним перегибом и одну НТ с двумя перегибами и исследовали их вольтамперные характеристики, а также температурную зависимость проводимости.

Создан прототип одноэлектронного транзистора из многослойной НТ<sup>312</sup> (см. также [<http://haithabu.fy.chalmers.se/abstracts/031-html>]). Диоды с хорошими характеристиками из НТ с гомо- и гетеропереходами получены в Японии.<sup>313</sup>

По аналогии с названием металлоксидных полевых транзисторов (MOSFET, русский эквивалент МОП-, или МДП-транзистор) введено новое название для полевых транзисторов с НТ — TUBUFET.<sup>314</sup> Упорядоченное расположение однослоиной НТ позволяет создать транзисторы TUBUFET, которые по характеристикам приближаются к MOSFET на основе кремния. Об успешной разработке полевых транзисторов с одно- и многослойными НТ сообщила компания IBM (<http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html>). Специалисты компании считают, что транзисторы из НТ вскоре смогут конкурировать с кремниевыми.

Экспериментальное исследование модельных устройств из двух перекрещивающихся однослоиных НТ (одна с металлическими, другая — с полупроводниковыми свойствами) предпринято авторами работы<sup>315</sup>. Такой тип модельных устройств легко создать, и они могут стать основой для массового производства приборов.

Для создания электронных схем необходимо уметь сортировать и размещать НТ в пространстве между электродами. Обобщающая статья<sup>316</sup> посвящена методам синтеза НТ и созданию приборов на их основе; особое внимание удалено однослоиным НТ. Отмечено, что если традиционный путь производства микроэлектронных приборов и ИС основан на подходе «top-down», т.е. «от большего к меньшему», то разрабатываемые для НТ методы опираются на схему «bottoms-up» — «от меньшего к большему, от простого к сложному».

Различные приемы изготовления ИС с однослоиными НТ кратко описаны в работе<sup>317</sup>. Авторы использовали электронно-лучевую литографию, наноманипулирование с помощью АСМ и показали возможность создания диодов, устройств, в которых реализуются переходы между отдельными однослоиными НТ, одноэлектронных транзисторов и полевых транзисторов. Работа примечательна тем, что в ней, возможно впервые, обсуждено влияние химической среды — адсорбированных молекул — на характеристики электронных приборов: при наноскопических размерах приборов из НТ адсорбция может изменять электронные свойства веществ. Кратко затронута и проблема влияния механической деформации НТ на их функциональные свойства.

Однако, как было выяснено совсем недавно, имеются серьезные ограничения в применении НТ в электронных устройствах; они связаны с необычным «шумом», возникающим при прохождении через них электрического тока.<sup>318</sup> Предполагается, что источник «шума» (или один из источников) — адсорбированные на внешней поверхности НТ примеси. Если это так, то с помощью НТ можно будет

создать очень чувствительные сенсорные устройства.<sup>319</sup> А необычный «шум» можно устранить, очистив поверхность НТ.

В продолжение работы<sup>318</sup> было исследовано влияние примеси O<sub>2</sub> на электропроводность и термо-э.д.с. сростков и пленок НТ.<sup>320</sup> Оказалось, что адсорбция O<sub>2</sub> изменяет тип проводимости от *n* к *p*, повышает ее на 10–15% по сравнению с величиной в вакууме и приводит к изменению величины и знака термо-э.д.с. от –10 до +20 МВ · К<sup>–1</sup>.

Модельные расчеты с предсказанием влияния связывания O<sub>2</sub> с однослоиными НТ на их электронные и магнитные свойства проведены авторами работы<sup>214</sup>.

Показана возможность создания электронных устройств путем контролируемого (локализованного с помощью маски) осаждения отдельных однослоиных НТ, содержащих группы CO<sub>2</sub>H, на предварительно химически функционализированную группами NH<sub>2</sub> поверхность.<sup>118</sup> Близкая технология, предложенная другой группой исследователей,<sup>321</sup> предусматривает проведение перед адсорбцией функционализированных НТ плазменного травления. И в том и в другом случае удалось добиться разрешения в несколько микрометров.

Химический метод изготовления электронных схем с однослоиными НТ путем пиролиза CH<sub>4</sub> на Fe–Мо-каталитаторе, нанесенном с помощью электронной литографии, создан авторами работы<sup>322</sup> (рис. 12). Недавние разработки в этом направлении с использованием литографии и химического осаждения из газовой фазы позволяют получать на Si-подложке структуры металл–горизонтально расположенные НТ–металл<sup>323</sup> или трехмерные образования Si–вертикально расположенные НТ–металл.<sup>324</sup>

Для достижения омического контакта между НТ и металлическими электродами были испытаны различные материалы (Ag, Al, Au, Ca, Cr, Mg, Nb, Ni, Ti) и показано, что наименьшее контактное сопротивление наблюдается в случае титана.<sup>316</sup> Кроме титана перспективны также Sc и V, в то время как Fe, Co, Ni и Cu имеют большое контактное сопротивление.<sup>325</sup> Найден способ предотвращения деградации контактов с электродами из Ti–Al путем очень кратковременного (30 с) повышения температуры до 600–800°C.<sup>326</sup> Создание удовлетворительных электрических контактов на основе многослойных НТ потребовало специального исследования. В результате был разработан довольно простой метод получения электрических контактов — укладывание поперек многослойных НТ вольфрамовой проволоки диа-

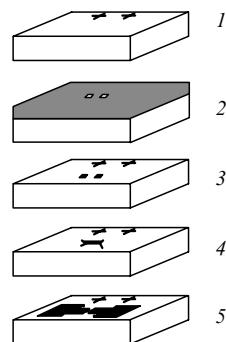


Рис. 12. Схема, иллюстрирующая последовательность операций при получении ИС, содержащих НТ.<sup>322</sup>

1 — нанесение направляющих «меток» из Ti–Al, 2 — покрытие ПММА с «чашками Петри», 3 — осаждение катализатора в «чашках Петри» и растворение ПММА, 4 — химическое осаждение НТ каталитическим пиролизом CH<sub>4</sub>, 5 — нанесение металлических электродов.

метром 4.3 мкм (служит затеняющей маской), напыление слоя электропроводящих материалов и удаление проволоки.<sup>327</sup>

Химические методы организации структур из НТ пока находятся в начальной стадии развития, и манипулирование НТ при изготовлении устройств осуществляют преимущественно с помощью сканирующих зондовых микроскопов.<sup>312, 313, 328</sup>

Исследуют и довольно экзотические НТ. Методом молекулярно-динамического моделирования на двух примерах показана возможность создания переходов металл–полупроводник–металл в Т-образных<sup>329</sup> и Y-образных НТ.<sup>330</sup> Теоретическому анализу электронных свойств таких систем посвящены работы<sup>331–333</sup>.

Первые разветвленные НТ (смесь Y-, Т- и L-образных) были получены (с небольшим выходом) дуговым методом.<sup>334</sup> Об одновременном выделении Y-образных НТ при синтезе алмаза методом химического осаждения из газовой фазы с активацией горячей нитью сообщили авторы работы<sup>335</sup>.

Более производительными оказались иные методы получения таких НТ: химическое осаждение из газовой фазы при пиролизе углеводородов<sup>336–338</sup> и разложение C<sub>60</sub> в присутствии переходных металлов.<sup>339</sup> Авторы работы<sup>336</sup> для пиролиза C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> использовали имеющую Y-образные каналы матрицу из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которую после осаждения НТ растворяли. Каналы вытравливали электрохимическим методом. В работе<sup>337</sup> пиролиз CH<sub>4</sub>, разбавленного H<sub>2</sub>, вели в присутствии нанокристаллического палладия на поверхности пористого кремния, используя микроволновую плазму.

Индийские ученые<sup>338</sup> предложили использовать для синтеза Y-образных НТ пиролиз смеси газообразных никелоценна и тиофена при 1000°C. Выход Y-образных НТ (с углом между сочленяющимися НТ почти 90° и диаметром ~40 нм) достигал 70%. Вольт-амперные характеристики полученных ими НТ асимметричны относительно тока смещения, что свидетельствует о наличии выпрямляющего действия НТ. Эти достижения в синтезе НТ отмечены как выдающиеся.<sup>340</sup>

Обнаружено, что белок шпината, содержащий хлорофилл, способен не только поглощать光子 света, но и передавать электрический сигнал в одном направлении со скоростью, в 100 раз превышающей скорость в кремниевых фотодиодах. Из молекул этого белка был создан нанодиод длиной 10 нм. С помощью 2-меркаптоэтанола удалось выстроить молекулы белка перпендикулярно поверхности Au-подложки, а затем, используя НТ, соединить их в схему. Весной 1999 г. состоялась первая демонстрация работы биочипа из шпината и НТ: под действием импульса света через него проходил электрический ток ([http://www.ornl.gov/ORNLReview/rev32\_3/brave.htm]Д).

## 6. Полевые эмиттеры

Вакуумные трубки для дисплеев с катодными термоэмиссионными источниками электронов появились более 50 лет тому назад. В настоящее время их начинали заменять компактными плоскими дисплеями с полевыми (автоэлектронными, или туннельными) эмиттерами.<sup>341, 342</sup> Обычно эффект полевой эмиссии — испускание электронов с поверхностей, имеющих большую кривизну (острия, лезвия, шероховатости), под действием приложенного напряжения — удается наблюдать лишь в ультравысоком вакууме и при высоких напряжениях, причем ток эмиссии ограничен несколькими микроамперами. Для изготовления полевых эмиттеров используют сложную технологию и дорогие материалы: острия из монокристаллического кремния, алмазные пирамидки. Однако преимущества полевых эмиттеров перед термоэмиссионными источниками очевидны: малые раз-

меры, небольшие затраты энергии при работе, высокая плотность тока эмиссии, отсутствие нагревателей, поэтому в последнее время разработка в этом направлении ведется довольно интенсивно. Используемые в качестве эмиттеров углеродные волокна диаметром ~7 мкм не требуют столь глубокого вакуума, как другие материалы (см., например,<sup>343</sup>).

Графит имеет сравнительно большую работу выхода электронов (4.4 эВ) и многие материалы на его основе (в частности, микрозагрубленный, порошкообразный, облученный ионами графит) могут быть использованы для изготовления катодов полевых эмиттеров, однако они имеют серьезный недостаток: быстро деградируют при эксплуатации. Поэтому возникла мысль использовать для этой цели НТ, тем более что механизм полевой эмиссии графитовых материалов и НТ в общих чертах одинаков.<sup>344</sup> Благодаря большому отношению длины к диаметру, малому радиусу кривизны кончика, высоким проводимости, теплопроводности и химической устойчивости НТ весьма перспективны как эмиссионный материал. Эмиттерами могут служить не только индивидуальные НТ, но и их сростки. Устройства могут работать в не слишком глубоком вакууме.

Принципиальная схема полевого эмиттера представлена на рис. 13.<sup>345</sup>

Рассмотрим прежде всего свойства НТ как эмиттеров. Работа выхода электронов у очищенных многослойных НТ составляет 4.3 эВ и повышается до 4.8 эВ при окислении их поверхности.<sup>346</sup> У пленок, содержащих НТ, она существенно ниже, чем у графита, хотя и зависит от рельефа поверхности пленки.<sup>347</sup>

В России первое экспериментальное исследование эмиссионных свойств НТ было выполнено Чернозатонским и сотр.,<sup>348</sup> а на Западе — Угарте с сотр.<sup>349, 350</sup> Западные ученые сумели получить полевые эмиттеры и исследовать их свойства. Катод, изготовленный из НТ, может иметь площадь до сотен квадратных сантиметров, недорог и устойчив на воздухе. Однако метод получения параллельно расположенных НТ (сuspension, фильтрация и закрепление осадка), предложенный в работах<sup>349, 350</sup>, позднее был признан слишком сложным для массового производства.

Плотность тока эмиссии у НТ может достигать 10 мА·см<sup>-2</sup> при низком отпирающем значении электрического поля (0.8 В·мкм<sup>-1</sup>).<sup>351, 352</sup> Однослойные НТ имеют более низкие отпирающие значения, чем многослойные, но последние характеризуются большим временем жизни.<sup>353</sup>

Эмиттировать электроны способны открытые и закрытые НТ. Влияние раскрытия кончиков НТ на эмиссионные свойства изучено авторами работы<sup>354</sup>. Одиночные многослойные НТ диаметром 10–15 нм получали в дуге и раскрывали путем окисления на воздухе при 650°C или лазерной абляцией. Раскрытие усиливает эмиссию, причем окисление на воздухе оказывается более эффективным, чем применение лазера. В кратком обзоре<sup>222</sup> отмечается большая эмиссия в

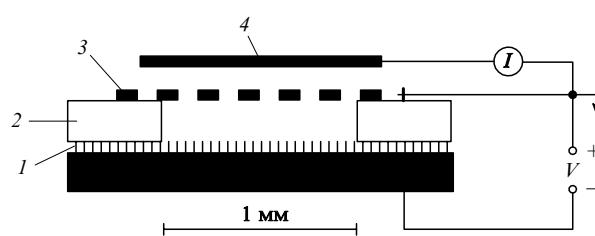


Рис. 13. Схема полевого эмиттера из НТ.

1 — пленка, состоящая из НТ, перпендикулярных поверхности подложки, 2 — изолирующий слой слюды, 3 — решетка, 4 — анод.

случае закрытых НТ: открытые НТ теоретически должны давать больший ток эмиссии, чем закрытые, но в действительности из-за того, что висячие связи на кончике замыкаются атомами примесных газов (например, кислорода), происходит обратное. Тем не менее в обоих случаях ток эмиссии достигает огромных значений для столь малых размеров. Наиболее хорошей воспроизводимостью свойств и наибольшим временем жизни обладают эмиттеры из закрытых «шапочками» многослойных правильно уложенных НТ.

При полевой эмиссии электронов НТ испускают свет.<sup>355, 356</sup> В затемненной комнате свечение видно невооруженным глазом. Это явление важно для понимания механизма эмиссии.

Эмиссионные свойства НТ различного строения и происхождения заметно отличаются (табл. 2).<sup>357</sup>

**Таблица 2.** Значения среднего коэффициента полевого усиления ( $\beta$ ), отпирающей и пороговой напряженности поля ( $E_t$  и  $E_{thr}$ , В·мкм<sup>-1</sup>), среднего полупериода жизни НТ ( $\tau$ , ч) при плотности тока 0.2 мА·см<sup>-2</sup> для различных образцов НТ.

НТ	$\beta$	$E_t$	$E_{thr}$	$\tau$
<b>Многослойные</b>				
раскрытые	1100	4.5	30	20
закрытые	1600	1.1	2.2	120
каталитические	830	5.6	14	10
Однослойные	3400	1.5	3.9	12.9

Более высокими характеристиками обладают эмиттеры, полученные корейскими авторами<sup>359</sup> ( $\beta = 17000 - 33000$ ,  $E_t \leq 1.0$  В·мкм<sup>-1</sup>, яркость зеленого люминофора 1800 кд·м<sup>-2</sup>), что связано с высокой плотностью НТ (5–10 мкм<sup>-1</sup>) и хорошим качеством их укладки. По величинам  $E_t$  и  $E_{thr}$  лучшие образцы эмиттеров из НТ приближаются к кремниевым усам с алмазными «шапочками» на концах, для которых эти параметры имеют рекордные значения.<sup>358</sup>

О том, что характеристики полевых эмиттеров тесно связаны с методами, условиями синтеза и очистки НТ, свидетельствуют данные работ<sup>44, 360</sup>. Показано, что ток эмиссии может меняться на порядок при вариациях способа нанесения катализатора (длительности контактирования подложки с раствором) при плазмохимическом осаждении НТ из газовой фазы.<sup>361</sup>

В работах, посвященных изучению полевой эмиссии НТ, имеется много противоречий, и говорить о ясном понимании механизма процесса пока трудно. Предельные значения тока полевой эмиссии различаются на порядок. Устранению ряда противоречий способствовала работа<sup>213</sup>, в которой показана связь эффекта насыщения тока эмиссии (наступает при напряжениях 1600–1800 В и приводит к отклонению значения тока на 2–4 порядка от ожидаемого по теории Фаулера–Нордхайма) с наличием адсорбированных примесей. Примеси усиливают ток, но по мере его усиления происходит удаление примесей и ход зависимости нарушается. Предварительная десорбция примесей нагреванием в вакууме устранила эффект насыщения и снижает ток эмиссии.

Изучено распределение энергии электронов, эмиттируемых однослойными НТ, нанесенными на подложки Si *n*-типа.<sup>362</sup> Наблюдались плотности тока до 25 мА·см<sup>-2</sup>, причем стабильность во времени и воспроизводимость свойств оказались очень хороши. Аналогичные измерения проведены для сростков однослойных НТ.<sup>363</sup>

При эмиссии сростки НТ на экране с люминофором дают яркое пятно без видимой структуры, а структура «факела» от излучаемых с открытого кончика одиночной НТ электронов

неожиданно оказалась конусовидной. Углы раскрытия внешней и внутренней частей конуса составили ~0.2 и 0.05 рад.<sup>364, 365</sup>

Эмиттеры можно получать и из хаотично расположенных НТ. При использовании материала со случайной укладкой НТ, которая, согласно данным работы<sup>353</sup>, способствует устранению дефектов, был достигнут ток эмиссии до 400 мА·см<sup>-2</sup> при 200 В. Катоды полевых эмиттеров можно изготавливать из НТ, спеченных в мягких условиях (2273 К, 25 МПа).<sup>366</sup>

Что касается получения параллельно уложенных НТ, то для этих целей разработано несколько способов, частично рассмотренных в работе<sup>367</sup>. Способы условно можно разделить на двух- и одностадийные. К двухстадийным способам (синтез и укладка), помимо упомянутого выше получения тонких срезов композитов,<sup>229, 368</sup> относятся пропускание дисперсии НТ через микропористый фильтр<sup>350</sup> и проглаживание пластика, на поверхность которого нанесены НТ, тонкой пластиночкой фторопласта-4 или алюминиевой фольгой.<sup>349</sup>

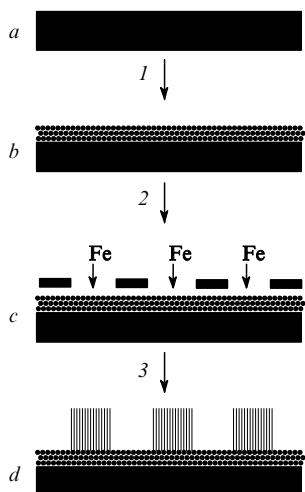
Существенно большее значение имеют одностадийные способы (синтез НТ, сочетающийся с их укладкой): матричный синтез с использованием микропористых подложек и синтез с катализатором, нанесенным на поверхность подложки в виде полос, квадратов или иных упорядоченных фигур. В качестве микропористых подложек используют полученные анодированием металла мембранны из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с параллельно расположеннымными порами, мезопористый SiO<sub>2</sub>, а также пористый кремний. Катализатор наносят либо на дно микропор химическим осаждением из газовой фазы, либо напылением на поверхность подложек в сочетании с литографией или программированным травлением. Применяют также осаждение катализатора из растворов.

Особняком стоит получение упорядоченных структур из НТ путем термического разложения карбида кремния.<sup>369, 370</sup>

Использование пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для синтеза НТ описано в работах<sup>129, 350, 371–375</sup> (некоторые из них прямо не связаны с изготовлением полевых эмиттеров). Диаметр, длину и степень упорядоченности получаемых НТ, которые всесильно определяются свойствами матрицы, можно изменять в довольно широких пределах. Мезопористый SiO<sub>2</sub> использован в работах<sup>376–378</sup>.

Авторы работы<sup>379</sup> при каталитическом пиролизе C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> вырастили «лес» из однородных НТ на пористом Si *n*<sup>+</sup>-типа площадью ~4 см<sup>2</sup>. Частицы железа, служившие катализатором, напыляли на поверхность кремния через маску. Считают, что такой процесс может быть проведен на подложках больших размеров (рис. 14). «Лес» многослойных НТ был строго перпендикулярен подложке и состоял из отдельных правильно расположенных «кварталов», или башен одинаковой высоты (10–240 мкм) и квадратного сечения со сторонами 2 × 2 мкм. Каждый из 15 полученных и испытанных в работе образцов показал устойчивую эмиссию электронов при низком напряжении. Пористый кремний, как указывается, имеет существенные преимущества при получении ориентированных НТ. (Получению, свойствам и применению такого кремния посвящен отдельный номер журнала<sup>380</sup>). Фигуры из катализатора на подложке можно получать или литографическим способом, или испарением части предварительно нанесенного слоя.

С однослойными НТ дело обстоит сложнее. Однако путем нанесения островков катализаторов шириной 1–5 мкм на подложку и последующего пиролиза удалось синтезировать НТ диаметром 0.7–4.0 нм, соединяющие соседние островки.<sup>322, 381, 382</sup> Была разработана техника осаждения НТ на верхушки Si-«башен», куда предварительно методом контактной печати наносили катализатор.<sup>383</sup> Структуры напоминали столбы с проводами из НТ.



**Рис. 14.** Последовательность операций при получении регулярных слоев НТ на пористом кремни.

1 — анодирование, 2 — напыление железа, 3 — выращивание НТ; а — кремний  $n^+$ -типа, б — пористый кремний, в — маска, г — готовая структура.

Похожие структуры, но большего размера, получены в России. Нанотрубки для создания полевых эмиттеров были выращены каталитическим пиролизом ацетона или диспропорционированием СО на нитевидных кристаллах кремния.<sup>384</sup>

Повышение производительности процесса для пиролиза  $C_2H_2$  и площади осаждения НТ может быть достигнуто при нанесении катализатора методом микроконтактной печати.<sup>385</sup> В качестве «штампа» использовали покрытый гидрофильным слоем полидиметилсилоксан, в качестве «чернил» — спиртовые растворы индивидуальных нитратов железа, кобальта, никеля или их смесей. Способ позволяет получать полоски шириной  $\sim 10$  мкм, достигать высоты НТ 5–15 мкм, регулировать плотность НТ на поверхности.

Особое место занимает получение структур из НТ пиролизом углеводородов с летучим катализатором или пиролизом химических предшественников НТ, имеющих в составе и углерод, и металл-катализатор.<sup>386–390</sup> (К этому перечню частично относится и разложение смеси  $Fe(CO)_5$  с  $C_2H_2$ .<sup>391</sup>)

Получить структуры из НТ на подложках, не обладающих высокой термической устойчивостью, в частности на полимерных материалах, можно двумя путями — либо перенесением осадка, полученного на термостойких материалах на полимер, либо снижением температуры пиролиза за счет введения в состав исходной смеси газов определенных добавок и физическим активированием процесса. Так, авторы работ<sup>392, 393</sup> проводили пиролиз  $C_2H_2$  в избытке  $NH_3$ , что позволило осадить НТ непосредственно на низкоплавком стекле.

Для нанесения «леса» НТ на полимерные подложки используют методы осаждения на кварцевое стекло с последующим растворением подложки и ориентированным переносом не связанного с подложкой осадка.<sup>321, 388</sup>

Пиролитический синтез НТ на различных подложках с использованием горячей нити был разработан французскими авторами.<sup>394</sup> Изменяя условия проведения синтеза можно было получать углеродныеnanoструктуры с различной морфологией и эмиссионными характеристиками. Показано, что коралловидный материал из НТ и наночастиц с удовлетворительными эмиссионными свойствами может осаждаться непосредственно на стекло.

Об использовании каталитического пиролиза для осаждения НТ из газообразных углеводородов и получении полевых эмиттеров из случайно ориентированных НТ на большой площади сообщается в работе<sup>395</sup>.

Эмиссионные характеристики ориентированных НТ, образовавшихся в тлеющем разряде из смеси  $CH_4$ – $H_2$ , изучены московскими и новосибирскими учеными (<http://carbon.phys.msu.su/MRS/Mrs.htm>[Д]).

Описаны эмиссионные свойства «леса» НТ, полученного пиролизом  $C_2H_2$  на окисленной поверхности Si-подложек, покрытых никелем, кобальтом или их сплавом.<sup>396–400</sup>

Швейцарские исследователи вырастили НТ на кремниевой подложке и показали, что полевая эмиссия наблюдается без всякой предварительной обработки осажденной пленки и даже без удаления катализатора.<sup>401</sup> Работа выхода электронов по их данным составляет 5.3 эВ.

Полевые эмиттеры создаются в разных странах — США, Японии, России, Австралии, в государствах Западной Европы и Юго-Восточной Азии. Показано, что основные технологические характеристики эмиттеров из НТ — плотность тока эмиссии, величина отпирающего напряжения, яркость свечения, время жизни — могут быть лучше, чем у аналогичных устройств из других материалов и у термокатодов. Например, уже первые испытания, проведенные в Окридской национальной лаборатории (США), показали, что эффективность полевых эмиттеров из НТ в 10 раз выше, чем алмазных ([http://www.ornl.gov/ORNLReview/rev32\\_3/brave.htm](http://www.ornl.gov/ORNLReview/rev32_3/brave.htm)[Д]).

В Японии на основе многослойных НТ были созданы катодные трубы для элементов больших световых щитов, устанавливаемых вне помещений.<sup>402–404</sup> Диаметр трубы составлял 20 мм, длина — 74 мм. Устройства характеризовались устойчивой эмиссией электронов и большим временем жизни — непрерывно излучали в течение 3 мес., причем светимость оказалась вдвое выше, чем устройств с обычным термокатодом.

Обобщение проведенных в Японии разработок полевых эмиттеров на основе НТ для электронно-лучевых трубок дисплеев и источников света дано в работе.<sup>405</sup>

Плоский дисплей с яркостью до  $800 \text{ кд} \cdot \text{см}^{-2}$  при  $5 \text{ В} \cdot \text{мкм}^{-1}$  создан на Тайване.<sup>406</sup> Метод изготовления полевых эмиттеров из сростков однослойных НТ разработан в КНР.<sup>407</sup>

Нанотрубки — новый товар на мировом рынке. Работа<sup>408</sup> посвящена исследованию эмиссионных свойств продажных однослойных и многослойных НТ.<sup>408</sup>

С использованием однослойных НТ создан дисплей с диагональю 11.4 см и яркостью  $1800 \text{ кд} \cdot \text{см}^{-2}$  (см.<sup>409</sup>). В 1998 и 1999 гг. две японские фирмы, «Ulvac Japan Ltd» и «ISE Electronic Corporation», а также южно-корейская фирма «Samsung Corporation» продемонстрировали элементы электронно-лучевых трубок и прототипы дисплеев, созданных на основе многослойных НТ (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>; <http://www.itron-ise.co.jp/english/nano/>). Первое опытное производство таких дисплеев в конце 1999 г. организовала компания ISE (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>). Инженеры корпорации «Samsung» изготавлили на основе НТ плоский цветной дисплей на  $576 \times 242$  линий с диагональю 9 дюймов (J.M.Kim, реферат доклада на конференции Американского физического общества в марте 2000 г. <http://www.eps.org/aps/meet/MAR00/baps/abs/S209003.html>; см. также <http://fuji.stanford.edu/seminars/spring00/slides/kimSlides.html>). Корпорация планирует уже в 2001–2002 гг. выйти на рынок с цветными дисплеями на основе НТ.

Для широкого промышленного производства дисплеев на основе НТ необходимо преодолеть две главные проблемы — снизить стоимость НТ и разработать технологию

создания больших эмиттирующих поверхностей с НТ, имеющими однородные характеристики.

Полевые эмиттеры из НТ могут использоваться не только при изготовлении дисплеев, но и при производстве источников света в таких приборах, как датчики давления в вакууме, микротриоды, клистроды и др.

## в. Элементы памяти

Элементы памяти из НТ пока не созданы, но идеи использования для этой цели НТ высказываются. Элементы могут состоять из коротких отрезков закрытых НТ(10,10) диаметром 1.4 нм, внутри которых находится молекула  $C_{60}$ , содержащая ион щелочного металла, например  $K@C_{60}^+$ . Под действием электрического тока эта молекула может перемещаться в одну (бит 0) или другую сторону (бит 1), причем для ее перемещения требуется всего 4 пс, что в 10 раз меньше, чем у обычных переключаемых элементов.<sup>410</sup> Система напоминает своего рода «наносчеты» или «наночелнок». Хотя авторы и обсудили некоторые пути получения таких структур в масштабе, пока эта задача представляется весьма затруднительной.

Структуры с незаряженными молекулами  $C_{60}$  внутри НТ («нанострушки»)<sup>31</sup> образуются при циклическом повышении и понижении температуры. Меняя условия, можно повысить выход таких соединений.<sup>33</sup> Авторы статьи<sup>34</sup> утверждают, что предложенная методика позволяет получать «нанострушки» в большом количестве.

Рассмотрены перспективы создания на основе НТ элементов оперативной памяти для молекулярных компьютеров.<sup>411</sup> Ожидается, что емкость таких устройств будет в 10 000–30 000 раз, а скорость действия — в 1000–10 000 раз выше, чем у ныне существующих.

## г. Нанолитография

В настоящее время ведутся работы по созданию полупроводниковых устройств с характерным размером 100 нм и менее. Возможности использования оптической литографии для этой цели даже с источниками коротковолнового УФ-облучения (длина волны 193 нм) ограничены из-за отсутствия материалов, оптически прозрачных в диапазоне длин волн менее 190 нм. Поэтому требуются альтернативные способы травления в наноскопическом масштабе, например, основанные на применении зондов микроскопов нового типа.

Сканирующий тунNELНЫЙ микроскоп (СТМ) был создан в начале 1980-х годов, а АСМ, основанный на измерении величины адгезии, — в 1986 г. Обычно СТМ имеет большее разрешение, чем АСМ, но последний не требует наличия электропроводной подложки. Изобретение СТМ и АСМ открыло возможность перемещения отдельных атомов и молекул на нанометровые расстояния.<sup>412–420</sup> Основной недостаток — частые поломки металлического зонда при его соприкосновениях с поверхностью. Увеличить срок службы зонда позволяет применение в качестве зонда углеродной НТ, закрепленной на кончике кремниевого кантилевера.<sup>421</sup>

Методом моделирования показана возможность селективного травления алмазной поверхности с помощью зонда из НТ с внедренными в ее кончик группами  $C_2$ .<sup>422</sup> Сделан вывод, что НТ с немодифицированным кончиком с сильными ковалентными связями С—С могут применяться для травления на атомном уровне поверхностей полупроводников со сравнительно слабыми связями (например, Si и Ge). Методом молекулярного моделирования была показана возможность наноскопического травления поверхности Si(001) и инденторного воздействия на нее (давливания) с помощью кончиков нанотрубок (<http://www.foresight.org/Conferences/MNT6/Papers/Dzegilenko/>).

Используя АСМ с зондом из многослойной НТ, удалось провести локальную анодизацию гидрогенизированной поверхности Si(100) и нанести диоксид кремния в виде линий шириной 10 нм со скоростью  $\sim 0.5 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ , что в 5 раз быстрее, чем с другими зондами.<sup>423</sup> При этом устранился и еще один недостаток зондов из других материалов — их недолговечность из-за истирания твердыми частицами, неизбежно присутствующими на поверхности, и полевого испарения атомов. Были рассмотрены теоретические основы метода.

С помощью СТМ, снабженного зондом из НТ, удалось провести нанолитографию полисилановых пленок и показать, что НТ позволяют достигать лучшего разрешения и большего отношения глубины канавки к ее ширине при более высокой скорости сканирования и повышенной долговечности зонда, чем другие материалы.<sup>424</sup>

Впечатляющие эксперименты по перемещению и осаждению отдельных атомов на поверхности с помощью кончика СТМ<sup>425, 426</sup> и возможности модифицировать таким образомnanoструктуры на атомном уровне<sup>415</sup> побудили авторов работы<sup>427</sup> предпринять попытку устранить главный недостаток существующих СТМ — оперирование лишь с одним атомом. Они теоретически обосновали возможность создания «молекулярного насоса», способного «перекачивать» атомы и молекулы. Идеальным материалом для создания такого «насоса» служат раскрытые НТ с расположенными внутри них атомами, которые могут перемещаться при облучении импульсными лазерами.

Предполагается, что к 2004 г. новые методы литографии позволяют делать ИС с плотностью элементов в 8 раз выше и быстродействием в 16 раз больше, чем у ИС, полученных средствами оптической литографии.

## д. Усилители и генераторы для сотовой связи

Способность НТ излучать электроны при относительно небольшом приложенном напряжении (что требует малых затрат энергии при сохранении высокой плотности тока) позволила исследователям из университета Северной Каролины (США) создать генератор микроволн на основе НТ.<sup>428</sup> Это свойство НТ может найти применение в устройствах беспроводочной связи. Обычно мобильные телефоны генерируют слабый сигнал, который усиливается на сетевой станции. Благодаря уникальным свойствам НТ можно делать станции меньше по размеру и с большим временем службы. Пока создан только прототип такой станции.

Для создания телефонов можно использовать свойство НТ менять электрические характеристики под воздействием механических напряжений.<sup>428</sup>

## е. Прочее

Весьма обнадеживающие результаты по применению НТ для создания электронно-спиновых устройств получены в работе<sup>429</sup>. При инъектировании электронов с поляризованными спинами в многослойные НТ наблюдали когерентный транспорт спинов электронов.

Необычно высокая теплопроводность НТ (ее величина приближается к рекордным значениям, а по некоторым данным является рекордной)<sup>430–433</sup> позволяет рассчитывать на их применение в качестве тепловых стоков в ИС и электромоторах (<http://composite.about.com/industry/composite/library/PR/2000/blupenn1.htm>). В работе<sup>430</sup> с помощью модельных расчетов показано, что тепловые колебания (фононы) направлены исключительно вдоль оси НТ, а связи между отдельными НТ в сростках весьма слабы.

Обсуждены возможности создания молекулярного цифрового компьютера на основе НТ и новая химическая техно-

логия для производства ИС (<http://marble.he.net/~foresite/Conferences/MNT7/Abstracts/Ellenbogen2/index.html>).

Для уменьшения размеров электрических контактов в будущих сверхминиатюрных интегральных схемах и электромеханических наносистемах рассматривается возможность замены проводов и штырей на НТ, расположенные на чипе и вне его. Предполагается, что связь внешних НТ с НТ на чипах будет осуществляться с помощью электронных пучков, возникающих при полевой эмиссии ([http://www.ornl.gov/ORNLReview/rev32\\_3/brave.htm](http://www.ornl.gov/ORNLReview/rev32_3/brave.htm)).

Эффективно применение электродов из НТ в газоразрядных трубках устройств, использующихся для защиты телекоммуникационных систем от ударов молнии и от перенапряжений при коротких замыканиях. Во всяком случае, характеристики первых газоразрядных трубок на основе НТ оказались лучше, чем промышленных (<http://www.eps.org/aps/meet/MAR00/baps/abs/S4890/html>; доклад M10.003).

### 3. Области применения нанотрубок в энергетике

#### a. Литиевые химические источники тока

Важным направлением развития «малой» энергетики является создание источников тока с высокой удельной (на единицу массы и единицу объема) энергоемкостью. Наибольшее применение здесь находят литиевые источники тока, в которых литий интеркалирован в графит или другие углеродные материалы (см., например,<sup>434</sup>). Почти сразу после открытия фуллеренов они стали объектом исследований в этом направлении. Такая же судьба постигла и НТ. Если емкость графита ограничена одним атомом лития на шесть атомов углерода, то емкость сростков НТ должна быть выше этой величины, поскольку литий можно вводить между НТ в сростках и внутрь самих НТ. Расчеты *ab initio* показали, что содержание лития в сростках однослойных НТ может быть существенно выше, чем в графите, и достигать величины, отвечающей составу  $\text{LiC}_2$ .<sup>435</sup>

Поведение лития при интеркалировании принципиально не отличается от поведения других щелочных металлов. При внедрении лития происходит перенос заряда и не наблюдается структурных деформаций. Наибольший интерес для создания перезаряжаемых батарей представляют, по-видимому, однослойные НТ, которые, как и сростки НТ, сохраняют первоначальную структуру после деинтеркалирования.<sup>174</sup>

Помимо интекалирования в парах металлов, для введения лития в сростки однослойных НТ использовали электрохимический процесс.<sup>178, 436</sup> При этом предельное насыщение соответствовало составу  $\text{Li}_{1.7}\text{C}_6$ , что гораздо выше идеального для графита и найденного для многослойных НТ ( $\text{LiC}_6$ ).<sup>437–439</sup> Необратимая удельная емкость достигала 952  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , обратимая — 447  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , но в циклах разрядки–зарядки снижалась до 237  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  после пятого цикла и ниже. Для сравнения следует сказать, что обратимая емкость литиевых батарей с графитовыми электродами — 280–330  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  (см.<sup>434</sup>).

Рабочим электродом при электрохимическом интеркалировании лития в сростки однослойных НТ обычно служит прессованный мат из НТ на платиновой пластинке, электролитом — 1 М раствор  $\text{LiAsF}_6$  в этиленкарбонате и диэтилкарбонате (1 : 1).

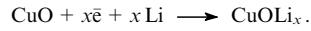
Термическая обработка НТ улучшает текстуру, уменьшает разницу в перенапряжении при окислении и восстановлении, но одновременно снижает емкость.

Высокие степени насыщения (до  $\text{Li}_{2.7}\text{C}_6$ ) были достигнуты при предварительном ударном измельчении очищенных однослойных НТ и электрохимическом интеркалировании в 1 М растворе  $\text{LiClO}_4$  в смеси равных объемов этиленкарбоната и диметилкарбоната.<sup>161</sup> Механическая обработка в

течение определенного времени приводила к разупорядочению сростков НТ и увеличению среднего межтрубного расстояния. Однако механизм столь сильного увеличения емкости НТ по литию точно не установлен. Как считают авторы работы<sup>161</sup>, скорее всего действительно происходит внедрение атомов металла не только в межтрубное пространство, но и во внутренние полости НТ.

Повышенное давление, можно увеличить степень насыщения продукта металлом.<sup>440</sup> Интеркалированием лития в НТ при высоком давлении был получен материал с атомным отношением  $\text{Li:C} = 2$ . При этом трубчатая структура НТ сохранялась, а расстояние вдоль оси с увеличивалось до 0.411 нм.<sup>441</sup>

Иной путь предложен авторами работы<sup>442</sup>, которые покрывали НТ медью, окисляли при 160°C в течение 12 ч на воздухе и электрохимически внедряли литий. Полученные углеродные НТ могут обратимо хранить такое количество лития (на 1 г углерода), которое отвечает емкости 700  $\text{mA} \cdot \text{ч}$ , в то время как у композитных материалов соответствующая емкость равна 268  $\text{mA} \cdot \text{ч}$  (на 1 г  $\text{CuO}$ ). Для введения лития в  $\text{CuO}$  требуется напряжение 1.7–1.0 В, а для выведения — 2.3–2.5 В (относительно литиевого электрода). Реакции протекают по уравнению

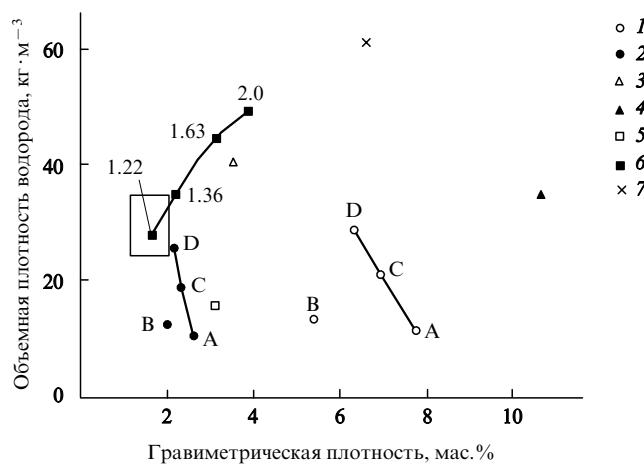


Сравнительно новая идея повышения емкости литиевых источников тока — применение в качестве анодов мембран с вертикально расположенными НТ (НТ получали матричным синтезом с последующим удалением матрицы, как показано на рис. 2). В работе<sup>374</sup> использовали матрицу из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной 60 мкм с отверстиями диаметром 200 нм, внутри которых при оролизом осаждали НТ. Эти НТ связывались за счет тонкого слоя осадка, образующегося на внешней поверхности матрицы. После нескольких стадий обработки и растворения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -матрицы получали чисто углеродную мембрану. Последняя состояла из НТ сравнительно большого диаметра, повторяющих строение матрицы. Во внутренние полости этой мембранны из раствора вводили катализатор (железо) и вновь проводили пиролиз, получая внутри больших НТ тонкие НТ, скрученные в спираль, после чего электрохимическим путем вводили литий. Оказалось, что развитая поверхность мембранны позволяет увеличить емкость по литию примерно вдвое по сравнению с мембраной без внутренних НТ.

Применение НТ в литиевых источниках тока перспективно. Уже созданы Li-аноды на основе однослойных и многослойных НТ с разрядной емкостью соответственно 640 и 385  $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ , что гораздо выше, чем в ранее полученных промышленных образцах.

#### 6. Аккумуляторы водорода

Разработка легких и надежных систем для хранения  $\text{H}_2$  необходима для широкого использования (в частности, на автомобильном транспорте) топливных элементов  $\text{H}_2$ –воздух, обладающих высоким энергетическим КПД. Подсчитано, что для обеспечения 500-километрового пробега автомобиля с перезаряжаемым водородным «баком» необходимо 3.1 кг  $\text{H}_2$ , для этого потребуется достигнуть емкости «бака» в 62  $\text{kg} \cdot \text{м}^{-3}$  и концентрации  $\text{H}_2$  в насыщенном материале не менее 6.5% (именно эти значения считают приемлемыми в Департаменте энергетики США). Водородное топливо имеет преимущества перед углеводородным в экологическом отношении, поскольку продуктом горения являются только пары воды. Долгое время надежды на создание емких и безопасных систем хранения  $\text{H}_2$  связывали с металлами и сплавами, образующими гидриды,<sup>443</sup> однако в последнее время появились работы по использованию для



**Рис. 15.** Характеристика различных материалов как аккумуляторов водорода.<sup>444</sup>

1 —  $\text{H}_2$  в цилиндрах из композита С-полимер при различных давлениях, 2 —  $\text{H}_2$  в цилиндрах из композита фиберглас—Al при различных давлениях, 3 —  $\text{H}_2$ , получаемый при взаимодействии Fe и  $\text{H}_2\text{O}$ , 4 — скжиженный  $\text{H}_2$ , 5 —  $\text{H}_2$  на активированном угле, 6 —  $\text{H}_2$  в однослойных НТ (числа — диаметр НТ, нм), 7 — поставленная цель. Прямоугольником выделена область гидридов металлов. Давление, МПА: А — 20, В — 24.8, С — 40, Д — 60.

этих целей волокнистых и трубчатых форм углерода и однослойных НТ.<sup>444–449</sup>

Первые экспериментальные данные по сорбции водорода на НТ появились в 1997 г.<sup>444</sup> Изучая на аппарате Сиверса температурно-программируемую десорбцию  $\text{H}_2$  с материала, содержащего всего 0.1% однослойных НТ диаметром 1.2 нм и полученного дуговым методом с Со-катализатором, авторы пришли к выводу, что при  $-140^\circ\text{C}$  и 40 кПа нанотрубки сорбируют водород в количестве 5–10 мас.% или 20  $\text{kг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Поскольку измерения были проведены с неочищенным материалом, пришлось делать довольно далекую экстраполяцию на НТ чистотой 99%, поэтому полученные результаты трудно признать точными. Было отмечено, что к материалу с необходимыми характеристиками приближаются НТ диаметром 2.0 нм, которые обеспечивают объемную плотность до 50  $\text{kг}\cdot\text{м}^{-3}$  (рис. 15).

Другой группой экспериментаторов<sup>450</sup> при использовании чистых однослойных НТ было найдено, что при 80 К и давлении 12 МПа нанотрубки насыщаются до содержания водорода 8.25 мас.%. Однослойные НТ получали лазерно-термическим методом с катализаторами. Диаметр отдельных НТ составлял 1.3 нм, диаметр сростков — 6–12 нм, удельная поверхность материала — 285  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . При давлении более 4 МПа происходит изменение характера адсорбции, она начинает протекать не только на внешней поверхности сростков, но и на поверхности отдельных НТ (удельная поверхность НТ равна по расчетам 1600  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ). Из полученных данных следует, что когезионная энергия однослойных НТ в сростках равна 4.5 мэВ на 1 атом углерода. Поведение материала, обработанного ультразвуком, отличается от поведения необработанного материала.

Авторы работы<sup>451</sup>, сумевшие получить НТ с удельной поверхностью 790  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ , полагают, что их емкость будет еще выше.

Для синтеза однослойных НТ относительно большого диаметра (1.85 нм) использован дуговой метод. Процесс вели в аппарате с врачающимся цилиндрическим анодом диаметром 400 мм, в котором были высверлены радиальные отверстия, заполненные графитовым порошком и катализа-

тором.<sup>448</sup> Для снижения стоимости НТ синтез вели в смеси  $\text{H}_2$  с Ar (а не в He) с применением добавок S-содержащих веществ. Получали граммовые количества НТ в час.

Специально обработанные НТ диаметром 1.85 нм могут хранить при комнатной температуре и давлении 10 МПа до 4.2%  $\text{H}_2$  от своей массы (атомное отношение  $\text{H}:\text{C} = 0.52$ ), причем ~80%  $\text{H}_2$  может быть выделено при обычном давлении и комнатной температуре, а остальное — при нагревании.<sup>449</sup> Образцы предварительно отжигали при 773 К в течение 2 ч, что способствовало повышению емкости. Емкость оставалась практически неизменной после четырех циклов зарядки–разрядки. Использованный материал содержал только 50–60% НТ, так что очистка должна привести к заметному повышению емкости.

Определенную сенсацию вызвало сообщение<sup>447</sup>, что легированные литием многослойные НТ могут поглотить за 2 ч при  $380^\circ\text{C}$  до 20%  $\text{H}_2$  от своей массы, а легированные калием — до 14% при комнатной температуре. Подсчитано, что 20%-ное насыщение соответствует 3 атомам водорода на 1 атом углерода, а топливо, необходимое для 500-километрового пробега автомобиля, может храниться в «баке» с НТ объемом 18 л ([http://www.nus.edu.sg/INTRO/newsletters/issue\\_20/CurrRes.htm](http://www.nus.edu.sg/INTRO/newsletters/issue_20/CurrRes.htm)). Результаты работы<sup>447</sup> вызвали определенное сомнение в их достоверности.<sup>452</sup> И действительно, когда позже их попытались воспроизвести, используя НТ, полученные теми же методами, выяснилось, что такое большое увеличение массы связано с наличием в  $\text{H}_2$  влаги.<sup>453</sup> Щелочные металлы увеличивают сорбционную емкость НТ, но далеко не в такой степени, как показано в работе<sup>447</sup>.

Большой интерес вызвала работа<sup>446</sup>. Ее авторам удалось насытить графитовые волокна до содержания  $\text{H}_2$ , соответствующего 67%-ному увеличению начальной массы. Это равнозначно отношению  $\text{H}:\text{C} = 24$ . Однако и этим результатам первоначально мало кто из авторитетных специалистов поверил, поскольку ее авторы не раскрывали детали своих экспериментов. Определенные объяснения необычного поведения волокон даны в статье<sup>454</sup>. Оно связано со структурой волокон, имеющих удельную поверхность 1000  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ , удельный объем микро- и макропор соответственно 0.36 и 0.41  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ . Но ситуация пока остается не до конца ясной.

Положение НТ в ряду других аккумуляторов  $\text{H}_2$  и состояние исследований в этой области характеризует табл. 3.

Хранению водорода с помощью НТ посвящены обзоры<sup>457, 458</sup>.

Электрохимическое насыщение водородом сильно загрязненных многослойных (диаметр 2–15 нм) и однослойных НТ (диаметр 0.7–1.2 нм) изучено авторами работы<sup>459</sup>. Относительно надежные результаты были получены только для однослойных НТ: их емкость была довольно высокой (110  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , или 0.39%), а процесс обратимым.

Электроды, содержащие раскрытие однослойные НТ, обеспечивали обратимую электрохимическую зарядку водородом до 2.9 мас.%, что отвечает емкости до 800  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  (см.<sup>460</sup>). При изменении тока зарядки от 10 до 100  $\text{mA}$  емкость менялась всего на 50  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , что отличает НТ от гидридов металлов, проявляющих сильную зависимость емкости от тока зарядки. Максимальная емкость достигалась после 20 циклов зарядки–разрядки и сохранялась постоянной на протяжении почти 50 циклов.

Адсорбции  $\text{H}_2$  посвящено значительное число расчетных работ, большая часть которых перечислена в статье<sup>454</sup>. Предположение о возможности заполнения НТ молекулами газов за счет капиллярных сил впервые было высказано в работе<sup>461</sup>.

Модельные расчеты адсорбции  $\text{H}_2$  (см.<sup>199</sup>) дали результаты, которые довольно сильно отличаются от экспериментальных. Отмечено, что квантовые эффекты при температурах выше 50 К и низких степенях покрытия поверхности НТ

**Таблица 3.** Свойства аккумуляторов водорода.

Материал	Максимальная емкость мас.%	<i>T</i> , К	<i>P</i> , МПа	Ссылки
<b>Однослойные НТ</b>				
неочищенные	5–10	133	0.040	444
высокочистые	8.25	80	7.18	450
частично очищенные (50% НТ)	4.2	300	10–12	449
<b>Нановолокна</b>				
трубчатые	11.25	298	11.35	446
со структурой «рыбьей кости» (набор конусов)	67.55	298	11.35	446
пластинчатые волокна (набор дисков)	53.68	298	11.35	446
без указания структуры	0.4	298–773	0.101	447
Графит	4.52	298	11.35	446
Li–НТ	20.0	473–673	0.101	447
Li–графит	14.0	473–673	0.101	447
K–НТ	14.0	< 313	0.101	447
K–графит	5.0	< 313	0.101	447
FeTi–Н	< 2.0	> 263	2.5	455
NiMg–Н	< 4.0	> 523	2.5	456
Насыщенный при низкой температуре сорбент	~ 5	~ 77	2.0	456
Октановый бензин <sup>a</sup>	17.3	> 233	0.1	456

<sup>a</sup> Приведен для сравнения.

водородом проявляются незначительно. Теоретически найденные значения емкости оказались меньше результатов гравиметрических измерений.<sup>462–464</sup>

Авторы работы<sup>465</sup> рассчитали поведение однослойных НТ диаметром 0.7–1.96 нм при их квадратном расположении в сростках с межтрубным расстоянием 0.334 нм. В случае НТ диаметром 1.174 нм было рассмотрено влияние изменения межтрубного расстояния на емкость НТ и показано, что наибольшая емкость по  $H_2$  при комнатной температуре ( $10.7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) достигается при межтрубном расстоянии 0.7 нм. Неясно, правда, каким путем можно реально изменять межтрубное расстояние в сростках.

Возможность электрохимического насыщения однослойных НТ подтверждена в работах<sup>466, 467</sup>, в которых проведено теоретическое исследование процесса. Показано, что существует несколько центров адсорбции, причем по данным спектроскопии КР во внутреннем канале НТ находятся молекулы  $H_2$ . Согласно расчетам с использованием молекулярно-динамического моделирования, максимальная емкость по  $H_2$  у НТ(10,10) составляет 14.3 мас.% ( $160 \text{ кг} \cdot H_2 \cdot m^{-3}$ ); она линейно возрастает с увеличением диаметра НТ. Многослойные НТ поглощают меньшее количество водорода, который адсорбируется на внешней поверхности НТ, поэтому емкость таких НТ не зависит от диаметра.

Экспериментальные данные стимулировали проведение расчетных работ и другого плана. Так, сделано заключение, что при 77 К необходимая емкость «бака» в  $62 \text{ кг} \cdot m^{-3}$  ( $3.1 \text{ кг} \cdot H_2$ ) достигается в случае однослойных НТ диаметром 0.6 нм при межтрубном расстоянии  $> 1.0$  нм. Наличие на НТ электрического заряда должно увеличивать емкость по  $H_2$  на 10–20% при 298 К и на 15–30% при 77 К.<sup>468</sup>

Попытку преодолеть противоречия между расчетными и экспериментальными данными предприняли авторы статьи<sup>469</sup>. Они отметили, что все выполненные до них расчеты относились к кристаллической решетке однослойных НТ, бесконечной в трех измерениях, в то время как по всем

данным электронной микроскопии сростки однослойных НТ образуют плотноупакованную треугольную решетку типа «пчелиных сот» и имеют ограниченный диаметр и длину. Они указали также на неадекватность подхода, связывающего усиленную адсорбцию с произвольно измененной симметрией или с увеличенным межтрубным пространством.

### в. Электролитические конденсаторы

Тонкие пленки НТ, нанесенные на металлические поверхности, представляют практический интерес для изготовления суперконденсаторов, обладающих высокой емкостью и способностью выдерживать большое число циклов зарядки–разрядки. Известно, что емкость конденсаторов с двойным электрическим слоем линейно растет с увеличением поверхности, которая у НТ довольно развита (более  $300 \text{ м}^2 \cdot g^{-1}$ ).<sup>470</sup> Кроме того, важно низкое сопротивление материала электрода и сопротивление электролита в пористой структуре электрода. Из угля или графита невозможно изготовить электроды в виде высокопористых «матов» (что необходимо для оптимальной структуры пор), однако их легко удается изготовить из НТ. Удельная емкость НТ, полученных каталитическим пиролизом и имеющих размер  $\sim 8.0$  нм, в 38%-ной  $H_2SO_4$  достигает при частоте 1 и 100 Гц соответственно 102 и  $49 \Phi \cdot g^{-1}$ . Плотность энергии одиночной ячейки составляет более 8000  $\text{Вт} \cdot \text{кг}^{-1}$  (см.<sup>471</sup>).

Циклические вольт-амперометрические измерения<sup>472</sup> показали, что при напряжении 0.5 В (относительно серебряного электрода сравнения) эффективная емкость равна  $283 \Phi \cdot g^{-1}$ , т.е. в 2 раза превышает максимальную величину для угольных электродов в неводных средах ( $120 \Phi \cdot g^{-1}$ ). Материал сохранял стабильность при непрерывном циклическом изменении потенциала в течение 30 мин при  $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Созданы конденсаторы с электродами блочного типа из НТ и удельной емкостью  $90 \Phi \cdot g^{-1}$  (см.<sup>473</sup>).

Конденсаторы на основе НТ можно использовать для питания лазеров, наручных часов, ламп-вспышек, в устройствах запуска электродвигателей и др. Предполагается, что они найдут применение и в военном деле, например, при создании летающих разведывательных средств размером с птицу или насекомое.<sup>470</sup>

## 4. Области применения в аналитической технике

### а. Сенсоры

Как было установлено в работе<sup>212</sup>, однослойные НТ весьма чувствительны к газовой атмосфере и способны изменять электрическое сопротивление и величину термо-Э.Д.С. при адсорбции  $N_2$  или  $He$ . Это и послужило основой для разработки «электронного носа» — химического сенсора газов.

В частности, описаны химические сенсоры на основе однослойных НТ, чувствительные к таким газам, как  $NO_2$  или  $NH_3$ , и показано, что они отличаются от обычных чрезвычайно коротким временем отклика.<sup>474</sup> Их чувствительность на 3 порядка выше, чем у обычных твердотельных датчиков. Наличие всего лишь  $0.02\%$   $NO_2$  увеличивает электропроводность на 3 порядка уже через 10 с, а введение 1%  $NH_3$  уменьшает ее на 2 порядка за 2 мин. Для приведения в исходное состояние требуется нагревание, так как при комнатной температуре релаксация протекает медленно. Чувствительные элементы миниатюрны, их размеры не превышают нескольких микрометров, они просто устроены (НТ между двумя проводниками), дешевы, работают при комнатной температуре. Ведется разработка датчика концентрации  $CO_2$  (<http://www.newscientist.com/ns/19991225/newsstory13.html>). Неясно, правда, как обеспечить селективность по отношению к тому или иному газу в сложных смесях.

В дальнейшем предполагается использовать НТ для создания миниатюрных сенсоров отравляющих газов или биологического оружия, чтобы снабдить ими каждого солдата (<http://www.post-gazette.com/healthscience/1999101nanotubes1.asp>).

Смещение линий в спектре КР при погружении однослойных НТ в различные жидкости можно использовать при создании сенсоров для анализа жидкостей. Величина сдвига зависит от поверхностного натяжения жидкости и может применяться для определения состава.<sup>249, 475</sup>

В статье<sup>476</sup> описана конструкция и характеристики электродов из одиночных многослойных НТ. Нанотрубки диаметром 80–120 нм и длиной 15–50 мкм присоединяли к платиновому кончику с помощью электропроводящей эпоксидной смолы и изолировали боковые поверхности полифенолом. Авторами получены вольт-амперные кривые при различной глубине погружения электрода в растворы электролитов.

Возможность использования НТ в качестве электродного материала показана в работе<sup>477</sup>. Редокс-белки иммобилизовали на поверхности и внутри НТ и исследовали вольт-амперные кривые, которые хорошо воспроизводились. Осуществлена иммобилизация ДНК, обработанной I<sub>2</sub> и [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, и белков.<sup>478</sup>

Присоединение металлопорфиринов (включая энзимы) к НТ позволяет получать биосенсоры для исследования различных биологических молекул и объектов. Предполагается, в частности, использовать НТ в качестве микроЭлектродов для определения содержания глюкозы и холестерина. При этом совершенно изменится методика анализа крови: по одной капле можно будет за очень короткое время определить множество показателей. Первым шагом на пути к созданию новых биосенсоров можно считать результаты работы<sup>479</sup>, авторам которой удалось получить упорядоченные спиральные оболочки из молекул белков на поверхности НТ.

## 6. Зонды микроскопов

Обычно зонды для СТМ делают из вольфрама или платины, а кантлеверы для АСМ с кончиком, имеющим закругление радиусом в десятки-сотни ангстрем, — из кремния или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Использование НТ в качестве зонда впервые было описано в работе<sup>421</sup>, авторы которой присоединили однослойную НТ к пирамидальному кремниевому кантлеверу и показали работоспособность конструкции. Использование химически инертных, электропроводных, гидрофобных, тонких и гибких НТ упрощает исследования, позволяет проникать в узкие углубления, повышает разрешающую способность, дает возможность работать с деликатными биологическими объектами, не повреждая их.

Существует подробная инструкция по присоединению НТ к зондам продажных СТМ (<http://cnst.rice.edu/mount.html>).

Описано также выращивание НТ непосредственно на зондах промышленных СТМ путем пиролиза углеводородов.<sup>480–483</sup> Считается, что этот способ гораздо проще присоединения НТ, полученных обычным путем. Еще один способ — присоединение НТ в электрическом поле.<sup>484–486</sup> Однако наиболее простым и приближенным к условиям массового производства можно считать комбинированный способ,<sup>487</sup> предусматривающий химическое осаждение НТ из газовой фазы на специальном картридже путем каталитического пиролиза<sup>384</sup> и последующий перенос НТ с картриджа на кончик зонда микроскопа в электрическом поле.

Свойства НТ с «шапочками» как материалов для зондов туннельных микроскопов описаны в работе<sup>488</sup>. Радиус кривизны кончика зонда из однослойных НТ равен 3–6 нм, а в

ряде случаев даже 0.2–0.5 нм, что в несколько раз меньше, чем у обычных зондов.<sup>489</sup>

С помощью АСМ, снабженного зондом из НТ, удалось получить изображение индивидуальных НТ, расположенных на поверхность слюды,<sup>490</sup> а с помощью СТМ изучены НТ, заполненные хромом.<sup>491</sup>

Вон с соавт.<sup>89, 90, 92, 492</sup> изготовил НТ с кончиком, содержащим карбоксильные группы, окислением на воздухе при 700°C (выжигалось 98% материала). Таким путем был создан первый химически чувствительный зондовый микроскоп, способный анализировать вещества на молекулярном и атомном уровнях. В то же время были получены зонды с аминными группами (за счет образования связей CO<sub>2</sub><sup>-</sup>-групп в нем с одной из аминогрупп этилендиамина), с углеводородными группами (за счет образования амидных связей с бензиламином) и с биологически активными группами (амидные связи с производными биотина). Первый зонд (с карбоксильными группами) имел кислотные, второй — основные, третий — гидрофобные свойства, а четвертый был чувствителен к стрептавидину. В принципе к CO<sub>2</sub><sup>-</sup>-группам можно присоединять широкий набор функциональных групп, получая зонды для различных применений.

«Конструкции» Вона имеют преимущества перед раннее полученными зондами, так как при функционализации зондов из Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или SiO<sub>2</sub> функциональные группы присоединялись не только к кончику, но и к боковым поверхностям, что приводило к повреждению изучаемых объектов. В случае НТ повреждения не наблюдались: функциональные группы присоединялись только к «шапочке». Кроме того, зонды из НТ имеют малый эффективный радиус и обеспечивают более высокое разрешение. Наконец, НТ(10,10) диаметром 1.4 нм содержат на открытом кончике всего 20 атомов и даже при статистическом распределении НТ с различным числом карбоксильных групп на кончике нетрудно выбрать условия для создания зонда с одиночной функциональной группой известного строения и ориентации.

Кончики с определенными функциональными группами можно использовать для селективного удаления атомов с поверхности.

Первые наблюдения молекул ДНК с использованием зондовых микроскопов провели авторы работы<sup>489</sup>. Микроскоп с зондом из НТ позволяет ускорить анализ больших молекул ДНК.<sup>493</sup>

С помощью АСМ с зондом из НТ удалось установить структуру белковых комплексов.<sup>494</sup> Такой же микроскоп был использован для манипулирования молекулами ДНК. При определенном напряжении эти молекулы адсорбируются на НТ и размещаются на поверхности в заданном порядке (<http://www.eps.org/aps/meet/MAR00/baps/abs/S4890/html>; доклад M10.010). Изображение правозакрученной спиральной ДНК с хорошим разрешением получено в работе<sup>495</sup>.

Кантлеверы, модифицированные НТ, позволяют повысить разрешающую способность электростатических силовых микроскопов.<sup>496</sup>

Усовершенствованные АСМ с зондами из НТ могут применяться для исследования жестких и мягких поверхностей в водных растворах. Применение таких микроскопов, как ожидается, позволит совершить прорыв в биологических исследованиях.<sup>497</sup>

Зонды из НТ можно использовать для «чтения» записей в устройствах памяти суперкомпьютеров. Вероятный кандидат — система, содержащая алмазную подложку с нанесенными на нее атомами H и F, а также зонд, содержащий на кончике молекулу пиридинина. Теоретическая емкость системы составляет 10<sup>15</sup> байт·см<sup>-3</sup> (<http://www.msu.edu/~hungerf9/nanotube.html>).

## 5. Нанотрубки как основа катализаторов и сорбентов

Идея использовать НТ в качестве подложки для катализаторов была высказана почти сразу после открытия этой формы углерода.<sup>498, 499</sup> Применение НТ как подложек для катализаторов определяется химической устойчивостью НТ и их развитой поверхностью. Катализаторы могут быть получены при заполнении внутренней полости НТ или при их декорировании, в частности, в ходе синтеза самих НТ.

В кратком обзоре по применению фуллеренов и НТ в качестве подложек для катализаторов<sup>500</sup> указана лишь одна работа, связанная с однослойными НТ. Полученный дуговым методом в присутствии кобальта и платины материал после длительного выдерживания в водороде при 673 К проявил высокую селективность при жидкофазной гидрогенизации коричного альдегида.<sup>501</sup>

Подобные исследования были выполнены и с многослойными НТ. Катализатор на основе с рутения, нанесенного на полученные дуговым методом многослойные НТ с удельной поверхностью  $27 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , позволил повысить выход гидрокоричного спирта при гидрировании коричного альдегида до 80%. При этом селективность восстановления возросла с обычных 30–40% до 92%.<sup>502</sup> Катализатор из родия, нанесенного на НТ, оказался эффективным в реакции термического разложения NO.<sup>503</sup> На самих НТ полное разложение достигается лишь при 600°C, на НТ, содержащих 1 мас.% родия, — при 450°C, а на катализаторе, предварительно обработанном H<sub>2</sub> (300°C или выше), — при 300°C. После 2-часового пребывания в среде NO при 500°C катализатор Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Rh (1%) содержит родий только в форме Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а катализатор НТ–Rh содержит Rh в форме металла. Частицы металла имеют средний размер 8 нм.

В работе<sup>133</sup> проведено сравнение эффективности различных носителей в реакции каталитического гидроформилирования пропена. Оказалось, что фосфиновый комплекс рутения, нанесенный на многослойные НТ, несмотря на относительно небольшую величину удельной поверхности этих носителей ( $155$  и  $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), небольшой объем пор ( $0.46$  и  $1.33 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и относительно скромный диаметр пор ( $3.2$ – $3.6$  и  $2.4$ – $3.2$  нм), не только активнее других, но и проявляет превосходную региоселективность к продукту — масляному альдегиду. Нанотрубки сравнивали с носителями, имеющими существенно большую удельную поверхность (до  $1210 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , угольное молекулярное сито TDX-601), больший объем пор (до  $1.66 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ , полимерный носитель GDX-102), больший ( $20$ – $100$  нм, GDX-102) или меньший диаметр пор ( $1.4$ – $2.0$  нм, активированный уголь).

Хорошие катализаторы получены при заполнении внутренних полостей углеродных мембранных, описанных выше (см. раздел по литиевым источникам тока)<sup>374</sup>, активными металлами. Нанесенная из раствора платина ускоряла электрокаталитическое восстановление O<sub>2</sub>, а смесь Pt–Ru — восстановление CH<sub>3</sub>OH, т.е. такие катализаторы перспективны для создания топливных элементов. Исследование электрокаталитического восстановления растворенного O<sub>2</sub> с использованием НТ показало, что обменная плотность тока в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2) в 5 раз выше, чем при использовании графита. Это позволяет рассчитывать на применение НТ в топливных батареях.<sup>504</sup>

При нанесении платины и рутения на электроды из НТ скорости электрохимических процессов оказываются выше, чем в случае стеклянных платинированных электродов.

Одна из недавно открытых разновидностей НТ — «нанорожки» (их свойства описаны в работе<sup>505</sup>) — оказалась прекрасным адсорбентом для жидкого этанола. «Нанорожки» поглощают в 3.5 раза больше кислорода, чем другие формы углерода с самой высокой удельной поверхностью.<sup>506</sup>

Более того, эти НТ катализируют процесс окисления этанола в ацетальдегид.

## 6. Применение нанотрубок в оптических устройствах

Молекулы с большой оптической нелинейностью третьего порядка, характеризующиеся значительной гиперполяризуемостью второго порядка, перспективны при создании фотонных устройств — оптических переключателей, систем обработки данных, защитных фильтров для глаз и сенсоров. Однако у большинства нелинейных оптических материалов третьего порядка гиперполяризуемость второго порядка меньше необходимой. Экзотическая электронная структура НТ позволяла надеяться на возможность их применения в устройствах нелинейной оптики.

Теоретическая модель применительно к однослойным НТ рассмотрена в работах<sup>507–511</sup>. Оптическая нелинейность третьего порядка в хиральных углеродных НТ обнаружена в статье<sup>512</sup>. Хиральные НТ как материал для нелинейной оптики могут конкурировать с проводящими полимерами. Большие нелинейные оптические эффекты свойственны НТ, имеющим конфигурацию зигзага, и НТ, легированным азотом или бором.<sup>513</sup>

Наличие гиперполяризуемости второго порядка у НТ предсказали также авторы исследований.<sup>514, 515</sup> В работе<sup>516</sup> показано, что на оптические свойства сильное влияние оказывают такие факторы, как симметрия НТ, наличие «шапочки» и число атомов углерода в НТ.

Теоретическое выражение для нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, связанное с генерацией третьей гармоники, для НТ получено в работе<sup>517</sup>. Отмечено, что резонансная оптическая восприимчивость у НТ на несколько порядков выше, чем у C<sub>60</sub> или C<sub>70</sub>.

Свойства однослойных НТ диаметром 1.3 нм и длиной ~160 нм в растворе ДМФА описаны в работе<sup>518</sup>. Ультрабыстрая гиперполяризуемость второго порядка оценена величиной  $2.1 \cdot 10^{-28}$  э.е.

В работе<sup>519</sup> для защиты от лазерного излучения использовали поглощающие ячейки с водной суспензией однослойных НТ. Эффект оптического ограничения наблюдали при длинах волн 1064 и 532 нм, причем оптическая прозрачность при повышении интенсивности излучения на 3 порядка может снизиться в 100 раз.

Уникальные свойства однослойных НТ ставят их на первое место среди всех материалов, использующихся в качестве нелинейных оптических затворов, хотя механизм явления до конца не понят. Изучение оптического ограничения суспензий однослойных НТ в воде, этаноле и этиленгликоле показало, что эффект в различных жидкостях может сильно отличаться.<sup>520</sup>

Сильные нелинейные оптические свойства обнаружены и у многослойных НТ,<sup>258, 521, 522</sup> которые сравнимы со свойствами суспензий сажи и C<sub>60</sub>, причем НТ объединяют достоинства сажи, и C<sub>60</sub>. Как и частицы сажи, НТ сравнительно велики по размеру. Подобно фуллеренам, НТ можно легко модифицировать, придавая им нужные оптические свойства, например путем заполнения.

Экспериментальное измерение оптической нелинейности третьего порядка многослойных НТ проведено в работе<sup>523</sup>. Однако, как отмечалось позже, из-за нечеткости постановки исследований авторы наблюдали необычайно высокий и нестабильный нелинейно-оптический отклик.

Плохая растворимость НТ вызвала необходимость создания композитов с полимерной матрицей, которые могут применяться для защиты от лазерного излучения. Необычное поведение растворов НТ, солубилизованных полифенилацетиленом, при лазерном облучении отмечено в работе<sup>112</sup>: повышение интенсивности излучения приводило

к снижению прозрачности раствора. Добавки НТ предотвращают оптическое повреждение полимера даже при таких высоких флюенсах, как  $10 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Нелинейные оптические свойства проявляют растворимые комплексы многослойных НТ с полиакриловой кислотой и ПАВ.<sup>121</sup>

Дисперсии НТ в этаноле могут служить для упорядочения расположения НТ под действием электрического тока; они проявляют анизотропные свойства и способны изменять направление поляризации падающего лазерного луча.<sup>524</sup> Выводы этой работы нуждаются в подтверждении, поскольку были сделаны на основе измерений, полученных при работе с недостаточно чистым материалом.

Композиты, содержащие НТ, могут применяться в фотогальванических (фотовольтатических) устройствах и в светофиодах.<sup>113, 114, 246</sup> Еще в начале 1990-х годов была показана перспективность наполнения сопряженных полимеров фуллеренами. Затем разработки были перенесены на НТ. Так, предпринимались попытки получить светодиоды со слоем НТ, уложенным с помощью микрофильтрации. Однако лучшим оказался прием, состоящий в получении пленки НТ центрифугированием, и нанесении на нее пленки поли(*n*-фениленвинилена).<sup>246</sup> Многослойные НТ, введенные на поверхность пленок из полимера, несколько снижают фотолюминесценцию. Использование НТ в преобразователях в качестве электрода, собирающего дырки, вдвое эффективнее использования оксидов индия и олова: квантовый выход при 2.9–3.2 эВ составил 1.8%.

Описанный композит (в виде тонкой пленки) может применяться в качестве эмиттирующего слоя светодиода, причем его свечение происходит при меньшей плотности тока, чем в случае исходного полимера.<sup>113</sup>

## 7. Молекулярная нанотехнология

Нанотехнология — область, в которой наиболее полно могут быть реализованы уникальные свойства НТ. Молекулярная нанотехнология — создание функциональных структур и устройств путем их сборки атом за атомом или молекулой за молекулой с помощью программируемых роботов (ассемблеров), способных к самовоспроизведению (саморепликации). По расчетам ассемблер, снабженный молекулярным компьютером и исполнительным механизмом, может иметь массу не более  $10^9 \text{ а.е.м.}$  (<http://www.public.iastate.edu/~bhein/FAQ.html>). Сборка происходит в соответствии с законами химии, но эти законы в условиях «позиционного» синтеза, когда атом или молекула доставляется в нужное место, действуют иначе, чем при проведении обычных химических реакций, а преодоление активационных барьеров может происходить за счет вводимой механической энергии.

С изобретением СТМ и АСМ молекулярная нанотехнология перестала быть только научной концепцией. В последние годы спор идет лишь о том, в какие сроки удастся ее реализовать (<http://www.nanomedicine.Com/2.1.html>, ..., <http://2.2.html>, ..., <http://2.3.html>, ..., <http://2.4.html>).

В 1998 г. компанией Zivex LLC (США) была продемонстрирована возможность манипулирования НТ в трех направлениях внутри сканирующего электронного микроскопа с разрешением, приближающимся к разрешению сканирующих зондовых микроскопов, и почти непосредственным видеоконтролем. Создание такого манипулятора и его усовершенствование (одновременное действие нескольких независимых манипуляторов в одном микроскопе) — важный шаг в развитии нанотехнологии.

С помощью зондового микроскопа можно манипулировать НТ и перемещать («проталкивать») молекулы по поверхности. С помощью «наноплottера» — своего рода графопостроителя — можно рисовать дорожки шириной

линий до 30 нм. Однако диапазон действия таких устройств довольно ограничен.

Новые возможности в манипулировании нанообъектами и изучении их свойств открывает создание сканирующего зондового микроскопа с «нанопинцетом» — двумя золотыми листочками, разделенными прослойкой из стекла и снабженными кончиками из НТ диаметром 100 нм.<sup>525</sup> С помощью электрического поля можно смыкать и размыкать НТ, захватывать и перемещать субмикронные кластеры и нанопроволоки. При уменьшении диаметра НТ такой «нанопинцет» позволит манипулировать частицами размером всего в 2 нм, т.е. отдельными молекулами, а также структурами внутри биологических клеток, и таким образом модифицировать их.

Первоначально наибольший интерес специалистов в области нанотехнологии вызвали различные органические вещества, в особенности некоторые продукты биосинтеза. Предполагается, что первым практическим результатом развития нанотехнологии может стать создание молекулярного компьютера ([<http://www.resonance-pub.com/e-print%201.html>]). Сейчас более определенные надежды нанотехнологии связаны с фуллеренами и особенно с НТ. В частности, учитывая жесткие требования к химической и термической устойчивости структурных элементов молекулярных машин космического назначения, обоснованным представляется использование НТ для создания таких элементов.

Снижение стоимости космических полетов специалисты Исследовательского центра NASA (Эймс, США) также видят в использовании нанотехнологии на основе НТ.<sup>526–529</sup>

Одним из главных направлений разработок стало создание подшипников, пружин и зубчатых передач — важных составных частей будущих наномеханических систем.

Еще в 1992 г. было установлено, что бензол реагирует с C<sub>60</sub> по реакции 2,4-циклоприсоединения. Расчеты, выполненные в 1997 г., доказали вероятность протекания таких реакций на внешних стенках НТ. Видимо, поэтому одна из первых работ по созданию наномеханических устройств на основе НТ была посвящена молекулярно-динамическому моделированию зубчатой передачи из НТ с зубьями из бензольных групп (см. работу<sup>530</sup>, а также [[http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS\\_EC1/simulation/](http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/)]). Расчеты выполнены для систем, содержащих до 2000 атомов. Передачу углового момента осуществляли две НТ(14,0) диаметром 1.1 нм (рис. 16). Передача могла работать в вакууме при комнатной температуре с частотой до 100 ГГц. Позднее были рассчитаны системы с сотнями тысяч атомов.

Специалисты рассчитали и другие типы молекулярных зубчатых передач ([http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS\\_EC1/simulation/paper.html](http://www.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/paper.html), MGMS\_EC1/index.html), изучили поведение устройств в

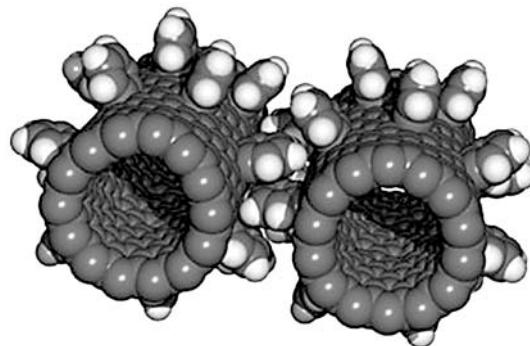


Рис. 16. Зубчатая передача из НТ с присоединенными молекулами C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

атмосфере гелия и неона. Исследована феноменологическая модель молекулярного мотора, приводимого в движение лазером. Мотор питает зубчатую передачу из НТ.<sup>531</sup>

На сайте Интернета ([http://science.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS\\_EC1/simulation/data/index.html](http://science.nas.nasa.gov/Groups/Nanotechnology/publications/MGMS_EC1/simulation/data/index.html)) можно посмотреть движущиеся модели разнообразных устройств такого типа.

Проведены расчеты передач, состоящих из внутренней и внешней НТ. Рассмотрена концепция фуллеренового мотора, состоящего из двух концентрических графитовых цилиндров (вал и муфта).

Авторы работы<sup>532</sup> рассчитали условия коаксиального размещения двух НТ различного диаметра (10 атомов углерода по окружности вала и 30 (или 34) атомов по окружности муфты).

Большой резонанс вызвали первые экспериментальные разработки. Специалистам из Калифорнийского университета (Беркли, США) и Лоуренсской лаборатории (Беркли, США) удалось удлинить многослойные НТ, телескопически вытягивая внутренние оболочки, и вновь укоротить, уменьшая прилагаемое усилие.<sup>533</sup> При 10–20-кратном повторении операций признаков износа или усталости «нанопружины» не наблюдалось. Автор популярного изложения этой работы прогнозирует переход от микроэлектромеханических систем, которые по размеру сопоставимы с толщиной человеческого волоса, к наноэлектромеханическим системам (НЭМС), которые настолько малы, что по диаметру волоска можно разместить 10000 подшипников для таких систем ([http://www.berkeley.edu/news/media/releases/2000/07/27\\_nano.html](http://www.berkeley.edu/news/media/releases/2000/07/27_nano.html)). Специалисты предполагают, что подобные системы будут созданы в ближайшие 2 года. Сначала их будут собирать вручную, а затем разработают способы массового производства.

Опираясь на свои исследования поведения многослойных НТ под нагрузкой, авторы работ<sup>534–536</sup> провели с помощью АСМ вытягивание внутренних слоев многослойных НТ и оценили силы, действующие в этой системе. Была предложена модель процесса, включающая сдвиговое взаимодействие, особый «капиллярный» эффект (взаимодействие двух твердых тел) и краевой эффект (влияние висячих связей погруженного во внешнюю оболочку кончика внутренней НТ).

Этапными в развитии нанотехнологии с использованием НТ стали работы по нанолитографии,<sup>423</sup> созданию «атомной авторучки»,<sup>427</sup> получению зондов с привитыми функциональными группами, а также расчетные работы по селективному удалению атомов водорода с поверхности алмаза.<sup>422</sup>

В ноябре 2000 г. в США состоялась 8-я Конференция по молекулярной нанотехнологии (конференция называна «предсказательной»), на которой было заслушано довольно большое число докладов по НТ. В частности, сообщалось о получении новых данных о характере проводимости в НТ типа кресла (<http://www.foresight.org/Conferences/MNTS8/Abstracts/White/index.html>); о возможности создания полностью углеродных электронных устройств (.../Fuhrer/index.html); о применении однослойных НТ различного химического состава (в том числе легированных металлами) для создания ИС (.../Darsey/index.html); о расчете устойчивости структурных элементов из композитов (кластеров) НТ и алмаза; о возможности создания гетеропереходов для логических наноустройств и элементов памяти, а также полевых эмиттеров с НТ, имеющими алмазные «шапочки» (.../Shenderova2/index.html); о результатах расчетов процессов разделения газов с помощью НТ и о влиянии на механические свойства НТ их заполнения газами и молекулами C<sub>60</sub> (.../Sinnott/index.html); о термодинамических свойствах моноатомных жидкостей в НТ и об устойчивости НТ в водных растворах (.../Walther/index.html); о результатах квантово-механических расчетов влияния кривизны по-

вухности на реакционную способность НТ и фуллеренов (.../Srivastava/index.html).

Недавно был опубликован краткий обзор «Углеродные нанотрубки. От макромолекул к нанотехнологии»,<sup>537</sup> однако он почти не содержит данных о применении НТ в нанотехнологии.

## IX. Заключение

Химия НТ, становится довольно обширным разделом общей химии, и уже начинает подразделяться на неорганическую, коллоидную, полимерную, физическую и аналитическую химию (последняя включает в себя и сенсорику — создание химических и биохимических сенсоров). Химия НТ тесно связана с физикой, материаловедением и квантовой химией. Некоторые разделы химии НТ переплетаются с электроникой и фотоникой.

Просматривается связь химии НТ с биохимией. Некоторые потенциальные области применения НТ в биологии отмечены в работе<sup>478</sup>. Это сосуды для лекарств, биомиметические (имитирующие биологические объекты и процессы) системы, катализаторы из иммобилизованных энзимов, сенсоры, селективные электроды, средства распознавания биомолекул и др.

Исследования заполнения НТ различными соединениями могут привести к использованию НТ в качестве своеобразных химических реакторов. Можно ожидать, что химические реакции в полости НТ будут заметно отличаться от процессов иных масштабов, поскольку даже такие явления, как плавление кристаллов и кристаллизация жидкостей или стекол внутри НТ, имеют ряд особенностей.<sup>538–540</sup>

Химия НТ обещает стать неотъемлемой частью развивающейся нанотехнологии. Очевидна также тесная связь способов производства приборов с деталями из НТ с химией НТ. Многие из прикладных направлений предъявляют особые требования к химии НТ: нуждаются в однородных по структуре и размерам НТ, требуют химической модификации НТ и т.д.

Нанотрубки продолжают удивлять исследователей своими необычными свойствами. К новым открытиям можно отнести обнаружение таких явлений, как эффект близости сверхпроводника (изменение электронных свойств обычного проводника в непосредственной близости от сверхпроводника);<sup>541</sup> обнаружении сверхпроводимости у НТ диаметром ~1 нм при температуре 4 K; захват магнитного потока «лесом» многослойных НТ;<sup>542</sup> ориентированный рост однослойных НТ, полученных каталитическим пиролизом CH<sub>4</sub>, на поверхности монокристаллического Si.<sup>543</sup> Так, выращенные на поверхности Si(100) НТ ориентированы параллельно поверхности в двух взаимно перпендикулярных направлениях, а на Si(111) — в трех направлениях, расположенных под углами 60°. Возможно, что это открытие позволит в дальнейшем упростить изготовление гибридных структур из НТ и приборов на их основе.

Однако время, когда результаты почти каждой работы по НТ носили фундаментальный (или по меньшей мере — принципиальный) характер, когда исследования были сосредоточены главным образом на поиске новых методов синтеза НТ и на изучении их свойств, заканчивается. Теперь основные усилия все чаще направляются на прикладные разработки.

Вместе с тем синтез НТ с воспроизводимыми свойствами все еще остается одной из важнейших задач. Так, описана<sup>448</sup> полуунпрерывная установка с вращающимся анодом, используемая для дугового синтеза НТ; создается установка с вращающимся катодом для производства НТ в условиях микрогравитации,<sup>544</sup> предложен непрерывный метод получения НТ с дугой, погруженной в жидкий азот,<sup>545</sup> разработан метод получения преимущественно двухслойных НТ;<sup>546</sup>

суточная производительность лазерно-термических установок по НТ доведена до 20 г.

Появились новые методы синтеза — в гидротермальных условиях,<sup>547</sup> облучением атомарным водородом смеси наноразмерных частиц графита и железа,<sup>548</sup> облучением аморфного углерода (копоти) ионами аргона (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>), термическим разложением аминоазинов (в присутствии катализаторов)<sup>549</sup> и сахарозы.<sup>550</sup> Испытан плазмоструйный метод получения НТ.<sup>551</sup> Компанией «Osaka Gas» (Япония) в сотрудничестве с Лабораторией новых технологий разработан процесс синтеза НТ, основанный на облучении электронами твердых остатков от разложения фторуглеродов и позволяющий получать продукт, содержащий ~50% однослойных НТ. Предполагается, что процесс легко поддается масштабированию, хотя требует мощных ускорителей электронов (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>, <http://www.kippo.or.jp/news/1998-e/0617.htm>).

Российские ученые участвовали в разработке процесса получения НТ испарением углерода при давлении газовой смеси до 1300 атм,<sup>552</sup> а белорусские исследователи — при температурах ниже комнатной.<sup>553</sup>

Однако наибольшие успехи достигнуты в производстве НТ пиролитическим методом, в частности, разложением СО. Самые заметные из них — разработка установки «Марк II»,<sup>554</sup> на которой предполагается получать однослойные НТ с чистотой до 99% каталитическим разложением СО, струя которого в смеси с карбонилом металла истекает из камеры высокого давления (десятка атмосфер) и нагревается до 900–1000°C с помощью лазера. Предполагаемая производительность установки — ~100 г в сутки.<sup>554</sup>

Процесс каталитического разложения СО под давлением (патентованное название HiPCO™) предполагают использовать для коммерческого производства однослойных НТ. Ожидают, что к 2002 г. будет производиться до 10 кг, а к 2003–2004 гг. — сотни или тысячи килограмм НТ в сутки (<http://www.cnanotech.com>; [http://carbonnanotech.com/CNI\\_home.html](http://carbonnanotech.com/CNI_home.html)).

Смесь СО с 25% H<sub>2</sub> и карбонилом железа может использоваться для синтеза однослойных НТ при атмосферном давлении и 1100°C (<http://fy.chalmers.se/f3a/Fullerenes/Nanotubes/projects/Ntproduction.html>).

Каталитический пиролиз углеводородов при температуре выше 1000°C предполагается использовать для производства НТ в количествах сотен килограмм в день. Над этим проектом с 1999 г. работает Национальный институт материалов и химических исследований и компания «Showa Denko» (Япония) (<http://www.jnmr.com/intro/nanotubes.html>).

В настоящее время выпускаются разнообразные продукты на основе многослойных НТ: порошки, «спагетти», суспензии в различных растворителях, подложки с «лесом». В основе коммерческого процесса получения многослойных НТ чистотой 95% лежит пиролиз углеводородов по способу, предложенному в работе<sup>392</sup>. Ассортимент и цены можно посмотреть на сайте <http://www.nano-lab.com/SubPages/prices.html>. Если в 1999 г. цена неочищенных НТ составляла 100 долл. за 1 г, а очищенных однослойных НТ — 1400 долл. за 1 г,<sup>245</sup> то в марте 2001 г. очищенные однослойные НТ предлагали уже по цене 60–100 долл. за 1 г (<http://www.carbolex.com/>).

Предполагается, что пиролитический метод позволит реализовать идею синтеза (наращивания) НТ на «затравке» (на коротких НТ определенной структуры) и таким путем решить сложную проблему сортировки синтезированных продуктов (<http://cnst.rice.edu/VARENNA.html>).

Давно высказанная идея о наличии некоего критического размера частиц катализатора, превышение которого не позволяет получать НТ,<sup>555</sup> обусловила поиски новых путей формирования катализаторов. Для массового производства

многослойных НТ, использующихся в катодах телевизионных дисплеев, разработана технология, основанная на методе обратных мицелл (<http://www.jnmr.com/dez/online/nlpage1013.html>).

Одной из разновидностей пиролитического синтеза НТ является получение НТ в пламени.<sup>556, 556</sup> Этот процесс имеет много общего с одним из промышленных способов производства сажи и может быть реализован для синтеза НТ в больших масштабах. Другая разновидность — пиролиз распыленного раствора Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.<sup>557</sup>

Надо сказать, что в России имеется весьма серьезная база для проведения исследований по НТ, о чем свидетельствуют, например, недавно опубликованные обзоры<sup>559, 560</sup>, посвященные очень близкой области — каталитическому пиролизу углеводородов с получением углеродных нитей. Испытана установка для каталитического разложения СО с получением килограммовых количеств продукта.

\* \* \*

За время подготовки рукописи к печати появилось несколько новых публикаций. Ниже перечислены наиболее важные и интересные из них.

Вышел специальный номер журнала Physics World,<sup>561</sup> посвященный НТ.

Синтезировано уникальное вещество (Gd@C<sub>82</sub>)<sub>n</sub>@НТ — «наноочрук» из однослойной НТ с несущими электрический заряд «горошинами» из C<sub>82</sub>, внутри каждой из них находится атом Gd.<sup>562</sup> Синтез этого «дважды эндодрального» вещества проводили взаимодействием паров Gd@C<sub>82</sub> с предварительно раскрытыми НТ. Измерения электрического сопротивления показали наличие переноса электронов от атома металла не только к молекуле C<sub>82</sub>, но, предположительно, и к НТ. Работа открывает новые возможности для модификации НТ и приближает появление уникальных устройств (элементов памяти).

Два независимо выполненных исследования<sup>563, 564</sup> посвящены химическому модифицированию отдельных участков НТ, что может привести к образованию внутримолекулярных гетеропереходов и созданию электронных устройств молекулярных размеров. В Стенфордском университете (США) изучена адсорбция атомов калия на НТ с полупроводниковыми свойствами и проводимостью p-типа,<sup>564</sup> а в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова (Россия) проведены расчеты свойств фторированных НТ. Результаты расчетов<sup>563</sup> согласуются с данными<sup>104</sup> о наибольшей стабильности тех фторированных изомеров, которые ведут к образованию кольцевых фторированных участков.

Шагом на пути к созданию внутримолекулярных гетеропереходов можно считать и работу<sup>565</sup>, авторы которой экспериментально и теоретически изучили атомную структуру и электронные свойства гетеропереходов металл–полупроводник и металл–металл в однослойных НТ.

Появилось первое биологическое исследование строения эритроцитов, зараженных малярией, с использованием ACM, имеющих зонд из НТ.<sup>566</sup> Пространственное разрешение, полученное с использованием зонда из НТ, оказалось в 4 раза лучше, чем с зондом из Si.

В работе<sup>567</sup> предложено использовать функционализированные НТ в качестве подложек для выращивания нервных тканей.

Нанотрубки оказались очень хорошим сорбентом для очистки промышленных отходящих газов от трудноразрушаемых канцерогенных диоксинов (при низких концентрациях).<sup>568</sup> В этом отношении НТ превосходят активированный уголь и сорбенты на основе пористого графита.

Разработаны новые способы получения НТ при умеренных температурах. Один из них состоит в восстановлении гексахлорбензола калием в присутствии биметаллического Co–Ni-катализатора при нагревании до 350°C,<sup>569</sup> второй — в гидролизе Al(OBu)<sub>3</sub> в присутствии ацетилацетона или уксусной кислоты и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, последующем превращении золя в гель, сушке геля и нагревании до 300–400°C.<sup>570</sup>

Впервые разработан количественный метод определения содержания НТ в продуктах их синтеза с помощью полимеров.<sup>571</sup> С этой целью готовили композит НТ–полимер, диспергировали этот композит в толуоле и отстаивали до полного осаждения примесных частиц (не менее 48 ч).

Предложен метод получения устойчивых коллоидных растворов карбоксилированных однослойных НТ в воде, этаноле, ацетоне и ДМФА.<sup>572</sup> Измерены некоторые нелинейные оптические свойства этих растворов и показана перспективность их использования в системах оптической переработки информации.

Описан<sup>573</sup> синтез НТ, декорированных гидратированным RuO<sub>2</sub>. Применение таких НТ позволило повысить удельную емкость электрохимических конденсаторов до 560 Ф·г<sup>-1</sup>.

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №01-03-33225) и Министерства образования Российской Федерации (грант № Е 00-5.0-24).

Автор благодарит профессора Е.В.Жарикова за представление препринтов конференции NASA (6–8 июня 2000 г., Хантсвиль, Алабама, США) по материалам, получаемым в условиях микрогравитации, профессоров Е.И.Гваргизова, Н.А.Киселева, А.В.Окотруба и всех других коллег, приславших оттиски своих публикаций.

## Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. R.F.Service. *Science*, **281**, 940 (1998)
3. T.Braun, A.P.Schubert, R.N.Kostoff. *Chem. Rev.*, **100**, 23 (2000)
4. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. (Eds M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Eklund). Academic Press, San Diego, CA, 1996
5. *Carbon Nanotubes, Preparation and Properties*. (Ed. T.W.Ebbesen). CRC Press, New York, 1996
6. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998
7. P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999
8. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. (Eds K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fukui). Elsevier, Oxford, 1999
9. M.S.Dresselhaus, P.C.Eklund, G.Dresselhaus. In *Carbon Materials and Advanced Technology*. (Ed. T.D.Burchell). Pergamon Press, Oxford, 1999. P. 35
10. P.R.Birkett. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.*, **95**, 431 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 101851 (2000)
11. B.C.Крапошин. *Сталь*, (1), 72 (2000)
12. И.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
13. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
14. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
15. Э.Г.Раков. *Журн. неорг. химии*, **44**, 1827 (1999)
16. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000)
17. J.Cook, J.Sloan, M.L.H.Green. *Chem. Ind.*, 600 (1996)
18. R.E.Smalley, B.I.Yakobson. *Solid State Commun.*, **107**, 597 (1998)
19. N.Hamada, S.Sawada, A.Oshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1579 (1992)
20. E.Jouguelet, C.Mathis, P.Petit. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 561 (2000)
21. S.Seraphin. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 290 (1995)
22. M.Terrones, W.K.Hsu, A.Schilder, H.Terrones, N.Grobert, J.P.Hare, Y.Q.Zhu, A.Schwoerer, K.Prassides, H.W.Kroto, D.R.M.Walter. *Appl. Phys. A*, **66**, 307 (1998)
23. A.Loiseau, H.Pascard. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 246 (1996)
24. N.Demonty, O.Stephan, N.Brun, C.Collie, A.Loiseau, H.Pascard. *Eur. Phys. J. B*, **4**, 147 (1998)
25. N.Demonty, O.Stephan, N.Brun, C.Collie, A.Loiseau, H.Pascard. *Synth. Met.*, **103**, 2380 (1999)
26. H.Lange, A.Huczko, P.Byszewski, E.Mizera, H.Shinohara. *Chem. Phys. Lett.*, **289**, 174 (1998)
27. E.Hernandes, P.Ordejon, I.Boustani, A.Rubio, J.A.Alonso. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3814 (2000)
28. Chin-hwa Kiang. *Carbon*, **38**, 1699 (2000)
29. B.W.Smith, M.Monthoux, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 31 (1999)
30. P.Nikolaev, A.Thess, A.G.Rinzler, D.T.Calbert, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **266**, 422 (1997)
31. B.W.Smith, M.Monthoux, D.E.Luzzi. *Nature (London)*, **396**, 323 (1998)
32. C.-H.Kaing, M.Endo, P.M.Ajayan, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Chem. Lett.*, **81**, 1869 (1998)
33. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 169 (2000)
34. D.E.Luzzi, B.W.Smith. *Carbon*, **38**, 1751 (2000)
35. B.Burteaux, A.Claye, B.W.Smith, M.Monthoux, D.E.Luzzi, J.E.Fisher. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 21 (1999)
36. J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, J.L.Hutchison, K.S.Coleman, V.C.Williams, J.B.Claridge, A.P.E.York, C.Xu, S.R.Bradley, S.Friedrichs, M.L.H.Green. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 191 (2000)
37. K.Hirahata, K.Suenaga, S.Bandow, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 224 (2000)
38. R.Sen, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Chem. Mater.*, **9**, 2078 (1997)
39. M.S.C.Mazzoni, H.Chacham, P.Ordejón, D.Sánchez-Portal, J.M.Soler, E.Artacho. *Phys. Rev. B*, **60**, R2208 (1999)
40. A.C.Dillon, T.Gennett, K.M.Jones, J.L.Alleman, P.A.Parilla, M.J.Heben. *Adv. Mater.*, **11**, 1354 (1999)
41. F.Ikazaki, S.Oshima, K.Uchida, Y.Kuruki, H.Hayakawa, M.Yumura, K.Takahashi, K.Tojima. *Carbon*, **32**, 1539 (1994)
42. Y.K.Chen, M.L.H.Green, J.L.Griffin, J.Hammer, R.M.Lago, S.C.Tsang. *Adv. Mater.*, **8**, 1012 (1996)
43. K.Morishita, T.Takarada. *J. Mater. Sci.*, **34**, 1169 (1999)
44. M.Yumura, S.Oshima, K.Uchida, Y.Tasaka, Y.Kuruki, F.Ikazaki, Y.Saito, S.Uemura. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 785 (1999)
45. J.L.Zimmerman, R.K.Bradley, C.B.Huffman, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Chem. Mater.*, **12**, 1361 (2000)
46. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Nanospace 2000. The 3rd International Conference on Integrated Nano/Microtechnology for Space Application. Vol. 1*. Houston, TX, 2000. P. 23
47. E.Mizoguti, F.Nihey, M.Yudasaka, S.Iijima, T.Ichihashi, K.Nakamura. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 297 (2000)
48. M.Zhang, M.Yudasaka, F.Nihey, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 350 (2000)
49. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **361**, 333 (1993)
50. P.M.Ajayan, T.B.Ebbesen, T.Ichihashi, S.Iijima, K.Tanigaki, H.Hiura. *Nature (London)*, **362**, 522 (1993)
51. P.M.Ajayan, T.B.Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
52. J.Sloan, J.Hammer, M.Zwiefska-Sibley, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 347 (1998)
53. H.Hiura, T.W.Ebbesen, K.Tanigaki. *Adv. Mater.*, **7**, 275 (1995)
54. J.-F.Colomer, P.Piedigrosso, A.Fonseca, J.B.Nagy. *Synth. Met.*, **103**, 2482 (1999)
55. A.G.Rinzler, J.Liu, H.Dai, P.Nikolaev, C.B.Huffman, F.J.Rodríguez-Macías, P.J.Boul, A.H.Hu, D.Heymann, D.T.Calbert, R.S.Lee, J.E.Fischer, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.E.Smalley. *Appl. Phys. A*, **67**, 29 (1998)
56. N.Yao, V.Lordi, S.X.C.Ma, E.Dujardin, A.Krishnan, M.M.J.Treacy, T.W.Ebbesen. *J. Mater. Res.*, **13**, 2432 (1998)
57. G.S.Duesberg, J.Muster, H.J.Byrne, S.Roth, M.Burghard. *Appl. Phys. A*, **69**, 269 (1999)
58. J.Cook, J.Sloan, M.L.H.Green. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 695 (1997)
59. D.Ugarte, T.Stockli, J.M.Bonard, A.Châtelain, W.A.De Heer. *Appl. Phys. A*, **67**, 101 (1998)
60. D.Ugarte, A.Châtelain, W.A.De Heer. *Science*, **274**, 1897 (1994)
61. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, A.Krishnan, M.M.J.Treacy. *Adv. Mater.*, **10**, 1472 (1998)

62. P.M.Ajayan, O.Stephan, Ph.Redlich, C.Collie. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
63. C.-H.Kiang, J.-H.Chi, T.Tran, A.D.Bacher. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7449 (1999)
64. P.M.Ajayan, V.Ravikumar, J.-C.Charlier. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1437 (1998)
65. J.Sloan, J.Cook, A.Chu, M.Zwiefka-Sibley, M.L.H.Green, J.L.Hutchison. *J. Solid State Chem.*, **140**, 83 (1998)
66. J.Sloan, D.M.Wright, H.-G.Woo, S.Bailey, G.Brown, A.P.E.York, K.S.Coleman, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 699 (1999)
67. R.R.Meyer, J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, A.I.Kirkland, M.C.Novotny, S.R.Bailey, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Science*, **289**, 1324 (2000)
68. J.Sloan, M.C.Novotny, S.R.Bailey, G.Brown, C.Xu, V.C.Williams, S.Friedrichs, E.Flahaut, R.C.Callender, A.P.E.York, K.S.Coleman, M.L.H.Green, R.E.Dunin-Borkowski, J.L.Hutchison. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 61 (2000)
69. M.Freemantle. *Chem. Eng. News*, **78** (36), 44 (2000)
70. A.Govindaraj, B.C.Satishkumar, M.Nath, C.N.R.Rao. *Chem. Mater.*, **12**, 202 (2000)
71. W.K.Hsu, S.Trasobares, H.Terrones, M.Terrones, N.Grobert, Y.Q.Zhu, W.Z.Li, R.Escudero, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Mater.*, **11**, 1747 (1999)
72. T.Kyotani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 701 (1997)
73. J.Sloan, J.Cook, J.R.Heersom, M.L.H.Green, J.L.Hutchison. *J. Cryst. Growth*, **173**, 81 (1997)
74. H.Y.Peng, N.Wang, Y.F.Zheng, Y.Lifshitz, J.Kulik, R.Q.Zhang, C.S.Lee, S.T.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2831 (2000)
75. B.K.Pradhan, T.Toda, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **10**, 2510 (1998)
76. B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita. *Chem. Commun.*, 1317 (1999)
77. J.Wu, M.-L.Wang, R.Lü, W.Duan. *Int. J. Mod. Phys. B*, **12**, 1601 (1998)
78. R.A.Jishi, C.T.White, J.W.Mintmire. *Int. J. Quantum Chem.*, **80**, 480 (2000)
79. A.K.Sinha, D.W.Hwang, L.-P.Hwang. *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 455 (2000)
80. M.Terrones, N.Grobert, W.K.Hsu, Y.Q.Zhu, W.B.Hu, H.Terrones, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *MRS Bull.*, **24**, 43 (1999)
81. H.P.Boehm. *Carbon*, **32**, 759 (1994)
82. K.Esumi, M.Ishigami, A.Nakajima, K.Sawada, H.Honda. *Carbon*, **34**, 279 (1996)
83. P.A.Cahill, C.M.Rohling. *Tetrahedron*, **52**, 5247 (1996)
84. R.M.Lago, S.C.Tsang, K.L.Liu, Y.K.Cheng, M.L.H.Green. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1355 (1995)
85. R.Yu, L.Chen, Q.Lin, J.Lin, K.-L.Tan, S.C.Ng, H.S.O.Chan, G.-Q.Xu, T.S.A.Hor. *Chem. Mater.*, **10**, 718 (1998)
86. S.Nagasawa, M.Yudasaka, K.Hirahara, T.Ichihashi, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 374 (2000)
87. A.Kuznetsova, D.B.Mawhinney, V.Naumenko, J.T.Yates Jr., J.Liu, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 292 (2000)
88. D.B.Mawhinney, V.Naumenko, A.Kuznetsova, J.T.Yates Jr., J.Liu, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 213 (2000)
89. S.S.Wong, E.Joselevich, A.T.Wooley, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **394**, 52 (1998)
90. S.S.Wong, A.T.Wooley, E.Joselevich, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8557 (1998)
91. J.Liu, A.G.Rinzler, H.Dai, J.Hafner, R.K.Bradley, P.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.Rodriguez-Macias, Y.-S.Shon, T.R.Lee, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1253 (1998)
92. S.S.Wong, A.T.Wooley, E.Joselevich, C.M.Lieber. *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 219 (1999)
93. S.Depleux, K.Metenier, R.Benoit, F.Vivet, L.Beufendi, S.Bonnamy, F.Beguin. In *AIP Conference Proceedings 1999. (Electronic Properties of Novel Materials—Science and Technology of Molecular Structures)*. P. 470; *Chem. Abstr.*, **132**, 84134 (2000)
94. B.Ni, S.B.Sinnott. *Phys. Rev. B*, **61**, R16343 (2000)
95. R.Sen, B.C.Satishkumar, G.Raina, C.N.R.Rao. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 489 (1997)
96. H.Touhara, F.Okino. *Carbon*, **38**, 241 (2000)
97. T.Nakajima, S.Kasamatsu, Y.Matsuo. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 831 (1996)
98. A.Hamwi, H.Alvergnat, S.Bonnamy, F.Beguin. *Carbon*, **35**, 723 (1997)
99. A.Hamwi, P.Gendraud, H.Gaucher, S.Bonnamy, F.Beguin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 185 (1998)
100. E.T.Mickelson, C.B.Huffman, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, J.L.Margrave. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998)
101. E.T.Mickelson, I.W.Chiang, J.L.Zimmerman, P.J.Boul, J.Lozano, J.Liu, R.E.Smalley, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4318 (1999)
102. J.Chen, M.A.Hamon, H.Hu, Y.Chen, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.C.Haddon. *Science*, **282**, 95 (1998)
103. P.J.Boul, J.Liu, E.T.Mickelson, C.B.Huffman, L.M.Ericson, I.W.Chiang, K.A.Smith, D.T.Colbert, R.G.Hauge, J.L.Margrave, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 367 (1999)
104. K.F.Kelly, I.W.Chiang, E.T.Mickelson, R.G.Hauge, J.L.Margrave, X.Wang, G.E.Scuseria, C.Radloff, N.J.Halas. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 445 (1999)
105. G.Seifert, T.Kohler, T.Frauenheim. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1313 (2000)
106. C.W.Bauschlicher Jr. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 237 (2000)
107. Y.Hattori, Y.Watanabe, S.Kawasaki, F.Okino, B.K.Pradhan, T.Kyotani, A.Tomita, H.Touhara. *Carbon*, **37**, 1033 (1999)
108. A.V.Okotrub, N.F.Yudanov, A.V.Chuvilin, I.P.Asanov, Yu.V.Shubin, L.G.Bulusheva, A.V.Gusel'nikov, I.S.Fyodorov. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 231 (2000)
109. Y.Chen, R.C.Haddon, S.Fang, A.M.Rao, P.C.Eklund, W.H.Lee, E.C.Dickey, E.A.Grulke, J.C.Pendergrass, A.Chavan, B.S.Haley, R.E.Smalley. *J. Mater. Research*, **13**, 2423 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 189054 (1998)
110. Y.Chen, J.Chen, H.Hu, M.A.Hamon, M.E.Itkis, R.C.Haddon. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 532 (1999)
111. M.A.Hamon, J.Chen, H.Hu, Y.Chen, M.E.Itkis, A.M.Rao, P.C.Eklund, R.C.Haddon. *Adv. Mater.*, **11**, 834 (1999)
112. B.Z.Tang, H.Xu. *Macromolecules*, **32**, 2569 (1999)
113. S.Curran, P.Ajayan, W.Blau, D.Carroll, J.Coleman, A.Dalton, A.P.Davey, B.McCarthy, A.Stevens. *Adv. Mater.*, **10**, 1091 (1998)
114. S.Curran, A.P.Davey, J.Coleman, A.Dalton, B.McCarthy, S.Maier, A.Drury, D.Gray, M.Brennan, K.Ryder, M.Lamy de la Chapelle, C.Journet, P.Bernier, H.J.Byrne, D.Carroll, P.M.Ajayan, S.Lefrant, W.Blau. *Synth. Met.*, **103**, 2559 (1999)
115. G.S.Duesberg, M.Burghard, J.Muster, G.Philipp, S.Roth. *Chem. Commun.*, 453 (1998)
116. G.S.Duesberg, M.Burghard, J.Muster, V.Krstic, S.Roth. *Appl. Phys. A*, **67**, 117 (1998)
117. G.S.Duesberg, W.Blau, H.J.Byrne, J.Muster, M.Burghard, M.Roth. *Synth. Met.*, **103**, 2484 (1999)
118. J.Liu, M.J.Casavant, M.Cox, D.A.Walters, P.Boul, W.Lu, A.J.Rimberg, K.A.Smith, D.T.Colberg, R.E.Smalley. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 125 (1999)
119. K.D.Ausman, R.Piner, O.Lourie, R.S.Ruoff, M.Korobov. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8911 (2000)
120. M.V.Korobov, A.L.Mirakyan, N.V.Avramenko, G.Olofsson, A.L.Smith, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1339 (1999)
121. Z.Jin, L.Huang, S.H.Goh, G.Xu, W.Ji. *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 461 (2000)
122. M.Burghard, G.S.Duesberg, G.Philipp, J.Muster, S.Roth. *Adv. Mater.*, **10**, 584 (1998)
123. V.Krstic, G.S.Duesberg, J.Muster, M.Burghard, S.Roth. *Chem. Mater.*, **10**, 2338 (1998)
124. M.Burghard, V.Krstic, G.S.Duesberg, G.Philipp, J.Muster, S.Roth, C.Journet, P.Bernier. *Synth. Met.*, **103**, 2540 (1999)
125. V.Krstic, J.Muster, G.S.Duesberg, G.Philipp, M.Burghard, S.Roth. *Synth. Met.*, **110**, 245 (2000)
126. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4559 (1999)

127. L.M.Ang, T.S.A.Hor, G.Q.Xu, C.H.Tung, S.P.Zhao, J.L.S.Wang. *Carbon*, **38**, 363 (2000)
128. R.Dagani. *Chem. Eng. News*, **77** (2), 31 (1999)
129. J.Li, M.Moskovits, T.L.Haslett. *Chem. Mater.*, **10**, 1963 (1998)
130. J.Li, M.Moskovits, T.L.Haslett. In *Proceedings of Electrochemical Society 1988. (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerene and Related Materials)*. P. 822; *Chem. Abstr.*, **129**, 325197 (1998)
131. Q.Li, S.Fan, W.Han, C.Sun, W.Liang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (4B), L501 (1997)
132. S.C.Tsang, J.J.Davis, M.L.H.Green, H.A.O.Hill, Y.C.Lang, P.J.Sadler. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2579 (1995)
133. Y.Zhang, H.-B.Zhang, G.-D.Lin, P.Chen, Y.-Z.Yuan, K.R.Tsai. *Appl. Catal. A*, **187**, 213 (1999)
134. C.N.R.Rao, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj. *Chem. Commun.*, 1581 (1997)
135. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115 (2000)
136. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, E.M.Vogl, L.Basumalik, C.N.R.Rao. *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997)
137. Y.Zhang, N.W.Franklin, R.J.Chen, H.Dai. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 35 (2000)
138. Y.Zhang, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3015 (2000)
139. Y.Miyamoto, A.Rubio, X.Blase. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2993 (1995)
140. M.Menon, A.N.Andriotis, G.E.Froudakis. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 425 (2000)
141. D.Srivastava, D.W.Brenner, J.D.Schall, K.D.Ausman, M.Yu, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4330 (1999)
142. X.Blase, A.Rubio, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Europhys. Lett.*, **28**, 335 (1994)
143. N.G.Chopra, A.Zettl. *Solid State Commun.*, **105**, 297 (1998)
144. L.Vaccarini, C.Goze, L.Henrard, E.Hernández, P.Bernier, A.Rubio. *Carbon*, **38**, 1681 (2000)
145. Y.Huang, J.Gao, R.Liu. *Synth. Met.*, **113**, 251 (2000)
146. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3085 (1998)
147. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 368 (1999)
148. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, Pt. 2, 7A, L755 (1999)
149. D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 337 (1999)
150. D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 185 (2000)
151. D.Golberg, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sato. *Carbon*, **38**, 2017 (2000)
152. Y.Zhang, J.Zhu, Q.Zhang, Y.Yan, N.Wang, X.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 504 (2000)
153. H.Dai, E.W.Wong, Y.Z.Lu, S.Fan, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **375**, 769 (1995)
154. W.Han, S.Fan, Q.Li, W.Liang, B.Gu, D.Yu. *Chem. Phys. Lett.*, **265**, 374 (1997)
155. W.Q.Han, S.Fan, Q.Li, Y.Hu. *Science*, **277**, 1287 (1997)
156. W.Han, S.Fan, Q.Li, X.Zhang, D.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2271 (1997)
157. A.Fukunaga, S.Y.Chu, M.E.McHenry. *J. Mater. Res.*, **13**, 2465 (1998)
158. S.Motojima, S.Yang, X.Chen, H.Iwanaga. *J. Mater. Sci.*, **34**, 5989 (2000)
159. Y.Zhang, T.Ichihashi, E.Landree, F.Niney, S.Iijima. *Science*, **285**, 1719 (1999)
160. Y.Zhang, S.Iijima. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 966 (2000)
161. B.Gao, C.Bower, J.D.Lorentzen, L.Fleming, A.Kleinhammes, X.P.Tang, L.E.McNeil, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 69 (2000)
162. *Новое в технологии соединений фтора*. (Под ред. Н.Исикавы). Мир, Москва, 1984. С. 132
163. J.C.Withers, R.O.Lotfy, T.P.Lowe. *Fullerene Sci. Technol.*, **5**, 1 (1997)
164. O.Zhou, R.M.Fleming, D.W.Murphy, C.H.Chen, R.C.Haddon, A.P.Ramirez, S.H.Glarum. *Science*, **263**, 1744 (1994)
165. S.Suzuki, M.Tomita. *J. Appl. Phys.*, **79**, 3739 (1996)
166. В.И.Соколов, И.В.Станкевич. *Успехи химии*, **62**, 455 (1993)
167. H.Werner, M.Wesemann, R.Schlogl. *Eur. Lett.*, **20**, 107 (1992)
168. A.M.Rao, P.C.Eklund, S.Bandow, A.Thess, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **388**, 257 (1997)
169. S.Kazaoui, N.Minami, R.Jaquequin, H.Kataura, Y.Achiba. *Phys. Rev. B*, **60**, 13339 (1999)
170. R.S.Lee, H.M.Kim, J.E.Fisher, A.Thess, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **388**, 255 (1997)
171. P.Petit, C.Mathis, C.Journet, P.Bernier. *Chem. Phys. Lett.*, **305**, 370 (1999)
172. R.Jaquequin, S.Kazaoui, D.Yu, A.Hassanien, N.Minami, H.Kataura, Y.Achiba. *Synth. Met.*, **115**, 283 (2000)
173. S.Bandow, A.M.Rao, G.U.Sumanasekera, P.C.Eklund, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima. *Appl. Phys. A*, **71**, 561 (2000)
174. C.Bower, S.Suzuki, K.Tanigaki, O.Zhou. *Appl. Phys. A*, **67**, 47 (1998)
175. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, S.Yoshimura, R.P.H.Chang. *Carbon*, **34**, 1301 (1996)
176. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, M.Yudasaka, S.Yoshimura, J.-Y.Diae, R.P.H.Chang. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 159 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 114120 (1998)
177. S.Suzuki, C.Bower, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 230 (1998)
178. A.Claye, J.E.Fischer, A.Métrot. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 61 (2000)
179. L.Grigorian, G.U.Sumanasekera, A.R.Loper, S.Famg, J.L.Allen, P.C.Eklund. *Phys. Rev. B*, **58**, R4194 (1998)
180. M.Bockrath, J.Hone, A.Zettl, P.L.McEuen, A.G.Rinzler, R.E.Smalley. *Phys. Rev. B*, **61**, R10606 (2000)
181. R.Martel, T.Schmidt, H.R.Shea, T.Hertel, P.Avouris. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2447 (1998)
182. B.Ruzicka, L.Degiorgi, R.Gaal, L.Thien-Nga, J.-P.Salvetat, L.Forró. *Phys. Rev. B*, **61**, R2468 (2000)
183. R.S.Lee, H.J.Kim, J.E.Fisher, J.Lefebvre, M.Radosavljević, J.Hone, A.T.Johnson. *Phys. Rev. B*, **61**, 4526 (2000)
184. T.Pichler, M.Knupfer, M.S.Golden, J.Fink, A.Rinzler, R.E.Smalley. *Synth. Met.*, **103**, 2515 (1999)
185. G.Gao, T.Capin, W.A.Goddard III. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5556 (1998)
186. Z.-X.Jin, D.Q.Xu, S.H.Goh. *Carbon*, **38**, 1135 (2000)
187. L.Grigorian, K.A.Williams, S.Fang, G.U.Sumanasekera, A.L.Lopez, E.C.Dickey, S.J.Pennycook, P.C.Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5560 (1998)
188. X.Fan, E.C.Dickey, P.C.Eklund, K.A.Williams, L.Grigorian, R.Buczko, S.T.Pantelides, S.J.Pennycook. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4621 (2000)
189. C.Bower, A.Kleinhammes, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 481 (1998)
190. G.U.Sumanasekera, J.L.Allen, S.L.Fang, A.L.Loper, A.M.Rao, P.C.Eklund. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4292 (1999)
191. V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, R.P.H.Chang, S.Yoshimura. *Synth. Met.*, **86**, 2049 (1997)
192. M.Baxendale, G.A.Amaratunga. *Synth. Met.*, **103**, 2496 (1999)
193. W.K.Hsu, W.Z.Li, Y.Q.Zhu, N.Grobert, M.Terrones, H.Terrones, N.Yao, J.P.Zhang, S.Firth, R.J.H.Clark, A.K.Cheetham, J.P.Hare, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 77 (2000)
194. M.W.Maddox, S.L.Sowewrs, K.E.Gubbins. *Adsorption*, **2**, 23 (1996)
195. И.В.Запорожкова, Ф.О.Литинский, Л.А.Чернозатонский. *Письма в ЖЭТФ*, **66**, 799 (1997)
196. K.G.Ayappa. *Chem. Phys. Lett.*, **282**, 59 (1998)
197. K.G.Ayappa. *Langmuir*, **14**, 880 (1998)
198. G.Stan, M.W.Cole. *Surf. Sci.*, **395**, 280 (1998)
199. G.Stan, M.W.Cole. *J. Low Temp. Phys.*, **110**, 539 (1998)
200. G.Stan, V.H.Crespi, M.W.Cole. *J. Low Temp. Phys.*, **113**, 447 (1998)
201. G.Stan, S.M.Gatica, M.Boninseggi, S.Curtarolo, M.W.Cole. *Am. J. Phys.*, **67**, 110 (1999)
202. M.W.Cole, V.H.Crespi, G.Stan, C.Ebner, J.M.Hartman, S.Moroni, M.Boninseggi. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 3883 (2000)
203. G.Stan, M.J.Bojan, S.Curtarolo, S.M.Gatica, M.W.Cole. *Phys. Rev. B*, **62**, 2173 (2000)

204. G.Stan, J.M.Hartman, V.H.Crespi, S.M.Gatica, M.W.Cole. *Phys. Rev. B*, **61**, 7288 (2000)
205. W.Teizer, R.B.Hallock, E.Dujardin, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5305 (1999)
206. W.Teizer, R.B.Hallock, E.Dujardin, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1844 (2000)
207. S.E.Weber, S.Talapatra, C.Journet, A.Zambano, A.D.Migone. *Phys. Rev. B*, **61**, 13150 (2000)
208. S.Talapatra, A.Z.Zambano, S.E.Weber, A.D.Migone. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 138 (2000)
209. S.Inoue, N.Ichikuni, T.Suzuki, T.Uematsu, T.Kaneko. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4689 (1998)
210. T.Kytani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **7**, 1427 (1995)
211. M.Eswaramoorthy, R.Sen, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **304**, 207 (1999)
212. G.U.Sumanasekera, C.K.W.Adu, S.Fang, P.C.Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1096 (2000)
213. K.A.Dean, B.R.Chalamala. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 375 (2000)
214. S.-H.Jhi, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1710 (2000)
215. M.Terrones, W.K.Hsu, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. In *Topics on Current Chemistry. Vol. 199. Fullerenes and Related Structures*. Springer-Verlag, New York, 1999. P. 189
216. S.Subramoney. *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998)
217. P.M.Ajayan. *Chem. Rev.*, **99**, 1787 (1999)
218. F.T.Edelman. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1381 (1999)
219. T.Kuzumaki, K.Ito, H.Ichinose. *Bull. Ceramic Soc. Jpn.*, **33**, 438 (1998)
220. J.-P.Salvetat, J.-M.Bonard, N.H.Thomson, A.J.Kulik, L.Forro, W.Benoit, L.Zuppiroli. *Appl. Phys. A*, **69**, 255 (1999)
221. R.S.Ruoff, D.C.Lorentz. *Carbon*, **33**, 925 (1995)
222. C.Schonberger, L.Forro. *Phys. Web-Phys. World Magazine*, **13** (6), 1 (2000)
223. E.W.Wong, P.E.Sheehan, C.Lieber. *Science*, **277**, 1971 (1997)
224. S.B.Sinnott, O.A.Shenderova, C.T.White, D.W.Brenner. *Carbon*, **36**, 1 (1998)
225. C.Seife. *Mater. Today*, **2**, 25 (1999)
226. J.Bernholc, C.Brabec, M.Nadelli, M.Buongiorno, A.Maiti, C.Roland, B.I.Yacobson. *Appl. Phys. A*, **67**, 39 (1998)
227. S.A.Chesnokov, V.A.Nalimova, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, J.E.Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 343 (1999)
228. M.Buongiorno Nardelli, J.-L.Fatterberd, D.Orlikowski, C.Roland, Q.Zhao, J.Bernholc. *Carbon*, **38**, 1703 (2000)
229. P.M.Ajayan, O.Stephan, C.Collie, D.Trauth. *Science*, **265**, 1212 (1994)
230. P.M.Ajayan, P.Redlich, M.Ruhle. *J. Microscopy*, **185**, 275 (1997)
231. P.Calvert. *Nature (London)*, **399**, 210 (1999)
232. P.M.Ajayan, L.S.Schadler, S.C.Giannaris, A.Rubio. *Adv. Mater.*, **12**, 750 (2000)
233. L.S.Schadler, S.C.Giannaris, P.M.Ajayan. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3842 (1998)
234. O.Lourie, H.D.Wagner. *J. Mater. Res.*, **13**, 2418 (1998)
235. O.Lourie, D.M.Cox, H.D.Wagner. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1638 (1998)
236. O.Lourie, H.D.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3527 (1998)
237. M.Lamy de la Chapelle, C.Stéphan, T.P.Nguyen, S.Lefrant, C.Journet, P.Bernier, L.Alvarez, D.Laplace, E.Munoz, A.Benito, W.K.Maser, M.T.Martinez, G.F.de la Fuente, T.Guillard, G.Flamant. *Synth. Met.*, **103**, 2510 (1999)
238. C.Stéphan, T.P.Nguyen, M.Lamy de la Chapelle, S.Lefrant, C.Journet, P.Bernier. *Synth. Met.*, **108**, 139 (2000)
239. J.N.Coleman, S.Curran, A.B.Dalton, A.P.Davey, B.McCarthy, W.Blaau, R.C.Barklie. *Synth. Met.*, **102**, 1174 (1999)
240. J.N.Coleman, S.Curran, A.B.Dalton, A.P.Davey, B.McCarthy, W.Blaau, R.C.Barklie. *Phys. Rev. B*, **58**, 7492 (1998)
241. A.B.Dalton, H.J.Byrne, J.N.Coleman, S.Curran, A.P.Davey, B.McCarthy, W.Blaau. *Synth. Met.*, **102**, 1176 (1999)
242. H.S.Woo, R.Czerw, S.Webster, D.L.Carroll, J.W.Park, J.H.Lee. *Synth. Met.*, **116**, 369 (2001)
243. L.Dai. *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 355 (1999)
244. M.in het Panhuis, R.W.Munn, W.J.Blaau. *Synth. Met.*, **121**, 1187 (2000)
245. R.Dagani. *Chem. Eng. News.*, **77** (23), 25; 29; 34 (1999)
246. H.Ago, K.Petritsch, M.S.P.Shaffer, A.H.Windle, R.H.Friend. *Adv. Mater.*, **11**, 1281 (1999)
247. E.D.Obraztsova, J.-M.Bonard, V.L.Kuznetsov, V.I.Zaikovskii, S.M.Pimenov, A.S.Pozarov, S.V.Terekhov, V.I.Konov, A.N.Obraztsov, A.P.Volkov. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 567 (1999)
248. C.A.Cooper, R.J.Young. *J. Raman Spectrosc.*, **30**, 929 (1999)
249. J.R.Wood, Q.Zhao, M.D.Frogley, E.R.Meurs, A.D.Prins, T.Peijis, D.J.Dustan, H.D.Wagner. *Phys. Rev. B*, **62**, 7571 (2000)
250. H.D.Wagner, O.Lourie, Y.Feldman, R.Tenne. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 188 (1998)
251. L.Jin, C.Bower, O.Zhou. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1197 (1998)
252. M.S.P.Shaffer, A.H.Windle. *Adv. Mater.*, **11**, 937 (1999)
253. G.Z.Chen, M.S.P.Shaffer, D.Coleby, G.Dixon, W.Zhou, D.J.Fray, A.H.Windle. *Adv. Mater.*, **12**, 522 (2000)
254. D.Qian, E.C.Dickey, R.Andrews, T.Rantell. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000)
255. R.Andrews, D.Jacques, A.M.Rao, T.Rantell, F.Derbyshire, Y.Chen, J.Chen, R.C.Haddon. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1329 (1999)
256. B.Vigolo, A.Pénicaud, C.Coulon, C.Sauder, R.Pallier, C.Journet, P.Bernier, P.Poulin. *Science*, **290**, 1331 (2000)
257. R.Haggenmueller, H.H.Gommans, A.G.Rinzler, J.E.Fisher, K.I.Winney. *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 219 (2000)
258. Z.Jin, X.Sun, G.Xu, S.H.Goh, W.Ji. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 505 (2000)
259. J.Sandler, M.S.P.Shaffer, T.Prasse, W.Bauhofer, K.Schulte, A.H.Windle. *Polymer*, **40**, 5967 (1999)
260. L.Sun, R.M.Crooks. *Langmuir*, **15**, 738 (1999)
261. C.A.Grimes, C.Mungle, D.Kouzoudis, S.Fang, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 460 (2000)
262. J.Fan, M.Wan, D.Zhu, B.Chang, Z.Pan, S.Xie. *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2605 (1999)
263. M.Yudasaka, M.Zhang, C.Jabs, S.Iijima. *Appl. Phys. A*, **71**, 449 (2000)
264. J.N.Coleman, A.B.Dalton, S.Curran, A.Rubio, A.P.Davey, A.Drury, B.McCarthy, B.Lahr, P.M.Ajayan, S.Roth, R.C.Barklie, W.J.Blaau. *Adv. Mater.*, **12**, 213 (2000)
265. M.Holzinger, A.Hirsch, P.Bernier, G.S.Duesberg, M.Burghard. *Appl. Phys. A*, **70**, 599 (2000)
266. T.Kuzumaki, T.Hayashi, K.Miyazawa, H.Ichinose, K.Ito, Y.Ishida. *Mater. Trans. JIM*, **39**, 578 (1998)
267. C.L.Xu, B.Q.Wei, R.Z.Ma, J.Liang, X.K.Ma, D.H.Wu. *Carbon*, **37**, 855 (1999)
268. T.Kuzumaki, O.Ujiie, H.Ichinose, K.Ito. *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 416 (2000)
269. Y.B.Li, Q.Ya, B.Q.Wei, J.Liang, D.H.Wu. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 607 (1998)
270. S.-L.Huang, M.R.Koblischka, K.Fossheim, T.W.Ebbesen, T.H.Johansen. *Physica C*, **311**, 172 (1999)
271. P.Yang, C.M.Lieber. *Science*, **273**, 1836 (1996)
272. P.Yang, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3158 (1997)
273. P.Yang, C.M.Lieber. *J. Mater. Res.*, **12**, 2981 (1997)
274. Ch.Laurent, A.Peigney, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **8**, 1263 (1998)
275. Ch.Laurent, A.Peigney, O. Dumortier, A.Rousset. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2005 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 157064 (1999)
276. Ch.Laurent, A.Peigney, E.Flahaut, A.Rousset. *Mater. Res. Bull.*, **35**, 661 (2000)
277. E.Flahaut, A.Peigney, Ch.Laurent, A.Rousset. *J. Mater. Chem.*, **10**, 249 (2000)
278. R.H.Baughman. *Synth. Met.*, **78**, 339 (1996)
279. R.H.Baughman, C.Cui, A.A.Zakhidov, Z.Iqbal, J.N.Barisci, G.M.Spinks, G.G.Wallace, A.Mazzoldi, D.De Rossi, A.G.Rinzler, O.Jaschinski, S.Roth, M.Kertesz. *Science*, **284**, 1340 (1999)
280. R.H.Baughman, C.Cui, A.A.Zakhidov, Z.Iqbal, J.N.Barisci, G.M.Spinks, G.G.Wallace, A.Mazzoldi, D.De Rossi, A.G.Rinzler, O.Jaschinski, S.Roth, M.Kertesz. In *The 13th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials. Science and Technology of Molecular Nanostructures. (Program and Abstracts)*. Kirchberg, Austria, 1999. P. 17
281. J.N.Barisci, G.G.Wallace, R.H.Baughman. *J. Electroanal. Chem.*, **488**, 92 (2000)

282. C.L.Che, S.A.Miller, E.R.Fisher, C.R.Martin. *Anal. Chem.*, **71**, 3187 (1999)
283. S.Saito. *Science*, **278**, 77 (1997)
284. M.Dresselhaus. *Phys. World*, 16 (1996)
285. L.Kouvenhoven. *Science*, **275**, 1896 (1997)
286. S.Roth, M.Burghard, G.Leising. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 209 (1998)
287. C.Dekker. *Phys. Today*, **52**, 22 (1999)
288. J.W.G.Wilder, L.C.Venema, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, C.Dekker. *Nature (London)*, **391**, 59 (1998)
289. T.W.Odom, J.Huang, P.Kim, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **391**, 62 (1998)
290. M.Bockrath, D.H.Cobden, P.L.McEuen, N.G.Chopra, A.Zettl, A.Thess, R.E.Smalley. *Science*, **275**, 1922 (1997)
291. S.J.Tans, M.H.Devoret, H.Dai, A.Thess, R.E.Smalley, L.J.Geerlings, C.Dekker. *Nature (London)*, **386**, 474 (1997)
292. S.Frank, P.Poncharal, Z.L.Wang, W.A.de Heer. *Science*, **280**, 1744 (1998)
293. J.-C.Charlier, J.-P.Issi. *Appl. Phys. A*, **67**, 79 (1998)
294. P.Delaney, H.J.Choi, J.Ihm, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Nature (London)*, **391**, 466 (1998)
295. M.Bockrath, D.H.Cobden, J.Lu, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, L.Balents, P.L.McEuen. *Nature (London)*, **397**, 598 (1999)
296. J.Han, M.P.Anantram, R.Z.Jaffe, J.Kong, H.Dai. *Phys. Rev. B*, **57**, 14983 (1998)
297. R.F.Service. *Science*, **271**, 1232 (1996)
298. B.I.Dunlap. *Phys. Rev. B*, **49**, 5643 (1994)
299. L.Chico, V.H.Crespi, L.X.Benedict, S.G.Louie. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 971 (1996)
300. L.Chico, L.X.Benedict, S.G.Louie, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **54**, 2600 (1996)
301. J.C.Charlier, T.W.Ebbesen, Ph.Lambin. *Phys. Rev. B*, **53**, 11108 (1996)
302. G.Treboux, P.Lapstun, K.Silverbrook. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1871 (1999)
303. V.Meunier, L.Henrard, Ph.Lambin. *Phys. Rev. B*, **57**, 2586 (1998)
304. P.Lambin, V.Meunier. *Appl. Phys. A*, **68**, 263 (1999)
305. R.D.Antonov, A.T.Johnson. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3274 (1999)
306. A.A.Farajian, K.Esfarjani, Y.Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5084 (1999)
307. L.Francois, J.Tersoff. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5174 (1999)
308. A.A.Odintsov. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 150 (2000)
309. A.A.Odintsov, Y.Tokura. *J. Low Temp. Phys.*, **118**, 509 (2000)
310. S.J.Tans, A.R.M.Versueren, C.Dekker. *Nature (London)*, **393**, 49 (1998)
311. Z.Yao, H.W.Ch.Postma, L.Balents, C.Dekker. *Nature (London)*, **402**, 273 (1999)
312. L.Roschier, J.Penttilä, M.Martin, P.Hakonen, M.Paalainen, U.Tapper, E.I.Kauppinen, C.Journet, P.Bernier. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 728 (1999)
313. H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, Pt. 1, 12B, 7247 (1999)
314. R.Baum, M.Rouhi. *Chem. Eng. News*, 11 (1998)
315. M.S.Fuhrer, J.Nygård, L.Shin, M.Forero, Y.-G.Yoon, M.S.C.Mazzoni, H.J.Choi, J.Ihm, S.G.Louie, A.Zettl, P.L.McEuen. *Science*, **288**, 494 (2000)
316. H.Dai, J.Kong, C.Zhou, N.Franklin, T.Tombler, A.Cassell, S.Fan, M.Chapline. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11246 (1999)
317. J.Lefebvre, R.D.Antonov, M.Radosavljević, J.F.Lynch, M.Llaguno, A.T.Johnson. *Carbon*, **38**, 1745 (2000)
318. P.G.Collins, M.S.Fuhrer, A.Zettl. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 894 (2000)
319. R.Service. *Science*, **285**, 2053 (1999)
320. P.G.Collins, K.Bradley, M.Ishigani, A.Zettl. *Science*, **287**, 1801 (2000)
321. Q.Chen, L.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2719 (2000)
322. H.T.Soh, C.F.Quate, A.F.Morpurgo, C.M.Marcus, J.Kong, H.Dai. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 627 (1999)
323. Y.Y.Wei, G.Eres. *Nanotechnology*, **11** (2), 61 (2000)
324. B.Wei, Z.J.Zhang, G.Ramanathan, P.M.Ajayan. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2985 (2000)
325. A.N.Andriotis, M.Menon, G.E.Froudakis. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3890 (2000)
326. J.-O.Lee, C.Park, J.-J.Kim, J.Kim, J.Wan, K.-H.Yoo. *J. Phys. D*, **33**, 1953 (2000)
327. P.J.de Pablo, E.Graugnard, B.Walsh, R.P.Andres, S.Datta, R.Reifenberger. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 323 (1999)
328. T.Hertel, R.Martel, P.Avouris. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 910 (1998)
329. M.Menon, D.Srivastava. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 4453 (1997)
330. M.Menon, D.Srivastava, S.Saini. *Semicond. Sci. Technol. A*, **13**, 51 (1998)
331. G.Treboux. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10378 (1999)
332. G.Treboux, P.Lapstun, Z.H.Wu, K.Silverbrook. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8671 (1999)
333. G.Treboux, P.Lapstun, K.Silverbrook. *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 402 (1999)
334. D.Zhou, S.Seraphin. *Chem. Phys. Lett.*, **238**, 286 (1995)
335. B.Gan, J.Ahn, Q.Zhang, S.F.Yoon, Rusli, Q.-F.Huang, H.Yang, M.-B.Yu, W.-Z.Li. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 897 (2000)
336. J.Li, C.Padopoulos, J.Xu. *Nature (London)*, **402**, 253 (1999)
337. S.H.Tsai, C.T.Shiu, W.J.Jong, H.C.Shin. *Carbon*, **38**, 1899 (2000)
338. B.C.Satishkumar, P.J.Thomas, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2530 (2000)
339. P.Nagy, R.Ehrlich, L.P.Biro, J.Gyulai. *Appl. Phys. A*, **70**, 481 (2000)
340. L.Venema. *Nature (London)*, **407**, 959 (2000)
341. D.Normille. *Science*, **281**, 632 (1998)
342. D.Temple. *Mater. Sci. Eng. Rep.*, **24** (5), 185 (1999)
343. Y.Chen, S.Patel, Y.Ye, D.T.Shaw, L.Guo. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2119 (1998)
344. A.N.Obraztsov, A.P.Volkov, I.Pavlovsky. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1190 (2000)
345. R.Nesper, H.-J.Muhr. *Chimia*, **52** (10), 571 (1998)
346. H.Ago, F.Cacialli, K.Petritsch, R.H.Friend, Th.Kugler, W.R.Salaneck, Y.Ono, T.Yamabe, K.Tanaka. *Synth. Met.*, **103**, 2494 (1999)
347. Y.V.Gulyaev, N.I.Sinitsyn, G.V.Torgashov, S.T.Mevlyut, A.I.Zhbanov, Y.F.Zakharchenko, Z.Y.Kosakovskaya, L.A.Chernozatonskii, O.E.Glukhova, I.G.Torgashov. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 422 (1997)
348. L.A.Chernozatonskii, Yu.V.Gulyaev, Z.Ya.Kosakovskaya, N.I.Sinitsyn, G.V.Torgashov, Yu.F.Zakharchenko, E.A.Fedorov, V.P.Val'chuk. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 63 (1995)
349. W.A.de Heer, W.S.Basca, A.Chatelain, T.Gerfin, R.Humphrey-Baker, L.Forro, D.Ugarte. *Science*, **268**, 845 (1995)
350. W.A.de Heer, A.Chatelain, D.Ugarte. *Science*, **270**, 1179 (1995)
351. J.M.Bonard, J.P.Salvetat, T.Stöckli, W.A.de Heer, L.Forro, A.Chatelain. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 918 (1998)
352. Q.H.Wang, T.D.Corrigan, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3308 (1997)
353. P.G.Collins, A.Zettl. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1969 (1996)
354. A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lou, S.G.Kim, D.Tomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **269**, 1550 (1995)
355. J.-M.Bonard, T.Stöckli, F.Maier, W.A.de Heer, A.Châtelain, J.-P.Salvetat, L.Forry. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1441 (1998)
356. C.Wu. *Sci. News*, **154** (8), 116 (1998)
357. J.-M.Bonard, J.-P.Salvetat, T.Stöckli, L.Forry, A.Châtelain. *Appl. Phys. A*, **69**, 245 (1999)
358. V.V.Zhirnov, A.B.Voronin, E.I.Givargizov, A.L.Meshcheryakova. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2034 (1996)
359. J.M.Kim, W.B.Chi, N.S.Lee, J.E.Jung. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1184 (2000)
360. J.I.Sohn, S.Lee, Y.-H.Song, S.-Y.Choy, R.-I.Cho, K.-S.Nam. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 901 (2001)
361. W.-K.Hong, H.-C.Shin, S.-H.Tdai, F.-G.Tarntai, H.-C.Cheng. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt. 2, 9A/B, L925 (2000)
362. R.Schlessier, R.Collazzo, C.Bower, O.Zhou, Z.Sitar. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1201 (2000)
363. D.Lovall, M.Buss, E.Graugnard, R.P.Andres, R.Reifenberger. *Phys. Rev. B*, **61**, 5683 (2000)

364. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura, A.Kasuya, Y.Nishina. *Nature (London)*, **389**, 554 (1997)
365. Y.Saito, K.Hamaguchi, K.Hata, K.Tohji, A.Kasuya, Y.Nishina, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura. *Ultramicroscopy*, **73** (1–4), 1 (1998)
366. R.Z.Ma, C.L.Xu, B.Q.Wei, J.Liang, D.H.Wu, D.J.Li. *Mater. Res. Bull.*, **34**, 741 (1999)
367. L.Dai, A.W.H.Mau. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1891 (2000)
368. P.M.Ajayan. *Adv. Mater.*, **7**, 489 (1995)
369. M.Kusunoki, T.Suzuki, K.Kaneko, M.Ito. *Philos. Mag. Lett.*, **79** (4), 153 (1999)
370. M.Kusunoki, M.Rokkaku, T.Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2620 (1997)
371. R.V.Parthasarathy, K.L.N.Phani, C.R.Martin. *Adv. Mater.*, **7**, 896 (1995)
372. T.Kyotani, L.Tsai, A.Tomita. *Chem. Mater.*, **8**, 2190 (1996)
373. G.Che, B.B.Lakshmi, C.R.Martin, E.R.Fischer, R.S.Ruoff. *Chem. Mater.*, **10**, 260 (1998)
374. G.Che, B.B.Lakshmi, E.R.Fischer, C.R.Martin. *Nature (London)*, **393**, 346 (1998)
375. J.S.Suh, J.S.Lee. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2047 (1999)
376. W.Z.Li, S.S.Xie, L.X.Qian, B.H.Chang, B.S.Zou, W.Y.Zhou, R.A.Zhao, G.Wang. *Science*, **274**, 1701 (1996)
377. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, C.Y.Wang, L.Lu, W.Y.Zhou, W.Z.Li, L.X.Qian. *Nature (London)*, **394**, 631 (1998)
378. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, L.F.Sun, W.Y.Zhou, G.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 97 (1999)
379. S.Fan, M.G.Chapline, N.R.Franklin, T.W.Tombler, A.M.Cassell, H.Dai. *Science*, **283**, 512 (1999)
380. *Phys. Status Solidi A*, **182** (1), (2000)
381. J.Kong, H.Soh, A.Cassell, C.F.Quate, H.Dai. *Nature (London)*, **395**, 878 (1998)
382. J.Kong, C.Zhou, A.Morpurgo, H.Soh, C.Marcus, C.Quate, H.Dai. *Appl. Phys. A*, **69**, 305 (1999)
383. A.Cassell, N.R.Franklin, T.W.Tombler, E.M.Chan, J.Han, H.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7975 (1999)
384. А.Н.Степанова, Е.И.Гиваргизов, В.И.Муратова. В кн. 9 *Национальная конференция по росту кристаллов. (Тез. докл.)*. ИК РАН, Москва, 2000. С. 320
385. H.Kind, J.-M.Bonard, C.Emmenegger, L.-O.Nilsson, K.Hernadi, E.Maillard-Schaller, L.Schlappbach, L.Foray, K.Kern. *Adv. Mater.*, **11**, 1285 (1999)
386. C.N.R.Rao, A.Govindaraj, R.Sen, B.S.Satishkumar. *Mater. Res. Innovat.*, **2** (3), 128 (1998)
387. C.N.R.Rao, R.Sen, B.S.Satishkumar, A.Govindaraj. *Chem. Commun.*, 1525 (1998)
388. S.Huang, L.Dai, A.W.H.Mau. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4223 (1999)
389. Y.Yang, S.Huang, H.He, A.W.H.Mau, L.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10832 (1999)
390. S.Huang, A.W.H.Mau, T.W.Turney, P.White, L.Dai. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2194 (2000)
391. F.Rohmund, L.K.L.Falk, E.E.B.Campbell. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 369 (2000)
392. Z.F.Ren, Z.P.Huang, J.H.Xu, P.B.Wang, M.P.Siegel, P.N.Provencio. *Science*, **282**, 1105 (1998)
393. Z.P.Huang, J.W.Xu, Z.F.Ren, J.H.Wang, M.P.Siegel, P.N.Provencio. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3845 (1998)
394. A.M.Bonnot, M.N.Séméria, J.F.Boronat, T.Fournier, L.Pontonnier. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 852 (2000)
395. X.Xu, G.R.Brandes. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2549 (1999)
396. C.J.Lee, D.W.Kim, T.J.Lee, Y.C.Chi, Y.S.Park, W.S.Kim, Y.H.Lee, W.B.Chi, N.S.Lee, K.S.Park, J.M.Kim. *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 461 (1999)
397. C.J.Lee, D.W.Kim, T.J.Lee, Y.C.Chi, Y.S.Park, W.S.Kim, Y.H.Lee, W.B.Chi, N.S.Lee, J.M.Kim, J.C.Chi, S.C.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1721 (1999)
398. C.J.Lee, J.Park, S.Y.Kang, J.H.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 175 (2000)
399. C.J.Lee, J.H.Park, J.Park. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 560 (2000)
400. C.J.Lee, J.Park, S.Y.Kang, J.H.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 554 (2000)
401. O.M.Küttel, O.Groening, C.Emmenegger, L.Schlappbach. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998)
402. Y.Saito, S.Uemura, K.Hamaguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (3B), L346 (1998)
403. Y.Saito, K.Hamaguchi, S.Uemura, K.Uchida, Y.Tasaka, F.Ikazaki, M.Yumura, A.Kasuya, Y.Nishina. *Appl. Phys. A*, **67**, 95 (1998)
404. Y.Saito. *Bull. Ceramic Soc. Jpn.*, **33**, 434 (1998)
405. Y.Saito, S.Uemura. *Carbon*, **38**, 169 (2000)
406. J.L.Kwo, M.Yokoyama, W.C.Wang, F.Y.Chuang, I.N.Li. *Diam. Relat. Mater.*, **9**, 1270 (2000)
407. Y.Ding, Q.-L.Hang, H.-Z.Zhang, S.-Q.Feng, Z.-G.Bai, D.-P.Yu, Z.-X.Zhang, Z.-Q.Xue, Z.-J.Shi, Y.-F.Lian, Z.-N.Gu. *Chin. Phys. Lett.*, **16**, 117 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 12291 (1999)
408. O.R.Monteiro, V.P.Mammana, M.C.Salvadori, J.W.Ager III, S.Dimitrijevic. *Appl. Phys. A*, **71**, 121 (2000)
409. W.B.Chi, Y.H.Lee, N.S.Lee, J.H.Kang, S.H.Park, H.Y.Kim, D.S.Chung, S.M.Lee, S.Y.Chung, J.M.Kim. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt.1, 5A, 2560 (2000)
410. Y.-K.Kwon, D.Tomanek, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1470 (1999)
411. T.Rueckes, K.Kim, E.Joselevich, G.Y.Tseng, C.-L.Cheung, C.M.Lieber. *Science*, **289**, 94 (2000)
412. J.K.Gimzewski, T.A.Jung, M.T.Cuberes, R.R.Schlittler. *Surf. Sci.*, **386**, 101 (1997)
413. H.Tang, M.T.Cuberes, C.Joachim, J.K.Gimzewski. *Surf. Sci.*, **386**, 115 (1997)
414. T.A.Jung, R.R.Schlittler, J.K.Gimzewski, H.Tang, C.Joachim. *Science*, **271**, 181 (1996)
415. M.F.Crommie, C.P.Lutz, D.M.Eigler. *Science*, **262**, 218 (1993)
416. Ph.Avouris, I.-W.Lyo, Y.Hasegawa. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1725 (1993)
417. I.-W.Lyo, Ph.Avouris. *Science*, **253**, 173 (1991)
418. T.-C.Shen, C.Wang, G.C.Abeln, J.R.Tucker, J.W.Lyding, Ph.Avouris, R.E.Walkup. *Science*, **268**, 1590 (1995)
419. D.H.Huang, M.Aono. *Surf. Sci.*, **386**, 166 (1997)
420. T.Komeda, R.Hasunuma, H.Mukaida, H.Tokumoto. *Surf. Sci.*, **377**–**379**, 149 (1997)
421. H.Dai, J.H.Hafner, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **384**, 147 (1996)
422. F.N.Dzegilenko, D.Srivastava, S.Saini. *Nanotechnology*, **9**, 325 (1998)
423. H.Dai, N.Franklin, J.Han. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1508 (1998)
424. A.Okazaki, S.Akita, H.Nishijima, Y.Nakayama. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** B, Pt. 1, 6 B, 3744 (2000)
425. D.M.Eigler, E.K.Schweizer. *Nature (London)*, **344**, 524 (1990)
426. J.A.Stroscio, D.M.Eigler. *Science*, **254**, 1319 (1991)
427. P.Král, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 5373 (1999)
428. T.W.Tombler, C.Zhou, L.Alexseyev, J.Kong, H.Dai, L.Liu, C.S.Jayanthi, M.Tang, S.-Y.Wu. *Nature (London)*, **405**, 769 (2000)
429. K.Tsukagoshi, B.P.Alphenaar, H.Ago. *Nature (London)*, **401**, 572 (1999)
430. J.Hone, B.Batlogg, Z.Benes, A.T.Johnson, J.E.Fisher. *Science*, **289**, 1730 (2000)
431. S.Berber, Y.-K.Kwon, D.Tomanek. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000)
432. J.Hone, A.Zettl, M.Whitney. *Synth. Met.*, **103**, 2498 (1999)
433. J.Hone, M.Whitney, C.Piskoti, A.Zettl. *Phys. Rev. B*, **59**, R2514 (1998)
434. M.Endo, C.Kim, K.Nishimura, T.Fujino, K.Miyashita. *Carbon*, **38**, 183 (2000)
435. J.Zhao, A.Buldum, J.Han, J.P.Lu. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1706 (2000)
436. B.Gao, A.Kleinhammes, C.Bower, L.Fleming, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 153 (1999)
437. E.Frackowiak, S.Gautier, H.Gaucher, S.Bonnamy, F.Beguin. *Carbon*, **37**, 61 (1999)
438. F.Leroux, K.Metenier, S.Gautier, E.Frackowiak, S.Bonnamy, F.Beguin. *J. Power Sources*, **81**–**82** (1–2), 317 (1999)

439. S.Gautier, E.Frackowiak, S.Bonnamy, F.Beguin. In *Proceedings of Electrochemical Society 1998. (Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerene and Related Materials)*. P. 1291; *Chem. Abstr.*, **129**, 307743 (1998)
440. V.A.Nalimova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 5, (1998)
441. D.E.Sklovsky, H.Gaucher, G.H.Bondarenko, S.Menu, F.Beguin, S.Bonnamy, J.Conard, V.A.Nalimova. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **310**, 165 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 75448 (1998)
442. G.T.Wu, C.S.Wang, X.B.Zhang, H.S.Tang, Z.F.Qi, W.Z.Li. *J. Power Sources*, **75** (1), 175 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 218927 (1998)
443. G.Sandrock. *J. Alloys Compd.*, **293–295**, 877 (1999)
444. A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben. *Nature (London)*, **386**, 377 (1997)
445. C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.Lamy de la Chapelle, S.Lefrant, P.Denier, R.Lee, J.E.Fischer. *Nature (London)*, **388**, 756 (1997)
446. A.Chambers, C.Park, R.T.K.Baker, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4253 (1998)
447. P.Chen, X.Wu, J.Lin, K.L.Tan. *Science*, **285**, 91 (1999)
448. H.M.Cheng, C.Liu, H.T.Cong, M.S.Dresselhaus. *Carbon*, **37**, 1649 (1999)
449. C.Liu, Y.Fan, M.Liu, H.T.Cong, H.M.Dresselhaus. *Science*, **286**, 1127 (1999)
450. Y.Ye, C.C.Ahn, C.Witham, B.Fultz, J.Liu, A.G.Rinzler, D.Colbert, K.A.Smith, R.E.Smalley. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2307 (1999)
451. R.R.Bacsa, Ch.Laurent, A.Peigney, W.S.Bacsa, Th.Vaugien, A.Rousset. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 566 (2000)
452. *Chem. Eng. News*, **77** (27), 29 (1999)
453. R.T.Yang. *Carbon*, **38**, 623 (2000)
454. C.Park, P.E.Anderson, A.Chambers, C.D.Tan, R.Hidalgo, N.M.Rodriguez. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10572 (1999)
455. G.C.Carter, F.L.Carter. In *Metal–Hydrogen Systems*. (Ed. T.N.Veziroglu). Pergamon Press, Oxford, 1981. P. 503
456. S.Hynek, W.Füller, J.Bentley. *Int. J. Hydrot. Energy*, **22**, 601 (1997)
457. J.E.Fischer. *Chem. Innovat.*, **30** (10), 21 (2000)
458. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшледер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **70**, 149 (2001)
459. C.Nützenadel, A.Züttel, D.Chartouni, L.Schlapbach. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 30 (1999)
460. N.Rajalakshmi, K.S.Dhathathreyan, A.Gavindaraj, B.S.Satishkumar. *Electrochim. Acta*, **45**, 4511 (2000)
461. M.R.Pederson, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2689 (1992)
462. M.Rzepka, P.Lamb, M.A.de la Casa-Lillo. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10894 (1998)
463. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **110**, 577 (1999)
464. Q.Wang, J.K.Johnson. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 277 (1999)
465. F.Darkrim, D.Levesque. *J. Chem. Phys.*, **109**, 4981 (1998)
466. S.M.Lee, K.S.Park, Y.Ch.Choi, Y.S.Park, J.M.Bok, D.J.Bae, K.S.Nahm, Y.G.Choi, S.Ch.Yu, N.-G.Kim, T.Frauenheim, Y.H.Lee. *Synth. Met.*, **113**, 209 (2000)
467. S.M.Lee, Y.H.Park. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2877 (2000)
468. V.Simonyan, P.Diep, J.K.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **111**, 9778 (1999)
469. K.A.Williams, P.C.Eklund. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 352 (2000)
470. R.H.Baughman. *Science*, **290**, 1310 (2000)
471. C.Niu, E.K.Siche, R.Hoch, D.Moy, H.Tennent. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997)
472. C.Liu, A.J.Bard, F.Wudl, I.Weitz, J.R.Heath. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 577 (1999)
473. R.Ma, J.Liang, B.Wei, B.Jang, C.Xu, D.Wu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2563 (1999)
474. J.Kong, N.R.Franklin, C.Zhou, M.G.Chapline, S.Peng, K.Cho, H.Dai. *Science*, **287**, 622 (2000)
475. J.R.Wood, H.H.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2883 (2000)
476. J.K.Campbell, L.Sun, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3779 (1999)
477. J.-J.Davis, R.J.Coles, H.A.O.Hill. *J. Electroanal. Chem.*, **440** (1–2), 279 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 120894 (1998)
478. Z.Guo, P.J.Sadler, S.C.Tsang. *Adv. Mater.*, **10**, 701 (1998)
479. F.Balavoine, P.Schultz, C.Richard, V.Mallouth, T.W.Ebbesen, C.Mioskowski. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 1912 (1999)
480. J.H.Hafner, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9750 (1999)
481. J.H.Hafner, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **398**, 761 (1999)
482. C.L.Cheung, J.H.Hafner, C.M.Lieber. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **97**, 3809 (2000)
483. C.L.Cheung, J.H.Hafner, T.W.Odom, K.Kim, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3136 (2000)
484. H.Nishijima, S.Kamo, S.Akita, Y.Nakayama, K.I.Hohmura, S.H.Yoshimura, K.Takahashi. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 4061 (1999)
485. Y.Nakayama, H.Nishijima, S.Akita, K.I.Hohmura, S.H.Yoshimura, K.Yakeyashi. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 661 (2000)
486. R.M.D.Stevens, N.A.Frederick, B.L.Smith, D.E.Morse, G.D.Stucky, P.K.Hansma. *Nanotechnology*, **11**, 1 (2000)
487. R.Stevens, C.Nguyen, A.Cassell, L.Delzeit, M.Meyyappan, J.Han. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3453 (2000)
488. J.A.Harrison, S.J.Stuart, D.H.Robertson, C.T.White. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9682 (1997)
489. S.S.Wong, A.T.Woolley, T.W.Odom, J.-L.Huang, P.Kim, D.V.Velenov, C.M.Lieber. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3465 (1998)
490. N.Chi, T.Uchihashi, H.Nishijima, T.Ishida, W.Mizutani, M.Ishikawa, H.Tokumoto. *Jpn. J. Appl. Phys. B*, **39**, Pt.1, 6B, 3707 (2000)
491. F.-X.Zha, R.Czerw, D.L.Carroll, Ph.Kohler-Redlich, B.-Q.Wei, A.Loiseau, S.Roth. *Phys. Rev. B*, **61**, 4884 (2000)
492. S.S.Wong, J.D.Harper, P.T.Lansbury, C.M.Lieber. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 603 (1998)
493. A.T.Woolley, G.Guillemette, C.L.Cheung, D.E.Housman, C.M.Lieber. *Nat. Biotechnol.*, **18**, 760 (2000)
494. K.I.Hohmura, Y.Itokazu, S.H.Yoshimura, G.Mizuguchi, Y.Masamura, K.Takeyasu, Y.Shiomi, T.Tsurimoto, H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama. *J. Electron. Microscopy*, **49**, 415 (2000)
495. T.Uchihashi, N.Chi, M.Tanigawa, M.Ashino, Y.Sugawara, H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama, H.Tokumoto, K.Yokoyama, S.Morita, M.Ishikawa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, Pt. 2, 8B, L887 (2000)
496. S.B.Arnason, A.G.Rinzler, Q.Hudspeth, A.F.Habard. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2842 (1999)
497. J.Li, A.M.Cassell, H.Dai. *Surf. Interface Anal.*, **28** (1), 8 (1999)
498. T.W.Ebbesen, P.M.Ajayan. *Nature (London)*, **358**, 220 (1992)
499. N.M.Rodriguez, M.S.Kim, R.T.Baker. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13108 (1994)
500. B.Coq, J.M.Planeix, V.Brottons. *Appl. Catal. A, Gen.*, **173**, 175 (1998)
501. V.Brottons, B.Coq, J.M.Planeix. *J. Mol. Catal. A, Chem.*, **116**, 397 (1997)
502. J.M.Planeix, N.Cousteil, B.Coq, V.Brottons, P.S.Kumbhar, R.Dutartre, P.Geneste, P.Bernier, P.M.Ajayan. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7935 (1994)
503. J.Z.Luo, L.Z.Gao, Y.L.Leung, C.T.Au. *Catal. Lett.*, **66** (1–2), 91 (2000)
504. P.J.Britto, K.S.V.Santhapam, A.Rubio, J.A.Alonso, P.M.Ajayan. *Adv. Mater.*, **11**, 154 (1999)
505. K.Murata, K.Kaneko, F.Kokai, K.Takahashi, M.Yudasaka, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 14 (2000)
506. J.A.Nisha, M.Yudasaka, S.Bandow, F.Kokai, K.Takahashi, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 381 (2000)
507. R.-H.Xie. *Nuovo Cimento*, **19**, 1867 (1997)
508. R.Xie, J.Jiang. *J. Appl. Phys.*, **83**, 3001 (1998)
509. R.Xie, J.Jiang. *Chem. Phys. Lett.*, **280**, 66 (1997)
510. R.Xie, J.Jiang. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1029 (1997)
511. R.-H.Xie. *J. Chem. Phys.*, **108**, 3626 (1998)
512. R.H.Xie, Q.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 211 (1999)
513. R.H.Xie. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 379 (1999)
514. V.Margulis, T.Sizikova. *Physica B*, **245**, 173 (1998)
515. X.Wan, J.Dong, D.Xing. *Phys. Rev. B*, **58**, 6756 (1998)
516. J.Jiang, J.Dong, X.Wan, D.Xing. *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.*, **31**, 3079 (1998)

517. Vl.A.Margulis, E.A.Gaiduk, E.N.Zhidkin. *Diam. Relat. Mater.*, **8**, 1240 (1999)
518. S.Wang, W.Huang, H.Yang, Q.Gong, Z.Shi, X.Zhou, D.Qiang, Z.Gu. *Chem. Phys. Lett.*, **320**, 411 (2000)
519. L.Vivien, E.Anglaret, D.Riehl, F.Bacou, C.Journet, C.Goze, M.Andrieux, M.Brunet, F.Lafonta, P.Bernier, F.Hache. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 317 (1999)
520. S.R.Mishra, H.S.Rawat, S.C.Mehendale, K.C.Rustagi, A.K.Sood, R.Bandyopadhyay, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **317**, 510 (2000)
521. X.Sun, R.Q.Yu, G.Q.Xu, T.S.A.Hor, W.Ji. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3632 (1998)
522. P.Chen, X.Wu, X.Sun, J.Liu, W.Ji, K.L.Tan. *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 2548 (1999)
523. X.Liu, J.Si, B.Chang, G.Xu, Q.Yang, Z.Pan, S.Xie, P.Ye, J.Fan, M.Wan. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 164 (1999)
524. K.Bubke, H.Gnewuch, H.Hempstead, J.Hammer, M.L.H.Green. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1906 (1997)
525. P.Kim, C.M.Lieber. *Science*, **286**, 2148 (1999)
526. A.Globus, D.Bailey, J.Han, R.Jaffe, C.Levit, R.Merkle, D.Srivastava. *J. Br. Interplanet. Soc.*, **51**, 145 (1998)
527. A.Globus, C.Bauschlicher, J.Han, R.Jaffe, C.Levit, D.Srivastava. *Nanotechnology*, **9**, 192 (1998)
528. B.S.Files. *J. Nanopart. Res.*, **1**, 507 (1999)
529. B.S.Files. *Proceedings NanoSpace'98*. Houston, TX, 1998
530. J.Han, A.Globus, R.Jaffe, G.Deardorff. *Nanotechnology*, **8** (3), 95 (1997)
531. D.Srivastava. *Nanotechnology*, **8** (4), 186 (1997)
532. R.E.Tuzun, K.Sohlberg, D.W.Noid, B.G.Sumpter. *Nanotechnology*, **9** (1), 37 (1998)
533. J.Cumings, A.Zettl. *Science*, **289**, 602 (2000)
534. M.-F.Yu, O.Lourie, M.J.Dyer, K.Moloni, T.F.Kelly, R.S.Ruoff. *Science*, **287**, 637 (2000)
535. M.-F.Yu, M.J.Dyer, G.D.Skidmore, H.W.Rhors, X.K.Lu, K.D.Ausman, J.R.V.Ehr, R.S.Ruoff. *Nanotechnology*, **10**, 244 (1999)
536. M.-F.Yu, B.I.Yakobson, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8764 (2000)
537. P.M.Ajayan, J.-C.Charlier, A.G.Rinzler. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **96**, 14199 (1999)
538. Q.Jiang, N.Aya, F.G.Shi. *Appl. Phys. A*, **64**, 627 (1997)
539. R.Raj. *Phys. Status Solidi A*, **166**, 529 (1998)
540. C.Carraro. *Phys. Rev. B*, **61**, R16351 (2000)
541. A.F.Morpurgo, J.Kong, C.M.Marcus, H.Dai. *Science*, **286**, 283 (1999)
542. В.И.Цебро, О.Е.Омельяновский. Успехи физ. наук, **170**, 906 (2000)
543. M.Su, Y.Li, B.Maynor, A.Buldum, J.P.Lu, J.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6505 (2000)
544. A.K.MacKnight, A.Zakhidov, R.Baughman, M.Grac, V.Rakov, V.Ufimtsev, O.Jouravlev. *NASA Microgravity. Materials of Scientific Conference. (Preprint)*. Huntsville, AL, 2000
545. M.Ishigami, J.Cumings, A.Zettl, S.Chen. *Chem. Phys. Lett.*, **319**, 457 (2000)
546. J.L.Hutchison, N.A.Kiselev, E.P.Krinichnaya, A.V.Krestinin, R.O.Loutfy, A.P.Morawsky, V.E.Muradyan, E.D.Obraztsova, J.Sloan, S.V.Terekhov, D.N.Zakharov. *Carbon*, **39**, 761 (2001)
547. J.M.Calderon Moreno, S.S.Swamy, T.Fujino, M.Yoshimura. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 317 (2000)
548. M.L.Terranova, S.Piccirillo, V.Sessa, P.Sbornicchia, M.Rossi, S.Botti, D.Manno. *Chem. Phys. Lett.*, **327**, 284 (2000)
549. N.Grobert, M.Terrones, S.Trasobares, K.Kondratos, H.Terrones, J.Olivares, J.P.Jang, Ph.Redlich, W.K.Hsu, C.L.Reeves, D.J.Wallis, Y.Q.Zhu, J.P.Hare, A.J.Pidduck, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Appl. Phys. A*, **70** (2), 175 (2000)
550. A.A.Setlur, S.P.Doherty, J.Y.Dai, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3008 (2000)
551. Y.Ando, X.Zhao, K.Hirahata, K.Suenaga, S.Bandow, S.Iijima. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 580 (2000)
552. V.D.Blank, I.G.Gorlova, J.L.Hutchison, N.A.Kiselev, A.B.Ormont, E.V.Polyakov, J.Sloan, D.N.Zakharov, S.G.Zybtsev. *Carbon*, **38**, 1217 (2000)
553. A.T.Matveev, D.Golberg, V.P.Novikov, L.L.Klimkovich, Y.Bando. *Carbon*, **39**, 155 (2001)
554. *Chem. Eng. News*, **78** (9), 36 (2000)
555. W.Z.Li, L.X.Qian, S.F.Qian, W.Y.Zhou, G.Wang, C.S.Fu, R.A.Zhao, S.S.Xie. *Sci. China A*, **39**, 657 (1996)
556. R.L.Vander Wal, T.M.Ticich, V.E.Curtis. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 217 (2000)
557. R.L.Vander Wal. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 217 (2000)
558. R.Kamalarakan, M.Terrones, T.Seeger, Ph.Kohler-Redlich, M.Rühle, Y.A.Kim, T.Hayashi, M.Endo. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3385 (2000)
559. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов. Успехи химии, **69**, 675 (2000)
560. В.К.Французов, А.П.Петрусенко, Б.В.Пешнев, Ф.Л.Лапидус. Химия твердого топлива, (2), 52 (2000)
561. *Phys. World*, **3**, 6 (2000)
562. K.Hirahara, K.Suenaga, S.Bandow, H.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
563. Д.В.Кирин, Н.Н.Бреславская, П.Н.Дьячков. Докл. АН, **374**, 68 (2000)
564. C.Zhou, J.Kong, E.Yenilmez, H.Dai. *Science*, **290**, 1552 (2000)
565. M.Ouyang, J.-L.Huang, C.L.Cheung, C.M.Lieber. *Science*, **291**, 97 (2001)
566. E.Nagao, H.Nishijima, S.Akita, Y.Nakayama, J.A.Dvorak. *J. Electron Microscopy*, **49**, 453 (2000)
567. M.P.Mattson, R.C.Haddon, A.M.Rao. *J. Mol. Neurosci.*, **14**, 175 (2000)
568. R.Q.Long, R.T.Yang. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2058 (2001)
569. Y.Jiang, Y.Wu, S.Zhang, C.Xu, W.Yu, Y.Xie, Y.Qian. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12383 (2000)
570. L.Ji, J.Lin, H.C.Zeng. *Chem. Mater.*, **12**, 3466 (2000)
571. J.N.Coleman, D.F.O'Brian, A.B.Dalton, B.McCarthy, B.Lahr, A.Drury, R.C.Barclie, W.J.Blaau. *Chem. Commun.*, 2001 (2000)
572. Z.Shi, Y.Lian, X.Zhou, Z.Gu, Y.Zhang, S.Iijima, Q.Gong, H.Li, S.-L.Zhang. *Chem. Commun.*, 461 (2000)
573. R.Ma, B.-Q.Wei, C.Xu, J.Liang, D.Wu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 1813 (2000)

## THE CHEMISTRY AND APPLICATION OF CARBONS NANOTUBES

**E.G.Rakov**

D.I.Mendeleev Russian University of Chemical Technology  
9, Miusskaya pl., 125047 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)490–7523

The main chemical and physicochemical properties and methods of modification of carbon nanotubes, a new promising material, are considered. The established and potential applications of nanotubes are described.

Bibliography — 573 references.

Received 13th February 2001