

Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование

А.Л.Ивановский

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343) 274–4495*

Открытие новой аллотропной формы углерода — протяженных квазиодномерных трубчатых структур нанометрового размера (углеродных нанотрубок) — и широкие перспективы применения наноматериалов на их основе инициировали многочисленные работы по поиску и созданию нанотрубчатых структур иных веществ. Рассмотрены некоторые свойства и основные методы синтеза неуглеродных нанотрубок. Проанализированы работы по моделированию электронной структуры этих уникальных объектов. Обсуждены основные результаты экспериментальных и теоретических исследований в указанных направлениях.

Библиография — 328 ссылок.

Оглавление

I. Введение	203
II. Методы получения неуглеродных нанотрубок	205
III. Моделирование структуры и прогнозирование свойств нанотрубок на основе бора, кремния, германия и фосфора	211
IV. Теоретические модели нанотрубок на основе соединений <i>p</i> - и <i>d</i> -элементов	213
V. Модели гибридных нанотрубчатых структур	217
VI. Заключение	219

I. Введение

Интенсивное развитие работ по изучению нанотрубчатых форм вещества (тубуленов или нанотрубок (НТ)) началось после того, как в 1991 г. в катодном конденсате при электродуговом разряде между графитовыми электродами были обнаружены полые углеродные структуры цилиндрической формы, длина которых на порядки превышала их диаметр.¹ Новый квазиодномерный кластер углерода назвали фуллереновым тубуленом и провели² расчет его электронного спектра (ЭС). Оказалось, что исследованная углеродная трубка имеет ЭС, характерный для металлов.

Нанотрубки сразу привлекли повышенное внимание экспериментаторов и теоретиков как представители новой квазиодномерной аллотропной модификации углерода в ряду ранее известных 3D (алмаз) → 2D (графит) → 1D (карбин) → 0D (фуллерен). За прошедшее время НТ из экзотических объектов уникальных экспериментов и теоретических расчетов превратились в предмет крупномасштабных физико-химических исследований, их необычные свойства стали основой многих смелых технологических решений. В настоящее время НТ нашли широкое практическое применение, они стали коммерческим продуктом и предметом маркетинговых исследований.

Сведения о строении, свойствах, методах синтеза и применении углеродных НТ можно найти в огромном числе оригинальных работ, они обобщены в ряде монографий (см., например,^{3–7}) и многих обзорах (см., например,^{8–32}).

В отечественной научной периодике за последние годы опубликован ряд обзорных работ^{15, 16, 21, 24–27}, в которых обсуждены способы получения и методы исследования свойств углеродных НТ.^{15, 16} Основные принципы теоретического моделирования структуры и электронного строения НТ изложены в монографии⁷ и статьях^{21, 26}. Методы синтеза таких НТ детально описаны в работе²⁴. В статье²⁷ приведены новейшие данные по химии и применению углеродных НТ, рассматриваемых как перспективные материалы для современных технологий, а в работе²⁵ обсуждена возможность использования НТ в качестве «резервуаров» для хранения водорода. Популярное изложение общих сведений об углеродных НТ можно найти в работах^{33, 34}.

Сразу после публикации статьи¹ перед исследователями возник ряд вопросов, ответы на которые принципиально важны для развития физики и химии НТ и перспектив их практического использования.

1. Какова природа и механизм формирования НТ? Существуют ли физические или химические требования, ограничивающие круг веществ, которые могут быть получены в нанотрубчатой форме?

2. Какими физико-химическими свойствами должны обладать вещества — потенциальные кандидаты для получения на их основе НТ?

3. Каковы особенности методов получения неуглеродных НТ? В чем состоит их материаловедческая и технологическая значимость?

Развитие представлений о неуглеродных НТ с самого начала происходило за счет сочетания усилий экспериментаторов (работы по получению НТ, исследованию их функцио-

А.Л.Ивановский. Доктор химических наук, заведующий лабораторией физических методов исследования твердого тела ИХТТ УрО РАН. Телефон: (343) 274–5331, e-mail: ivanovskii@ihim.uran.ru
Область научных интересов: квантовая химия твердого тела, теория химической связи, компьютерное материаловедение.

нальных характеристик) и теоретиков (работы по моделированию новых нанотубулярных форм, прогнозированию их структуры и свойств).

В 1992 г. были синтезированы³⁵ первые неуглеродные НТ на основе слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама. В 1994 г. была предсказана^{36–38} возможность существования тубуленов на основе гексагонального нитрида бора — BN-нанотубуленов — и показано, что их диэлектрические свойства должны быть устойчивы при изменении геометрических характеристик. Этот чрезвычайно важный для развития нанoeлектроники прогноз инициировал многочисленные работы по получению таких НТ.

К настоящему времени синтезировано и предсказано существование большого числа неуглеродных НТ. Наряду с упоминавшимися выше, получены НТ на основе силицида германия, а также дихалькогенидов, сульфидов, хлоридов и оксидов переходных металлов. Осуществлено моделирование структуры и электронного строения различных гипотетических НТ, состоящих из бора, фосфора, кремния, германия, диборидов переходных металлов; обсуждены механизмы их роста; изучены свойства некоторых «гибридных» нанотубулярных структур.

Бор-азотные и дихалькогенидные НТ составили предмет специального анализа.^{12,29} Некоторые сведения о синтезе и свойствах неуглеродных НТ можно найти в монографиях^{5, 7, 8} и обзорах^{11, 14, 19, 21, 24}, посвященных углеродным тубуленам.

В настоящем обзоре обсуждено общее состояние исследований в области синтеза и моделирования структуры и электронного строения неуглеродных НТ, получивших наибольшее развитие в последние годы.

Наряду с перечисленными «чисто неуглеродными» НТ рассмотрен класс «переходных» нанотубулярных структур, в состав которых входят как углерод, так и другие *p*-элементы (бор, азот, кремний). Эти НТ, характеризующиеся разнообразными свойствами, могут быть получены вместе с углеродными НТ в рамках единой синтетической процедуры, или синтезированы специально разработанными методами. Среди последних особенно привлекателен метод химического замещения, в котором углеродные НТ выступают в роли исходного реагента.

подавляющее большинство неуглеродных НТ получено (или прогнозируют получить) на основе веществ, имеющих, подобно углероду, слоистые (квазидвумерные) кристаллические структуры. Поэтому при классификации, описании атомной структуры неуглеродных НТ и построении их геометрических моделей широко используют^{7, 12, 21, 29} представления и методы, развитые для углеродных НТ.^{3–10, 15–32} Кратко суммируем те из них, которые будут использованы ниже.

Идеальные углеродные НТ имеют форму цилиндров, стенки которых образованы гексагонами, с атомами углерода в вершинах. Наглядно процедуру формирования нанотубулена можно представить как свертывание «ленты» из атомов углерода, вырезанной из монослоя графита (графеновой сетки). «Разрезание» слоя графита можно осуществлять разными способами: вдоль линий, перпендикулярных или проходящих по связям С—С, или под определенным углом к ним, так называемым хиральным углом θ (рис. 1, *a*). Тогда при сворачивании получаемых «лент» и сшивании их краев возникают два основных типа НТ — нехиральные и хиральные. Среди нехиральных НТ выделяют так называемые зигзагообразные и зубчатые типы. Структуры основных типов НТ представлены на рис. 1, *b*.

Используя базисные векторы графеновой сетки \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , задают вектор

$$\mathbf{c}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2.$$

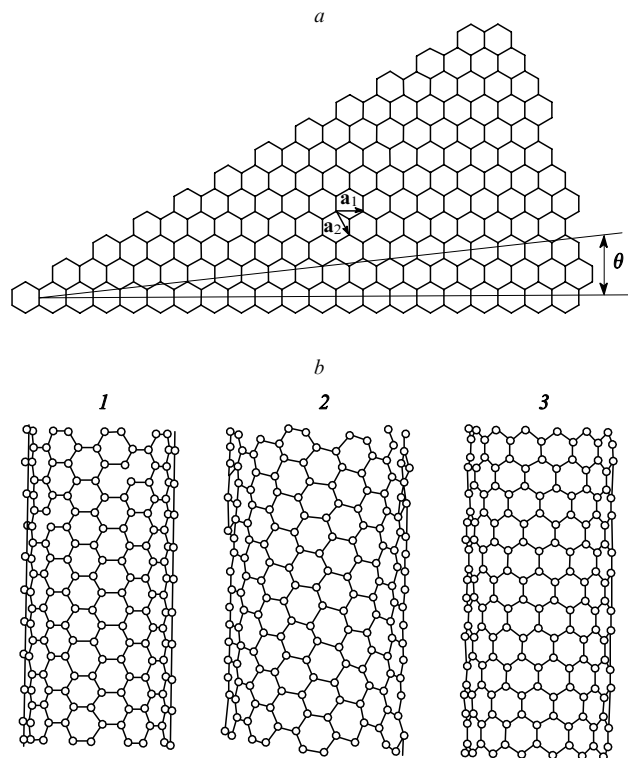


Рис. 1. Модель образования НТ при свертывании в цилиндр графенового слоя (*a*) и типы нанотрубок (*b*).

НТ: 1 — нехиральные зубчатые ($n,0$), 2 — хиральные (n,m), 3 — нехиральные зигзагообразные ($n,0$).

Основные геометрические характеристики тубулена — диаметр (D) и хиральный угол (θ) — однозначно связаны с базисными векторами графеновой сетки индексами n и m следующими соотношениями:

$$D = \frac{|\mathbf{c}_h|}{\pi} = a \sqrt{\frac{3(n^2 + m^2 + mn)}{\pi}},$$

где a — межатомные расстояния в плоской сетке,

$$\theta = \arctan \left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right).$$

В терминах этих индексов соответствующая им НТ обозначается как (n,m) -НТ. Все (n,m) -НТ с $0 < \theta < 30^\circ$ относят к хиральным (спиралевидным). Нехиральные НТ имеют $\theta = 0$ и 30° . При $\theta = 0$ образуется семейство зигзагообразных $(n,0)$ -НТ, получивших название по типу «среза» трубки (см. рис. 1). Хиральный угол для зубчатых (n,n) -НТ равен 30° .

Концы НТ могут быть открыты или закрыты «шапочками» из полусфер фуллеренов. Возможны и другие (например, конические) типы «шапочек». Известны однослойные и многослойные НТ. Последние могут состоять из системы концентрических тубуленов или иметь структуру свитка. Нанотрубки могут быть одиночными или образовывать разнообразные агрегаты (жгуты, сростки и т.д.), в том числе с участием других наночастиц (фуллеренов). Множество возможных агрегатов углеродных НТ описано в обзоре²⁴. Большинство НТ содержат различные дефекты (топологические, дефекты регидризации, дефекты в виде «оборванных» связей). Направленное введение дефектов в структуру НТ позволяет гибко регулировать их функциональные

свойства. Более подробные сведения о типах НТ, их геометрии и упомянутых свойствах можно найти в работах ^{3–32}.

Дальнейшее изложение материала проведено по следующей схеме. Сначала рассмотрены современные методы синтеза неуглеродных НТ. Затем описаны способы получения нанотрубуленов соединений *p*-элементов (BN, BC_x, CN_x, B_xC_yN_z), имеющих наибольшее структурное сходство с углеродными НТ, и других классов химических соединений (дихалькогенидов, оксидов переходных металлов). В заключение охарактеризованы методы (темплатный синтез и «свертывание» пленок), которые имеют достаточно универсальный характер и могут быть пригодны для получения НТ на основе разнообразных сплавов и неорганических соединений.

Затем обсуждены результаты теоретического моделирования структуры и электронного строения неуглеродных НТ методами квантовой химии и молекулярной динамики. Рассмотрены данные о структурных особенностях и возможных методах синтеза гипотетических НТ на основе бора, кремния, фосфора, CN_x, GaN, дихалькогенидов, диборидов переходных металлов и «гибридных» нанотрубулярных структур. Особое внимание уделено прогнозу стабильности и свойств НТ. Кратко рассмотрены данные об электронных свойствах ряда НТ, образующихся в системе В–С–N.^{7,21}

Сведения о физико-химических свойствах неуглеродных НТ пока далеки от исчерпывающих, и их анализ выходит за рамки обзора. Некоторые из наиболее интересных характеристик отдельных групп неуглеродных НТ кратко упомянуты в соответствующих разделах.

II. Методы получения неуглеродных нанотрубок

1. Получение нанотрубок в системе В–С–N

Нанотрубки, образующиеся в системе В–С–N, близки по структуре к углеродным трубулам. Обзор методов получения таких неуглеродных НТ проведем, воспользовавшись последовательностью изложения методов синтеза углеродных НТ, рассмотренных в работе ²⁴. Это позволит сравнить возможности «традиционных» (для углеродных НТ) синтетических методов и новых методов, предложенных для получения неуглеродных НТ.

а. Дуговой метод синтеза

Одним из простейших и широко применяемых методов получения углеродных НТ является электродуговой синтез (см. ^{9, 11, 15, 16, 24, 32}). Известны многочисленные попытки применения этого метода для получения нанотрубуленов в системе В–С–N. Естественно, что в модификациях стандартного метода ^{11, 15, 24} должны быть предусмотрены способы введения в зону реакции наряду с углеродом бора и азота. Как правило, для этого выбирают соответствующие состав атмосферы (например, синтез проводят в токе азота) и (или) композицию испаряемого электрода.

Поскольку нитриды бора являются изоляторами,^{7, 36–38} то в чистом виде они непригодны для изготовления электродов. Впервые BN-нанотрубулены были получены в дуговом разряде (в атмосфере He) между медным катодом и анодом, представлявшим собой нитрид бора, заключенный в вольфрамовый корпус.³⁹ В составе катодного осадка обнаружено большое разнообразие бор-азотных наноструктур различной морфологии, среди которых присутствовали и BN-нанотрубулены. Трубки были многослойными (внутренний и внешний диаметры варьировали соответственно от 1 до 3 и от 6 до 8 нм, а расстояние между стенками ~0.33 нм), их длина превышала 200 нм. Концы НТ были закрыты, роль «шапо-

чек» играли вольфрамсодержащие наночастицы (предположительно состоящие из боридов или нитридов вольфрама). Предполагалось,³⁹ что механизм роста BN-нанотрубуленов включал катализ атомами металла.

В качестве электродов для дугового синтеза НТ в токе азота изучен ряд борсодержащих фаз, например ZrB₂, HfB₂.^{40–43} В последнем случае в плазме присутствуют атомы металлов, которые могут играть роль катализаторов роста BN-нанотрубуленов.

В высокопроизводительном методе⁴⁴ получения НТ на основе BN были применены электроды, состоящие из элементарного бора (99 ат.%) и примесей кобальта или никеля (до 1 ат.%), которые служили катализаторами. Давление азота в камере поддерживали на уровне 380 Торр, сила тока составляла 60 А. Осадок на катоде, расположенном на дне камеры, был серого цвета, тонкая пленка продукта покрывала также боковые стенки камеры. Анализ структуры полученного продукта показал, что он содержал исключительно двухслойные НТ (с диаметрами внешнего и внутреннего BN-цилиндров 2.9 и 2.2 нм и расстоянием между их стенками ~0.37 нм). Эти трубки образовывали пучки (связки). Примесей металлов в НТ обнаружено не было, стехиометрический состав трубок определялся отношением В:N = 1:1. Отметим, что двухслойные НТ на основе BN были получены также при использовании в качестве катода HfB₂.⁴⁰ Механизм и кинетика роста таких двухслойных НТ не выяснены.

Методом сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy (SEM)) установлено, что пучки НТ часто соединяются «узлами», имеющими собственную структуру. Эти узлы состоят из нанокристаллов бора, покрытых многослойными оболочками — своеобразными коконами. Слои нанокоченов сформированы графитоподобным нитридом бора. В статье⁴⁴ предложен метод удаления нанокристаллитов бора из нанокоченов, в результате последние оказываются пустыми и напоминают известные углеродные «луковичные» структуры — онионы.^{3–6} Предлагается рассматривать полые BN-нанокочены как новый наноматериал для химической и электрохимической индустрии. Свойства такого материала можно направленно менять, заполняя коконы определенными атомами или молекулами.

При испарении пористого BC₄N наблюдали⁴⁵ одновременное образование углеродных, BN- и смешанных BNC-нанотрубуленов, однако гомогенных НТ карбонитридов бора получить не удалось, что, по-видимому, связано с существенной разницей в давлении паров газообразных углерода и нитрида бора.

б. Лазерный метод синтеза

Наряду с такими методами получения углеродных НТ, как испарение мишени (графита) под действием электронного и ионного пучков, солнечного света, джоулевого тепла (резистивное испарение), широкое распространение получил²⁴ метод испарения мишени под действием лазерного излучения. Известны попытки^{46, 47} использовать лазерное излучение для синтеза нанотрубуленов, содержащих атомы В, С, N. Мишенью служил гексагональный BN, в камере создавалось высокое давление азота. Наряду с BN-нанотрубуленами, в продуктах присутствовали частицы кубического нитрида бора. С помощью CO₂-лазера осуществлен синтез (в граммовых количествах) однослойных BN-нанотрубуленов.⁴⁸ Установлено, что трубки зигзагообразного типа образуют связки, отмечено также наличие незначительного количества двухслойных BN-нанотрубуленов и фуллереноподобных кластеров нитрида бора.

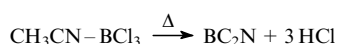
Нанотрубки (и наночастицы), содержащие атомы В, С, N, получали и при других способах облучения мишени. Так, в электронном микроскопе наблюдали⁴⁹ формирование *in situ*

под действием потока электронов на образцы слоистого BC_3 одно- и многооболочечных фуллереноподобных наночастиц карбида бора, причем не исключено, что внутри последних образуется плотноупакованная структура — алмаз, допированный бором. В результате протонно-ионной обработки пиронитрида бора получен микрокомпозиционный материал, включающий блоки из BN-нанотрубуленов, и характеризующийся повышенной пластичностью.⁵⁰

в. Пиролитический метод синтеза

Каталитический пиролиз углеводородов в присутствии металлических катализаторов становится одним из наиболее распространенных и перспективных методов получения углеродных НТ.²⁴

Впервые пиролиз системы $\text{CH}_3\text{CN} - \text{BCl}_3$ в присутствии порошкообразного кобальта при ~ 1270 К использован⁵¹ для получения нанотрубуленов и нановолокон различной морфологии и состава. Более детальные исследования⁵² реакции



показали, что в ее продуктах содержатся НТ, близкие по составу к BC_2N . Однако в стенках НТ гомогенность состава была существенно нарушена и происходила спонтанная сепарация (предположительно в процессе роста НТ) на «островки» C/BN. Наиболее устойчивые НТ содержали слои BN, разделенные графитоподобными слоями углерода.⁵²

Авторами работы⁵³ найдены подходящие системы для синтеза BCN- и CN-нанотрубок пиролитическим способом. Их получали с использованием аддукта $(\text{CH}_3)_3\text{CN}:\text{BN}_3$ (в отношении 1:1) и пиридина соответственно. Реакции проводили при ~ 1270 К, катализатором служил кобальт. Нанотрубки, содержащиеся в продуктах, имели очень широкий разброс по химическому составу и различную морфологию.

Пиролизом смеси ацетилена и диборана (в атмосфере гелия и водорода) получены⁵⁴ борсодержащие углеродные НТ, состав которых варьировал от C_{35}B до C_{50}B . Содержание бора в таких трубках близко к содержанию азота в CN-нанотрубуленах.⁵³ Азотсодержащие углеродные НТ обнаружены также в продуктах каталитического пиролиза триазина.⁵⁵ Авторы работ^{56,57} в качестве прекурсора для получения BN-нанотрубуленов использовали $\text{B}_4\text{N}_3\text{O}_2\text{H}$.

г. Реакции замещения

В работах^{58–60} описан новый химический метод синтеза НТ, основанный на реакциях замещения атомами азота и (или) бора атомов углерода в составе углеродных НТ. Исходными веществами служили углеродные трубки, полученные по одной из известных технологий. Этим методом получен большой набор бор-углеродных (B_xC_{1-x}), бор-углерод-азотных ($\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$) и бор-азотных (BN) многослойных и однослойных НТ, а также их связи.^{58–66}

Например, авторы работы⁶⁰ для синтеза $\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$ -нанотрубок использовали смешанный с B_2O_3 продукт дугового синтеза, который содержал до 70% углеродных НТ, фуллереноподобные нанокластеры, а также аморфный углерод с примесью частиц металлов-катализаторов (Fe/Ni). Реакции проводили в токе азота в температурном интервале 1523–1803 К. Продукты синтеза анализировали с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии энергетических потерь электронов (electron energy loss spectroscopy (EELS)) (рис. 2).

При получасовой термообработке при 1523 К образовывались исключительно бор-углеродные НТ (отношение $\text{B}:\text{C} \approx 0.1$), объединенные в связки. Смесь однослойных

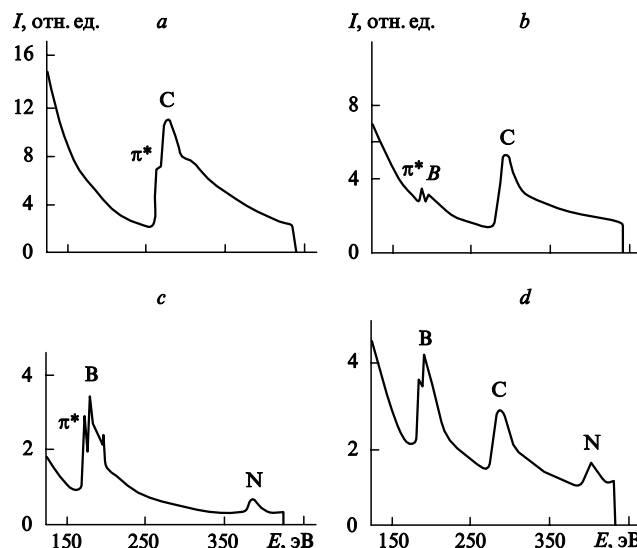
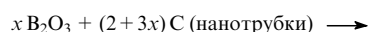


Рис. 2. Спектры энергетических потерь электронов исходных углеродных НТ (a), НТ состава B_xC_{1-x} ($x \approx 0.1$) (b), «стехиометрических» BN-нанотрубуленов (c), нанотрубок $\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$ ($x = y \sim 0.1$) (d), полученных методом химического замещения.⁶⁰ Характерные пики в спектрах отвечают присутствию соответствующих элементов — B, C, N.

(B_xC_{1-x})-, ($\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$)- и BN-нанотрубуленов получали при более высоких температурах (~ 1623 К). В процессе дальнейшего повышения температуры (до 1803 К) исходные углеродные НТ полностью разрушались, при этом основной фракцией становилась смесь гексагонального, ромбоэдрического и турбостатного нитридов бора с незначительными добавками наноразмерных BN-структур: наноконусов, полиэдрических нанокластеров, нановолокон. Образование BN-нанотрубуленов не зафиксировано. Морфология синтезированных BCN-нанотрубуленов во многом повторяла таковую исходных углеродных НТ. $\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$ -Нанотрубулены получены⁶⁷ и как продукты реакций углеродных и CN_x -нанотрубуленов с B_2O_3 и аммонием. Реакции, приводящие к образованию BC- и BN-нанотрубуленов, можно описать^{58,59} следующими уравнениями:



Максимальное содержание бора в (B_xC_{1-x})-нанотрубуленах не превышало ~ 10 ат.%. Для ($\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$)-нанотрубуленов отношения $\text{C}:(\text{B} + \text{N})$ оказались различными в отдельных связках (рис. 3). В некоторых случаях достигнута «стехиометрия» $\text{N}:\text{B} \approx 1.0$. Это обусловлено⁶⁰ селективным характером замещения: вероятность образования «чистых» BN-нанотрубуленов (или, по крайней мере, бор-азотных кластеров в стенках исходных углеродных НТ) гораздо выше вероятности образования НТ при чисто статистическом характере замещения углерода атомами бора и азота.

Интересный результат получен в работе⁶⁰: внутри однослойных BN-нанотрубуленов обнаружены эндоэдральные полиэдрические BN-нанокластеры, которые описаны как четырехоболочечные октаэдрические BN-фуллерены состава $\text{B}_{12}\text{N}_{12}@\text{B}_{76}\text{N}_{76}@\text{B}_{208}\text{N}_{208}@\text{B}_{412}\text{N}_{412}$ (напоминающие углеродные луковичные структуры).⁶⁸ О подобных гибридных нанотрубулярных структурах, состоящих из фуллеренов, рас-

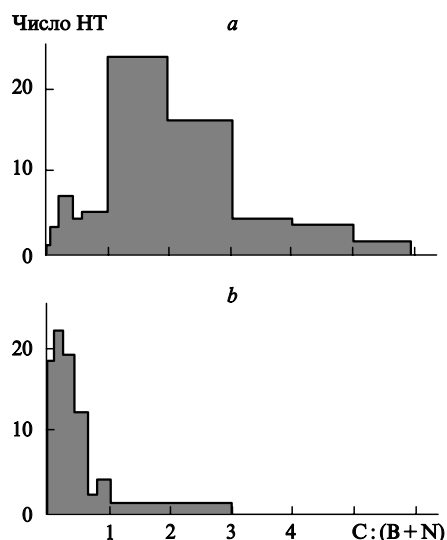


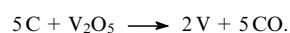
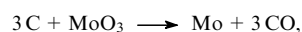
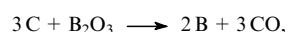
Рис. 3. Гистограмма составов многослойных BCN-нанотрубок при их синтезе по реакции химического замещения из углеродных НТ (при 1773 К в токе азота).⁶³ *a* — без участия оксидов, *b* — в присутствии MoO_2 .

положенных внутри углеродных НТ ($\text{C}_n@\text{C}$), и углеродных НТ, содержащих в своем объеме цепочку эндофуллеренов ($\text{M}@\text{C}_n@\text{C}$), сообщено в работах^{69,70}.

Привлекательные особенности синтеза, предложенного в работах^{58–61}, — простота и эффективность. Возможности метода лимитируются лишь количеством исходного «сырья» — углеродных НТ. Важным фактором является и фиксированный размер НТ, получаемых в системе В–С–N, определяемый параметрами матриц — тех же углеродных НТ. К очевидным недостаткам можно отнести трудности синтеза НТ, однородных по химическому составу.

Рассмотренный метод получил дальнейшее развитие в работах^{63,65,66} и был применен для синтеза связок многослойных BN-нанотрубок. В смесь углеродных НТ и борного ангидрида добавляли MoO_3 ,⁶³ смесь MoO_3 и PbO (см.⁶⁵) или MoO_3 и V_2O_5 ,⁶⁶ процесс проводили в токе азота при 1503–1773 К. Анализ продукта реакции с участием триоксида молибдена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии (transmission electron microscopy (TEM)), показал, что он содержал связки многослойных BN-нанотрубок, большинство из которых (до ~82%) имели нехиральную зигзагообразную геометрию.⁶⁶ Такие НТ были открыты с концов, в отличие от НТ, полученных^{58–60} без использования оксидов металлов.

В работе⁶⁶ с учетом того, что оксиды переходных металлов являются эффективными окислителями углерода, предложен следующий сценарий роста BN-нанотрубок. На первом этапе происходит удаление концевых структур («шапочек»), замыкающих углеродные НТ.



В результате появляется возможность доступа газовой фазы во внутри- и межслойные области многослойных углеродных НТ. Далее одновременно осуществляются процессы замещения углерода в углеродных НТ — снаружи и изнутри (рис. 4), — которые протекают в основном по диффузионному механизму,⁷¹ в результате чего происходит рост BN-нанотрубок.

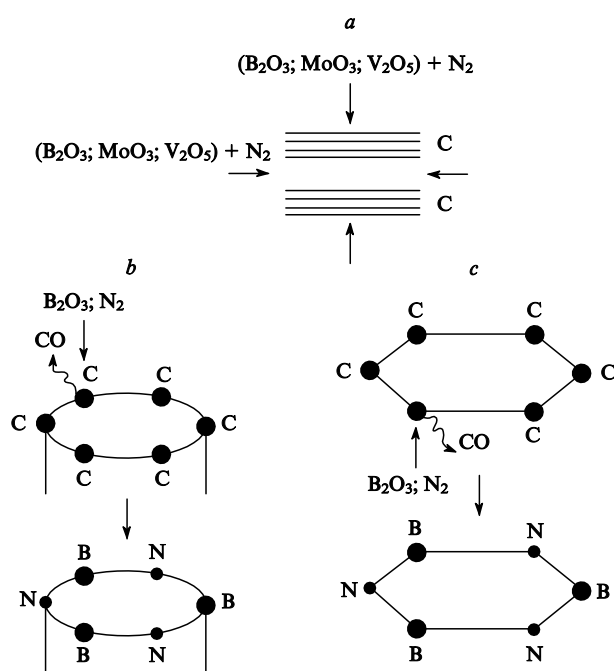


Рис. 4. Схема реакции оксидов и N_2 с многослойной углеродной НТ (*a*) при взаимодействии с ее «открытым» концом (*b*) и боковой поверхностью (*c*) в процессе химического замещения при получении BN-нанотрубок.⁶⁶

С помощью метода ТЕМ высокого разрешения изучена структура связок BN-нанотрубок, полученных в присутствии активатора — PbO .⁷² Все НТ имели зигзагообразную геометрию, их диаметры менялись в пределах от 20 до 30 нм, а оси были расположены строго параллельно. Этот продукт предложено рассматривать как новый наноматериал. Он характеризуется устойчивыми диэлектрическими параметрами и низкой (в сравнении с углеродными НТ) химической активностью.

При анализе структуры многослойных BN-нанотрубок с использованием метода ТЕМ высокого разрешения отмечены возможность сосуществования «упаковок» соседних слоев по гексагональному и ромбоэдрическому типам, изменения структуры стенок от зубчатой к зигзагообразной и заметная полигонизация поперечных сечений НТ.⁷³

Метод замещения был использован⁷⁴ также для получения «нанокабелей» — BN-нанотрубок, заполненных сплавом, состоящим из Ni (40%) и Fe (60%). На первом этапе изготавливали углеродные НТ с наночастицами сплава на концах. Затем эти НТ помещали в газовую смесь B_2O_3 и N_2 и выдерживали при температуре плавления сплава (1723 К) в течение 30 мин. Процессы заполнения полостей трубок железо-никелевым сплавом (за счет капиллярного эффекта) и изменения состава трубки-«оболочки» в результате химического замещения происходили одновременно.

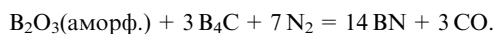
Отметим, что с помощью реакций замещения были получены первые SiC-нанотрубки.⁷⁵ Исходными веществами были углеродные НТ с большими диаметрами и газообразный SiO.

д. Другие методы

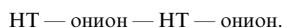
Предложено несколько способов получения BCN-нанотрубок на основе термических реакций.

При карботермическом восстановлении аморфного оксида бора с одновременным азотированием (при 1373–1723 К)

получен⁷⁶ продукт, содержащий цилиндрические BN-нанотрубы различной конфигурации (в том числе изогнутые или образующие изломы, тройниковые, «бамбукообразные»), а также наноструктуры в виде вложенных друг в друга усеченных конусов. Суммарную реакцию можно описать следующим уравнением:



Цилиндрические (закрытые) многослойные НТ образовывали связи, в местах сочленения которых находились многооболочечные BN-частицы (типа онионов), служившие центрами роста. Диаметр трубок варьировал от 10 до 500 нм, а отношение длины к диаметру — от 3 до 30. Нанотрубки росли как в газовой, так и в твердой фазах. При росте бамбукообразных НТ происходило чередование цилиндрических фрагментов с фрагментами луковичного типа:



Предполагается, что в ряде структур образовывались гептагоны B_3N_4 , обеспечивавшие контакт на стыках цилиндрических фрагментов. Очевидный недостаток данного метода синтеза — многообразие форм получаемых нанотрубок и отсутствие способа контроля за получением НТ заданных параметров.

Нанотрубки и наноконусы на основе BN были получены также при термообработке ромбоэдрического β -бора при 1470 К в присутствии графитоподобного нитрида бора и паров лития.⁷⁷ Рост зигзагообразных НТ наблюдали на краях частиц графитоподобного BN. Появление BN-волокон обнаружено при отжиге ($\sim 2000 - 2370$ К) порошка BN в присутствии железа.⁷⁸

2. Дихалькогенидные нанотрубы

Дихалькогениды переходных металлов MX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) первыми среди неорганических соединений привлекли внимание исследователей как вещества, потенциально пригодные для получения трубчатых наноструктур. Эти соединения обладают четко выраженной квазидвумерной структурой. Например, дисульфиды молибдена и вольфрама имеют слоистую структуру (типа MoS_2 , пространственная группа $P6_3/mmc$), состоящую из пакетов слоев $\text{S}-(\text{Mo}, \text{W})-\text{S}$, при этом атомы металла находятся в тригонально-призматическом окружении,⁷⁹ а упаковка слоев происходит за счет вандер-ваальсовых сил.

К настоящему времени синтезировано (в основном химическими методами) множество разнообразных НТ на основе дихалькогенидов вольфрама, молибдена, ниобия.

Впервые образование фуллереноподобных частиц и фрагментов цилиндрических наноструктур WS_2 и MoS_2 наблюдали при термообработке пленок вольфрама или молибдена, нанесенных на кварцевую подложку, в токе $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$.^{35, 80} Авторы работ^{81, 82} для получения цилиндрических нанокристаллов MoS_2 , WS_2 и трубчатых структур (микроотрубок MoS_2 длиной несколько миллиметров с толщиной стенок менее 0.1 мкм) использовали реакции химического транспорта. Предложен^{83–85} низкотемпературный ($< 100^\circ\text{C}$) активационный метод получения WS_2 -нанотрубок, в котором применяют обработку конденсированного дисульфида вольфрама азотной кислотой. Новый материал, состоящий из НТ на основе WS_2 , получен с использованием наночастиц WO_x .⁸⁵

При синтезе фуллереноподобных частиц дисульфида молибдена в результате газофазной реакции между MoO_3-x и H_2S при 1073–1223 К в качестве побочного продукта наблюдали образование MoS_2 -нанотрубок.^{86, 87} Нанотрубки состояли в среднем из 5–10 слоев MoS_2 , имели длину несколько микрометров и оказались смешанными с MoS_2 (2Н-политипа).

Методы получения дихалькогенидных НТ (а также нановолокон) и методы синтеза фуллереноподобных полиэдрических частиц этих соединений развиваются одновременно.⁸⁸ В рамках одного эксперимента часто получают как НТ, так и полиэдрические полые или заполненные наночастицы дихалькогенидов d -металлов.

Наночастицы дисульфида молибдена диаметром 3–5 нм синтезированы⁸⁹ методом лазерной абляции мишеней из MoS_2 . При лазерном испарении дисульфидов вольфрама и молибдена в атмосфере аргона в температурном диапазоне 720–1320 К получены⁹⁰ разнообразные полые и заполненные металлом многослойные наночастицы. Например, основной фракцией при испарении WS_2 при 1320 К были частицы диаметром 10–15 нм, включавшие 4–8 концентрических слоев WS_2 . В объеме заполненных наночастиц в качестве металла-наполнителя обнаружена стабилизированная фаза β -W, неустойчивая в обычных условиях. Кроме того, продукты содержали наноструктуры трубчатой формы.

Некоторые свойства дихалькогенидных НТ обобщены в обзоре⁸⁸. Полые WS_2 -онионы перспективны как твердые смазки,^{89, 91} их трибологические свойства можно оптимизировать, заполнив полости карбидом вольфрама. В основе синтеза таких «композитных» частиц лежит пиролиз наночастиц WC в сероводороде.⁹²

Свойства MS_2 -нанотрубок исследованы недостаточно полно. Установлено, что дисульфидные НТ являются полупроводниками и химически малоактивными.⁹³ Обычно многослойные НТ содержат многочисленные дефекты во внешних слоях, а внутренние стенки, как правило, имеют структуру, близкую к идеальной, и это отражается на проводящих свойствах НТ.^{94–96} Изучены коалесценция и механизм роста WS_2 -нанотрубок с образованием «жгутов»,⁹⁷ предложен метод изменения проводящих свойств этих НТ за счет действия субстрата.⁹⁸ Обсуждены вопросы применения WS_2 -нанотрубок в сканирующей микроскопии;⁹⁹ предложено несколько вариантов механизма роста этих НТ¹⁰⁰ и изучена адсорбция метана на их поверхности.¹⁰¹

Наряду с нанотрубами дисульфидов переходных металлов исследователи предпринимают попытки получить также наноструктуры других дихалькогенидов. Например, при бомбардировке образца диселенида ниобия электронами образовывались закрытые с одного конца NbSe_2 -нанотрубы длиной несколько нанометров.^{101, 102} В зависимости от ускоряющего напряжения и плотности тока были получены также NbSe_2 -онионы. Аналогичный прием успешно использован при синтезе MoTe_2 - (см.^{103–106}) и WSe_2 -нанотрубок.¹⁰² В работе¹⁰⁷ рассмотрен метод получения НТ восстановлением триселенидов вольфрама и ниобия или разложением селенометаллатов аммония в атмосфере водорода. Недавно предложены способы получения CuInS_2 -нанотрубок¹⁰⁸ и Bi_3Se_4 -наностержней.¹⁰⁹

3. Оксидные нанотрубы

Оксиды переходных металлов широко используют для создания различных наноструктурированных функциональных материалов в виде пленок, наностержней, мезопористых материалов.^{110–122} Некоторые из этих нанообъектов получают с использованием углеродных НТ. Например, заполнив внутренние полости углеродных НТ частицами V_2O_5 , MoO_3 , PbO , Bi_2O_3 , а затем удалив (химическими способами) углеродную оболочку, удалось получить оксидные нановолокна и нанотрубулярную керамику.^{123–125}

Нанотрубы оксидов переходных металлов (ванадия и титана) синтезированы лишь в последние годы.^{126–133} Для их получения эффективно использование золь-гель метода^{126–129} (подробно о коллоидных методах получения наноструктур см.^{134, 135}).

Авторы работы¹²⁶ применили золь-гель метод для получения многослойных ванадий-оксидных НТ (VO_x -нанотубуленов). Были использованы этанольные растворы триизопропоксида ванадия(V) и амина $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ($4 \leq n \leq 22$) или α, ω -диамина $\text{H}_2\text{N}[\text{CH}_2]_n\text{NH}_2$ ($14 \leq n \leq 20$), взятых в молярном отношении 2:1. Растворы оксида ванадия и амина перемешивали в инертной атмосфере в течение 1 ч и гидролизовали. После 12–96-часового старения системы формировался оранжевый композит, который после 2–7 дней гидротермальной обработки (при 450 К) в автоклаве превращался в продукт черного цвета. Состав, структуру и некоторые свойства полученного продукта анализировали с помощью методов рентгеноструктурного анализа, фотоэлектронной спектроскопии, ТЕМ, измерения магнитной восприимчивости.

Установлено, что основными компонентами композитов являются наноструктуры тубулярной морфологии с внешними и внутренними диаметрами 5–50 и 15–150 нм соответственно и длиной до 15 мкм. Специальные эксперименты по изучению поперечных сечений полученных VO_x -нанотубуленов показали,^{127, 128} что они многослойны. Обнаружены как спиралевидные (свиткообразные) НТ, так и нанотубулены в виде системы концентрических цилиндров, в промежутки между которыми интеркалированы органические молекулы. Чаще всего образуются спиралевидные НТ. Отмечено формирование смешанных структур. На рис. 5 представлены типы поперечных сечений многослойных НТ. Из рисунка видны дефекты упаковок НТ. Некоторые НТ содержат участки с параллельным расположением VO_x -слоев как внутри трубок, так и в области контакта соседних трубок. Число слоев в НТ варьирует от 2 до 30, они построены из тетраэдров VO_4 и квадратных пирамид VO_5 .¹²⁶ Эти полиэдры являются также структурными элементами кристаллических фаз $\alpha\text{-V}_{1.08}\text{P}_{0.92}\text{O}_5$, $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{V}_3\text{O}_8$, $\text{BaV}_7\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Расстояние между соседними слоями НТ (1.6–3.8 нм, табл. 1) изменяется пропорционально длине молекулы алкиламина, выступающего в качестве интерка-

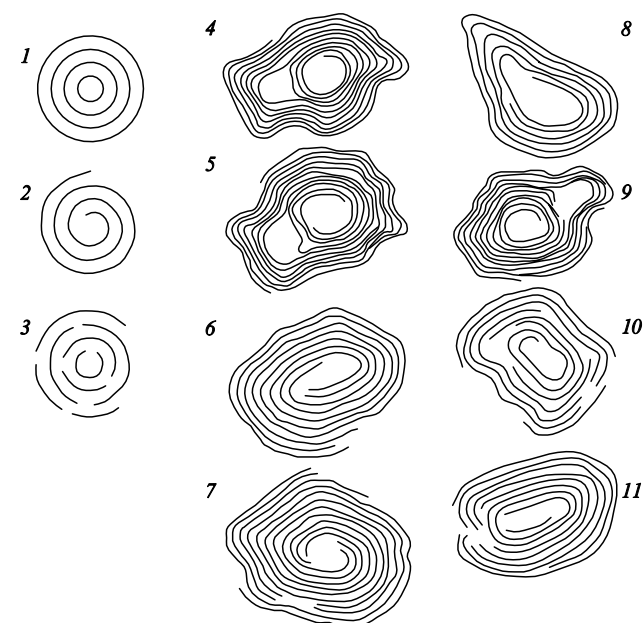


Рис. 5. Модели (1–3) и различные структуры поперечных сечений (4–11) многослойных НТ.¹²⁷

1 — концентрические цилиндры («русская матрешка»), 2 — свиток, 3 — «папье-маше»; 4–11 — типичные примеры поперечных сечений ванадий-оксидных НТ.

Таблица 1. Химический состав, расстояния между VO_x -слоями, магнитные моменты атомов ванадия (ММ) и относительное содержание ионов V^{4+} в $\text{VO}_x\text{O}_{y/2}[\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N}]_y$ -нанотубуленах.¹²⁶

Состав	Межслоевое расстояние, нм		ММ, μB	$[\text{V}^{4+}]$, %
	XRD ^a	ED ^a		
$\text{VO}_{2.40}[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]_{0.25}$	1.66	1.58	1.16	45
$\text{VO}_{2.30}[\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}]_{0.27}$	1.96	1.62	1.41	66
$\text{VO}_{2.47}[\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}]_{0.27}$	2.50	2.17	0.99	33
$\text{VO}_{2.40}[\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{N}]_{0.27}$	2.59	2.16	1.20	48
$\text{VO}_{2.40}[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}]_{0.26}$	2.77	2.21	1.17	45
$\text{VO}_{2.42}[\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}]_{0.27}$	3.02	2.43	1.13	42
$\text{VO}_{2.45}[\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}]_{0.26}$	3.20	2.63	1.03	35
$\text{VO}_{2.37}[\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}]_{0.26}$	3.48	2.86	1.25	52
$\text{VO}_{2.43}[\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{N}]_{0.30}$	3.80	3.16	1.18	46

^a Данные, полученные с помощью рентгеновской (XRD) и электронной (ED) дифракции.

лянта. Общая химическая формула НТ может быть записана в виде $\text{VO}_x\text{O}_{y/2}[\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N}]_y$. Попытки получить «чистые» VO_x -нанотубулены в результате удаления органических молекул при термообработке, по-видимому, бесперспективны, так как трубки полностью разрушаются при температуре > 520 К. Более вероятно замещение аминов на катионы щелочных или щелочноземельных металлов (например, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}). Такой способ может стать эффективным при модификации свойств VO_x -нанотубуленов. Замещение в составе НТ моноаминов на диамины приводит к заметному уменьшению межслоевых расстояний (с 1.6–3.8 до 0.9–1.0 Å). Образцы композита проявляют полупроводниковые свойства.

Предложены¹³⁰ два новых способа получения VO_x -нанотубуленов с использованием в качестве исходных соединений гидрокситрихлорида и пентоксида ванадия(V). Оба процесса осуществляют в два этапа. На первом проводят гидролиз раствора VOCl_3 (или V_2O_5) с амином $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ ($11 \leq n \leq 20$), в результате которого образуется гель; на втором — гидротермальную обработку с целью получения собственно НТ. При использовании V_2O_5 амины непосредственно интеркалируют между слоями пентоксида. Образующиеся НТ можно описать общей формулой $\text{VO}_{2.42 \pm 0.03}(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_{0.27 \pm 0.01}$ ($11 \leq n \leq 20$). При использовании VOCl_3 общая формула НТ будет $\text{VO}_{2.45 \pm 0.05}(\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N})_{0.27 \pm 0.01}$ ($11 \leq n \leq 16$). Морфология НТ подобна описанной выше. Особо следует отметить низкую стоимость полученного продукта.¹³⁰

Авторам работы¹³¹ при изменении pH среды удалось синтезировать уникальный тип многослойных ванадий-оксидных НТ с периодически чередующимися расстояниями между VO_x -слоями. В реакционную смесь, полученную в результате гидролиза этанольного раствора триизопропоксида ванадия(V), добавляли аммиак, при этом значение pH повышалось до 10. Процедура получения конечного продукта соответствовала описанной выше (см. работу¹²⁶). Обнаружено, что внешний диаметр образовавшихся НТ (> 250 нм) значительно больше, чем внешний диаметр НТ, полученных без участия аммиака (при pH 4–8), а длина первых НТ (2–5 мкм), напротив, гораздо меньше длины вторых. Стенки НТ, полученных в присутствии NH_3 , составлены из регулярно чередующихся VO_x -слоев, между которыми попеременно были интеркалированы молекулы амина и NH_4^+ (межслоевые расстояния VO_x – VO_x равны соответственно 2.0 и 0.9 нм). В структуре НТ зафиксированы различные дефекты, например, нарушение периодичности чередо-

вания межслоевых расстояний, а в ряде случаев — разрыв слоев (как внутренних, так и внешних). Способность НТ содержать дефекты авторы работы¹³¹ интерпретируют как свидетельство высокой устойчивости. Общую химическую формулу новых НТ предложено записывать в виде $[(\text{NH}_4)_y\text{VO}_x]_n[(\text{C}_n\text{NH}_3)_z\text{VO}_x]$; дефекты содержатся в $[(\text{C}_n\text{NH}_3)_z\text{VO}_x]$ -слоях. Меняя pH геля, можно регулировать структуру ванадий-оксидных НТ. Предполагают,¹³¹ что при pH ~ 12 можно синтезировать «чистые» $[(\text{NH}_4)_y\text{VO}_x]$ -нанотрубулены с малыми межслоевыми расстояниями. В то же время известно,¹²⁷ что в этих условиях получают ванадат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$.

Наряду с частичками с хорошо оформленной тубулярной морфологией, в этих композициях методом SEM были обнаружены продукты с ленточной структурой и промежуточные формы.

О синтезе TiO_2 -нанотрубуленов из раствора сообщено в работе¹³², а с использованием мезопористого Al_2O_3 — в работе¹³³.

4. NiCl_2 -Нанотрубулены

Впервые о синтезе галогенсодержащих нанотрубулярных структур сообщили авторы работы¹³⁶, которые получили NiCl_2 -нанотрубулены. Дихлорид никеля имеет слоистую структуру (типа CdCl_2 , пространственная группа $R3m$), особенностью которой является ферро- и антиферромагнитный типы спинового упорядочения внутри и между слоями соответственно. Полученные НТ были многослойными, диаметр их сечений достигал ~ 7 нм, длина — нескольких микрометров. Трубочатые структуры оставались устойчивыми в течение нескольких дней. Предполагают,¹³⁶ что наиболее интересные приложения подобных структур могут быть связаны с их нетривиальными магнитными характеристиками.

5. Другие методы получения неуглеродных нанотрубок

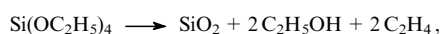
а. Темплатный метод синтеза

Темплатный метод синтеза применяют для получения нанотрубулярных композитов — многослойных НТ, содержащих слои разного химического состава. В качестве основы (матрицы) используют стабильные НТ (обычно углеродные), которые затем покрывают слоями различных металлов или соединений.^{124, 137–141}

Интерес к нанотрубулярным композитам обусловлен как возможностью получения трубочатой формы материалов, которые в виде изолированных НТ пока не известны, так и спецификой свойств собственно композитов (например, характеристиками «интерфейсов» между соседними цилиндрами различной химической природы).

Заметим, что метод создания покрытий на углеродных НТ близок к химическому способу модификации их поверхности, с помощью которого изменение состава внешних слоев многослойных углеродных НТ осуществляют путем допирования (замещения).^{142–146}

Авторы работы¹⁴² предложили метод нанесения SiO_x -покрытия на углеродные многослойные НТ при комнатной температуре (в дополнение к высокотемпературному методу¹³⁸). В основе низкотемпературного (коллоидного) метода лежит создание положительно заряженных центров на поверхности многослойных углеродных НТ, на которую затем осаждают отрицательно заряженные коллоидные частицы SiO_x . В основе высокотемпературного метода¹³⁸ лежит термическое разложение ($T > 503$ K) тетраэтоксисилана

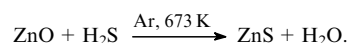


который адсорбируют на многослойные углеродные НТ.

При низкотемпературном нанесении SiO_x -покрытия представляли собой сплошные аморфные слои, толщиной 3–10 нм, с включением нанокристаллитов; при высокотемпературном процессе образовывался неровный слой SiO_x толщиной ~ 10 нм (полного покрытия поверхности матрицы достичь не удалось). В обоих случаях химического взаимодействия между контактирующими SiO_x -слоями и многослойной углеродной НТ не возникало, оксидная пленка непосредственно покрывала НТ, какие-либо промежуточные слои (например, карбидные) не формировались.

В качестве комбинированного способа, в котором сочетаются принципы темплатного синтеза и замещения, можно рассматривать метод, использованный для получения ZnS -нанотрубуленов.¹⁴⁷ Матрицей служили высокоструктурированные полупроводниковые пленки оксида цинка, включавшие монокристаллические колонки ZnO , которые получали в неравновесном процессе электроосаждения на проводящих подложках (стеклообразном SnO_2).^{148–150} Колонки (высотой несколько микрометров с диаметрами 100–300 нм) были ориентированы перпендикулярно подложке.

Процесс формирования ZnS -нанотрубуленов основан на реакции ионного обмена



После экспозиции в течение 15 мин толщина слоя ZnS на ZnO -колонках составила ~ 15 нм; полного превращения ZnO -колонок в ZnS -нанотрубулены не происходило. Непроореагировавшую основу колонок (ZnO) удаляли разбавленным раствором H_2SO_4 . Образовавшиеся полые ZnS -трубки (открытые или закрытые) с толщиной стенок ~ 10 нм сохраняли морфологию поверхности исходных кристаллитов и имели полигональные формы поперечного сечения.

Предполагается, что при иных типах замещения может быть получен большой набор НТ, разнообразных по химическому составу, например тубулярные формы полупроводниковых CuO , CuS , CdS , CdTe , ZnTe и т.д.

б. «Свертывание» пленок

Как отмечалось выше, в качестве потенциальных кандидатов для получения НТ обычно рассматривают вещества, которые в равновесных условиях образуют фазы с квазидвумерной структурой.

Принципиально новый подход к проблеме получения нанотрубулярной формы вещества развит авторами работ^{151, 152}. Они предложили формировать НТ из тонких пленок. Принцип метода (для которого выделяют¹⁵¹ «общий» и «специальный» способы) иллюстрирует рис. 6.

«Общий» способ. Тонкую пленку наносят на двухслойную подложку, верхний слой которой может быть удален селективным травлением. После травления край пленки отделяют от подложки, загибают и накладывают поверх пленки. Тубулярная структура формируется в области сгиба (см. рис. 6). Таким образом были получены, например, кремний-германиевые НТ длиной до 12 мкм и диаметром ~ 230 нм. Толщина одного слоя составляла 16 нм и определялась условиями нанесения пленки. При другом режиме синтеза¹⁵¹ SiGe -пленок получены НТ диаметром до 50 нм и толщиной стенок ~ 6 нм.

«Специальный» способ. Используют двухслойные пленки из разных материалов, при этом межатомные расстояния в материале внешнего слоя пленки (l') должны быть больше межатомных расстояний в материале внутреннего слоя пленки (l'') (см. рис. 6). После травления и отделения края пленки от субстрата каждый материал стремится восстановить исходную структуру, в результате возникающих механических напряжений свободный край пленки загибается вверх,

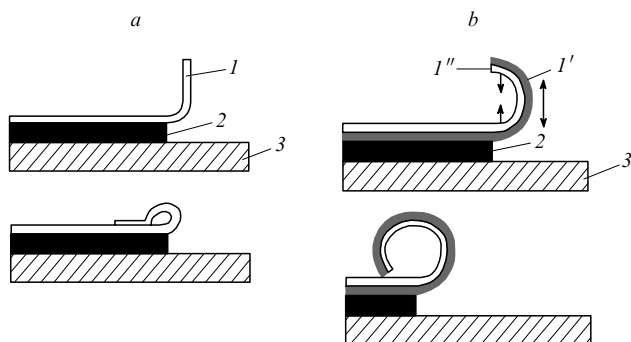


Рис. 6. Общий (а) и специальный (б) способы «свертывания» пленок для получения НТ.¹⁵¹

1 — однослойная (двухслойная) пленка, образующая нанотрубки; 2 — верхний слой подложки, удаляемый в результате селективного травления; 3 — нижний слой подложки. Стрелки указывают направления действия сил при свертке двухслойной пленки.

совершает полный оборот и образует трубку. При продолжительном травлении можно добиться нескольких скручиваний края пленки и получить своеобразные рулоны, напоминающие известные углеродные трубки типа «свитка». Указанным способом из двухслойных пленок InAs/GaAs,¹⁵² InGaAs/GaAs,¹⁵³ SiGe/Si (см.¹⁵⁴) и эпитаксиальных пленок SiGe изготовлены трубки длиной до 20 мкм и диаметром 530 нм.¹⁵⁵

Важно, что толщина «стенок» НТ, полученных данным методом, т.е. число слоев в многослойных НТ зависит исключительно от применяемой пленочной технологии и может варьировать в очень широком диапазоне, вплоть до моноатомного слоя. Подход, предложенный в работах^{151, 152}, не накладывает принципиальных ограничений на химический состав отдельных слоев НТ, что позволяет формировать тубулярные гетероструктуры из многослойных пленок. Другим важным преимуществом является возможность строго задавать положение НТ на подложке: оно определяется положением края наносимой пленки и продолжительностью травления. Таким образом, основными факторами при изготовлении НТ в рамках рассматриваемого подхода становится выбор способа нанесения пленок (который определяет размеры и химический состав будущей НТ), продолжительность химического травления и упругие характеристики материала пленки, формирующей НТ. Предполагается,¹⁵¹ что этот подход позволит получить монокристаллические НТ многочисленных полупроводников.

III. Моделирование структуры и прогнозирование свойств нанотрубуленов на основе бора, кремния, германия и фосфора

Одновременно с поиском новых методов синтеза неуглеродных НТ исследователи проводят активные работы по теоретическому моделированию их структуры и электронного строения. Как правило, большинство работ выполняют с привлечением зонных или кластерных моделей, а также современных методов теории функционала электронной плотности (density functional theory (DFT)). Структурные особенности и кинетику процессов образования НТ изучают также методами молекулярной динамики. Детали отдельных подходов и вычислительных схем можно найти в обсуждаемых ниже оригинальных работах.

Наряду со стандартными энергетическими и электронными характеристиками НТ, такими как энергетические зоны, плотности электронных состояний (ПС), параметры межатомных взаимодействий и зарядовые состояния, часто вычисляют так называемую энергию деформации (E_{str}). Эту характеристику определяют как разность энергий плоского атомного слоя и соответствующей НТ. Ее рассматривают как оценочную величину энергии, необходимой для конверсии кристаллической (слоистой) модификации вещества в тубулярную. Сравнивая E_{str} для известных (углеродных) НТ и гипотетических неуглеродных НТ, делают выводы о вероятности получения последних.

Предметом теоретического поиска неуглеродных НТ становятся в основном вещества, имеющие устойчивые или метастабильные слоистые фазы. Приемы построения геометрических моделей таких НТ в общих чертах повторяют таковые для углеродных НТ.^{7, 21, 26, 30} По аналогии с углеродными НТ проводят и их классификацию (с помощью индексов n, m).

1. Нанотрубулены на основе бора

Работы^{156–165} посвящены прогнозированию тубулярных структур бора, которые являются электронно-дефицитными по сравнению с углеродными НТ. При моделировании процесса формирования НТ бора использовано несколько приемов.

Образование В-нанотрубуленов имитировали методом «кластерной сборки». На первом этапе расчетов с использованием методов Хартри–Фока и DFT определяли размеры и конфигурации небольших (несколько атомов) изолированных кластеров бора, затем рассматривали процессы их ассоциации. Например, начав с гексагональной пирамиды В₇, конструировали большое число топологически различных кластеров В_{*n*} — квазипланарных (квазидвумерных), выпуклых и объемных (трехмерных). Наиболее устойчивыми являются планарные структуры (см. также^{166, 167}). Выпуклые формы менее стабильны. Устойчивость этих структур возрастает,^{156, 159} если они включают комбинации двух базисных кластеров — гексагональных и пентагональных пирамид.

В работах^{164, 165} проведено моделирование НТ на основе бора. Оценена стабильность изомеров тубулярной формы кластера В₃₂, структуры которых приведены на рис. 7. Установлено, что при уменьшении диаметра такие изомеры теряют устойчивость. Напротив, с увеличением диаметра (уменьшением кривизны стенок цилиндра) их энергии приближаются к энергии максимально стабильной планарной формы бора. В статье¹⁶⁴ отмечена конкуренция следующих факторов, влияющих на стабильность изомеров: во-первых, высокая энергия деформации плоского слоя, которая резко увеличивается с ростом кривизны и препятствует получению трубок малых диаметров, и, во-вторых, выигрыш в энергии, получаемый за счет сшивки оборванных (боковых) связей плоских слоев при их свертывании в цилиндр. Таким образом, синтез НТ бора вполне возможен, но их диаметры должны быть относительно большими. Примеры таких протяженных НТ бора, построенных по типу углеродных, рассмотрены в работе¹⁶⁵.

Можно ожидать¹⁵⁸ образования НТ в объеме квазикристаллов α -бора. Расчеты локальных структурных деформаций для «сжатого» квазикристалла бора с ромбоэдрической ячейкой показали, что в них возможно возникновение замкнутых полых образований, рассматриваемых как прекурсоры роста протяженных НТ.¹⁶⁸ На процессы формирования НТ бора критическое влияние могут оказать примеси различных элементов, например углерода или азота.

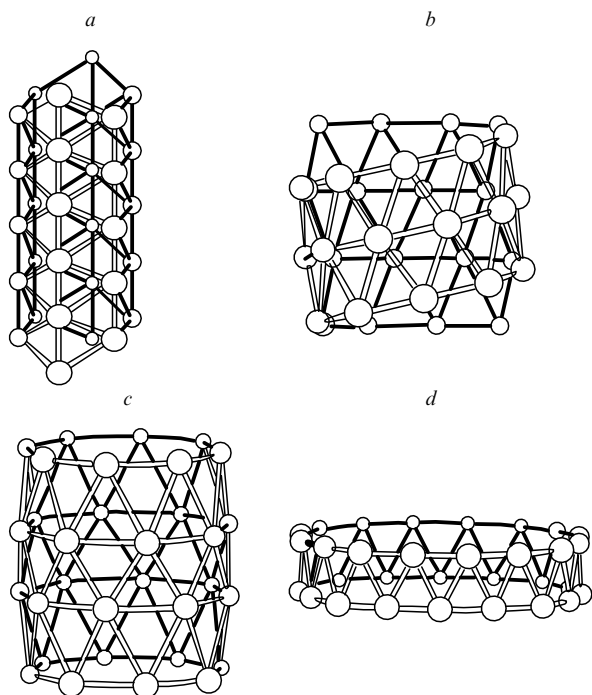


Рис. 7. Модельные структуры симметрии C_{2h} (a), C_2 (b), D_4 (c, d) кластера V_{32} цилиндрической формы с различными диаметрами.¹⁶⁴

2. Нанотрубулены на основе кремния и германия

Возможность получения НТ, состоящих из атомов кремния — аналога углерода — до настоящего времени остается дискуссионной. Это связывают с существенными различиями энергетических состояний атомов этих элементов. Как известно,¹⁶⁹ для атома углерода наиболее устойчивой является электронная конфигурация sp^2 , а для атома кремния — sp^3 . Поэтому для углерода наиболее энергетически выгодная кристаллическая форма — графит, а для кремния — алмазоподобная структура. В наносостоянии углерод существует в виде атомных цепей, полых фуллереноподобных кластеров и НТ, тогда как кремний не образует полых полиэдрических наночастиц.¹⁷⁰

Первые расчеты энергетических и электронных состояний гипотетических НТ на основе кремния, образованных свертыванием ленточных структур графитоподобного слоя из атомов кремния (нехиральные (6,6)- и (10,0)-НТ, а также хиральные (8,2)-НТ), выполнены методом DFT.¹⁷¹ Зависимость электронных свойств таких НТ от их типа оказывается сходной (см. обзоры^{7, 21, 26, 30}) с таковой для аналогичных углеродных НТ. Это видно из приведенных на рис. 8 плотностей состояния НТ кремния: зигзагообразная (10,0)-НТ — полупроводник с узкой энергетической щелью, тогда как зубчатая (6,6)-НТ имеет металлический характер проводимости. Интересны сравнительные энергетические оценки различных структур углерода и кремния. Полные энергии (E_{tot}) атома кремния в составе графитоподобной сетки и в НТ соответственно на 0.79 и 0.83 эВ меньше, чем в кристаллическом кремнии. Энергия когезии (E_{coh}) атома кремния в НТ составляет лишь 82% от E_{coh} в алмазоподобном кристалле; E_{coh} атома углерода в НТ и в кристалле (графит) различаются не более чем на 1%. По оценкам авторов работы¹⁷¹ для свертывания сеток из атомов углерода и кремния в трубчатые структуры необходимы близкие энергетические затраты (0.04–0.05 эВ на 1 атом). Авторы полагают, что главная

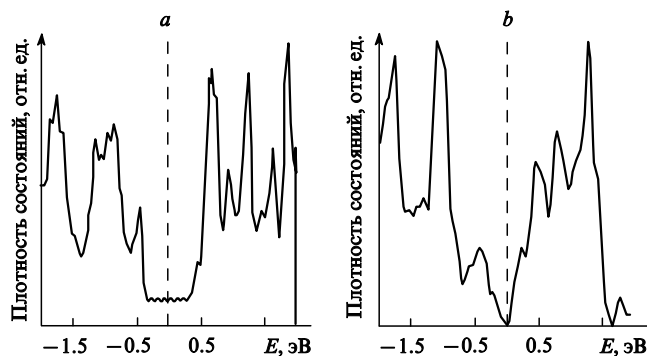


Рис. 8. Полные плотности состояний для кремниевых (6,6)- (a) и (10,0)- (b) нанотрубуленов.¹⁷¹

Вертикальные линии — энергия Ферми.

проблема синтеза кремниевых НТ заключается в сложности получения слоистой (графитоподобной) формы кремния.

Смешанные углерод-кремниевые НТ рассмотрены в статье¹⁷². Расчеты показали, что энергия замещения $Si \rightarrow C$ в составе углеродных НТ составляет ~ 3.1 эВ на 1 атом. Примесь кремния генерирует в электронном спектре металлической углеродной (6,6)-НТ резонансные состояния, расположенные на ~ 0.7 эВ выше уровня Ферми. Атом кремния в составе полупроводниковой углеродной (10,0)-НТ приводит к возникновению локального электронного уровня, расположенного на ~ 0.6 эВ выше края валентной зоны.

В работах^{173, 174} рассчитаны электронные состояния и проанализирована устойчивость сложных по составу кремнийсодержащих НТ на основе силанов и силоксанов. В таких НТ атомы кремния, образующие каркас трубок, окружены атомами водорода или атомами водорода и ОН-группами.

Подобно кремнию, кристаллический германий имеет алмазоподобную структуру с sp^3 -типом связи; известны также его квазидвумерные (типа $CaSi_2$ (см.¹⁷⁵) или $CaGe_2$ (см.¹⁷⁶)) модификации. Недавно синтезированы¹⁷⁷ полимеры, содержащие сетки атомов германия (гексагональные слои из GeH). Согласно расчетам,¹⁷⁸ эти вещества должны быть полупроводниками (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 1.4$ эВ). Методом DFT проведено¹⁷⁹ моделирование электронных свойств гипотетических (n,0)- и (n,n)-НТ ($n = 6-10, 20$) на основе GeH. Сечения (8,0)- и (8,8)-GeH-нанотрубуленов, наиболее энергетически устойчивых среди рассмотренных, приведены на рис. 9. Установлено,^{7, 21, 26, 30}

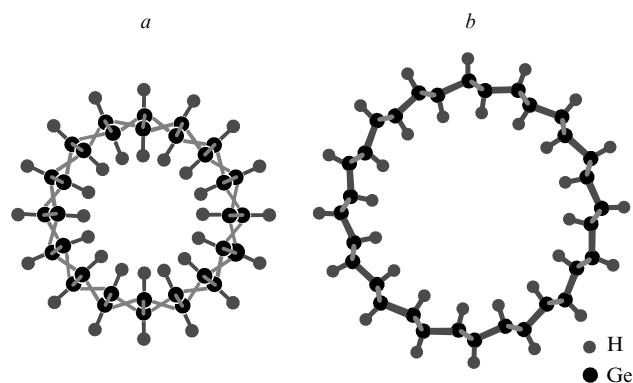


Рис. 9. Структуры сечений (8,0)- (a) и (8,8)- (b) GeH-нанотрубуленов.¹⁷⁹

что зависимость энергии деформации НТ от ее диаметра (D) имеет следующий вид:

$$E_{\text{str}} \approx \frac{1}{D^2}. \quad (1)$$

Все эти трубки — полупроводники, причем ширина запрещенной зоны существенно меняется в зависимости от диаметра НТ (от 1.33 до 1.16 эВ для (20,20)- и (7,0)-НТ соответственно). В качестве возможных способов синтеза этих НТ указаны¹⁷⁹ топохимические реакции, а также синтез из молекулярного GeH_4 .

3. Нанотрубулены фосфора

Наиболее стабильной аллотропной формой элементарного фосфора является орторомбический черный фосфор. Кристаллы черного фосфора состоят из графитоподобных сеток, расстояние между которыми (0.36 нм) значительно превосходит длину Р—Р-связей в сетке (0.223 нм). В отличие от плоских графеновых слоев, сетки из атомов фосфора «вспучены», что объясняют отталкиванием неподеленных электронных пар соседних атомов.

Проведено¹⁸⁰ сравнение электронных и энергетических характеристик изолированной сетки черного фосфора и нескольких гипотетических фосфорных однослойных НТ. На начальном этапе структуры Р-нанотрубуленов (зигзагообразного и зубчатого типов) конструировали из свернутых в цилиндр лент плоского графитоподобного слоя атомов фосфора. Затем оптимизировали их геометрию относительно аксиальных смещений атомов. Релаксированные структуры Р-нанотрубуленов в целом подобны структурам углеродных НТ и отличаются только типом шестичленных циклов. В случае Р-нанотрубуленов эти циклы имеют структуру циклогексановых колец, состоящих из атомов фосфора.

Энергии деформации E_{str} фосфорных НТ заметно больше значений E_{str} углеродных НТ таких же диаметров. Эти различия возрастают с уменьшением диаметра трубок, что связывают¹⁸⁰ с изменением электронных конфигураций атомов углерода и фосфора в сетках. При свертывании графеновой сетки из sp^2 -атомов углерода с ростом степени кривизны стенок увеличивается вклад sp^3 -орбиталей.¹⁸¹ Для фосфорной сетки, состоящей из sp^3 -атомов фосфора, минимизация энергии отталкивания неподеленных электронных пар соседних атомов достигается за счет максимального увеличения расстояний между соседними атомами фосфора вследствие их смещений из плоскости сетки (упомянутый выше эффект «вспучивания» сетки). При свертывании такой «вспученной» сетки уменьшаются расстояния между неподеленными электронными парами отдельных атомов фосфора, что приводит к быстрому росту E_{str} . Тем не менее при $D > 1.23$ нм E_{str} фосфорной НТ не превышает 0.1 эВ на 1 атом, что сравнимо с энергией деформации соответствующих углеродных НТ.

На основании этих энергетических оценок можно заключить, что препятствий для существования Р-нанотрубуленов нет. Однако следует ожидать, что будут образовываться в основном НТ достаточно большого диаметра. В качестве методов получения Р-нанотрубуленов могут быть использованы темплатный метод, модификации метода получения тонких фосфорных пленок при люминесцентном разложении PH_3 ,¹⁸² сублимация фосфора в присутствии катализаторов.

В работе¹⁸⁰ отмечено, что фосфорные НТ должны иметь устойчивые к изменению диаметра полупроводниковые характеристики (E_g меняется в интервале от 0.9 до 1.99 эВ). Учитывая подобие свойств фосфора и мышьяка, не исключают возможность существования As-нанотрубуленов.

IV. Теоретические модели нанотрубок на основе соединений р- и d-элементов

1. Модели нанотрубок, состоящих из атомов В, С, N

Уже на ранних стадиях исследования углеродных НТ выяснили,^{4–8} что их свойства можно изменять за счет допирования.

С использованием модели циклического кластера с помощью полуэмпирического квантово-химического метода MNDO изучено¹⁸³ распределение заряда в углеродных (6,6)-НТ, допированных (по одному атому на элементарную ячейку) одним из атомов В, N или Si в нейтральном, анионном и катионном состояниях. Обнаружено, что вносимые примесями возмущения распространяются вдоль НТ на большее расстояние, чем поперек НТ. Возмущения от заряженных примесей носят более дальнедействующий характер, чем возмущения от нейтральных атомов.

Оценены локальные структурные деформации углеродных НТ, появившиеся при допировании одиночными атомами бора и азота.¹⁸⁴ В случае азота эффекты релаксации структуры невелики. Допирование бором приводит к смещению ближайших атомов углерода вдоль связей В—С на ~ 0.011 нм.

Методом сканирующей туннельной спектроскопии и путем расчетов в рамках DFT исследовано влияние атомов бора на свойства и на процессы роста углеродных НТ.^{185, 186} Введение примеси бора в многослойные углеродные НТ придает им металлические свойства, причем атомы бора сегрегируются, образуя в стенках НТ выделенные островки.¹⁸⁵ Примесь бора препятствует образованию «шапочек» и способствует росту НТ преимущественно типа $(n,0)$.¹⁸⁷ Этот механизм не распространяется на зубчатые НТ, что может быть использовано в процессах селективного выращивания НТ определенной геометрии. Электрофизические исследования¹⁸⁸ показали, что при допировании бором углеродных НТ парамагнитная восприимчивость последних увеличивается. Кроме того, температурный коэффициент электропроводности для них оказался положительным.

а. Нитрид бора

Нитрид бора стал первым соединением, предложенным для создания неуглеродных НТ. Методами квантовой химии установлен^{36–38} ряд интересных особенностей BN-нанотрубуленов. В отличие от углеродных НТ, проводящие свойства которых определяются их диаметром и хиральностью,^{4–8} BN-нанотрубулены являются широкощелевыми полупроводниками ($E_g \approx 5.5–6.0$ эВ), что имеет важное значение для разработки материалов с заданными свойствами. Более подробные сведения об электронных и энергетических характеристиках «идеальных» одно- и многослойных BN-нанотрубуленов приведены в монографии⁷ и обзорах^{21, 29, 30}.

В последние годы моделирование структуры BN-нанотрубуленов проводили, используя, как правило, метод молекулярной динамики.^{76, 189} Сопоставляли⁷⁶ свойства следующих типов трубок: хиральных, зигзагообразных, зубчатых (построенных из графитоподобных сеток, составленных шестигольниками B_3N_3), и образованных из четырех- (B_2N_2) и восьмиугольных (B_4N_4) циклов. Последний тип BN-нанотрубуленов оказался наименее стабильным.

Оценены¹⁹⁰ упругие свойства BN-нанотрубуленов: их модуль Юнга (Y) оказался в 14 раз больше, чем Y для кристаллического графитоподобного BN, и сравним с экстремально высокими значениями Y , предсказанными^{191, 192} для углеродных НТ (1–6 ТПа). Это согласуется с последующими измерениями¹⁹³ модулей Юнга для многослойных и одно-

слоистых углеродных НТ (0.4–4.0 ТПа). Результаты экспериментов¹⁹⁴ по изучению упругих свойств многослойных BN-нанотубуленов хорошо согласуются с расчетами¹⁹⁰ ($Y \approx 1.22 \pm 0.24$ ТПа). Среди известных к настоящему времени протяженных наноструктур, проявляющих свойства диэлектриков, BN-нанотубулены характеризуются экстремальным значением модуля Юнга, сопоставимым с модулем Юнга стеклообразных волокон.^{195, 196}

Механизм роста BN-нанотубуленов зависит от их структуры и существенно различен для $(n,0)$ - и (n,n) -нанотрубок.^{197, 198} Определяющую роль в процессе роста играют особенности формирования концевых структур за счет образования связей B–N, которые значительно выгоднее связей B–B и N–N. Рост зигзагообразных НТ прекращается после образования «шапочек». Зубчатые НТ растут за счет присоединения дополнительных атомов вблизи их концов. Обсуждена роль BN-циклов различного типа (в частности, пятичленных) в формировании «шапочек» BN-нанотубуленов и полиэдрических кластеров нитридов бора — гетероатомных аналогов фуллеренов.^{199–207}

б. Карбиды бора

В отличие от BN-нанотубуленов, характер электронных свойств BC_3 -нанотубуленов с увеличением их диаметра изменяется от металлического к полупроводниковому.²⁰⁷ Добиться увеличения проводимости (концентрации дырок) для таких НТ можно, частично заместив атомы углерода «сверхстехиометрическими» атомами бора. Донорами электронов могут стать атомы галогенов, как это наблюдается для ряда интеркалированных графитов. Для BC_3 -нанотубуленов значение E_{str} меньше, чем для углеродных НТ, что согласуется с данными экспериментов по их синтезу (см. выше).

в. Нитриды углерода

Существование конденсированного нитрида углерода (CN_x) и экстремальная (сравнимая с алмазом) твердость β - C_3N_4 (структурный тип β - Si_3N_4) были предсказаны в работах^{208, 209}. Затем был успешно проведен синтез CN_x (в аморфном, пленочном и нанокристаллическом состояниях^{210–217}) и выполнены теоретические работы по моделированию как различных полиморфных модификаций кристаллического CN_x , так и его трубчатых наноструктур.

Рассмотрены фундаментальные электронные свойства CN_x со структурами типа α - Si_3N_4 ,^{218–220} Zn_2SiO_4 ,²¹⁹ α - $CdIn_2Se_4$ (см.^{219, 220}) и ряда его квазидвумерных модификаций.^{219–222} Предложена²²¹ структура C_3N_4 слоистой формы, содержащая графитоподобные сетки, образованные совокупностью триазиновых циклов с азотными мостиками. Каждый атом углерода (в сетке) связан с тремя атомами азота, каждый из которых имеет лишь два ближайших соседа. Плоские C_3N_4 -сетки могут быть упакованы по типу $ABAB...$ (структура Бернала) или $ABCABC...$ (структура ромбоэдрического графита).²²² Средняя длина связи C–N составляет ~ 0.136 нм (близка сумме слейтеровских радиусов атомов углерода и азота), валентный угол C–N–C равен 116° (см.²²¹). Обнаружено,²²³ что появление вакансий в N-подрешетке кубического C_3N_4 способствует его трансформации в псевдопланарную форму. Предложено также несколько других плотноупакованных и слоистых модификаций нитрида углерода (см. обзор²²⁴).

Структуры нехиральных однослойных (n,n) - и $(n,0)$ - CN -нанотубуленов различной стехиометрии описывают сетками, аналогичными сеткам упомянутых выше слоев C_3N_4 и гипотетического графитоподобного слоя состава CN (рис. 10).^{225, 226} Все CN_x -нанотубулены, независимо от структуры и диаметра, имеют металлический тип проводимости.

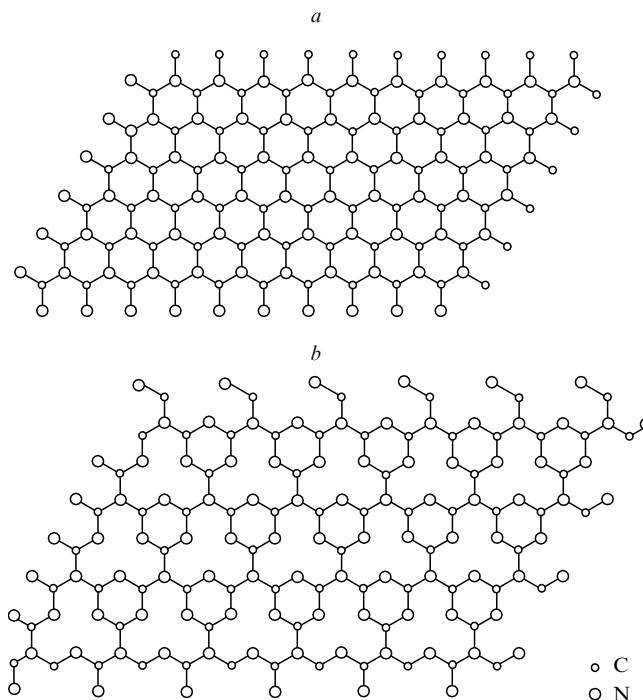


Рис. 10. Плоские сетки, использованные для моделирования НТ состава CN (a) и C_3N_4 (b).²²⁵

Энергия их деформации увеличивается с уменьшением диаметра, однако она меньше, чем энергия деформации углеродных НТ. В свою очередь, E_{str} для CN-нанотубуленов меньше, чем E_{str} для НТ на основе C_3N_4 (рис. 11). Предполагается,²²⁵ что межслойные расстояния в многослойных CN_x -нанотубуленах будут на ~ 0.04 нм меньше, чем в многослойных углеродных НТ. Повышению устойчивости НТ способствует sp^2 -конфигурация атомов азота.

Образование фуллереноподобных молекул, НТ и кристаллов CN_x моделировали методом молекулярной динамики.²²⁷ Начали с моделирования плоского фрагмента графитовой сетки кластера углерода, состоящего из 96-атомов, для которого изучали структурную деформацию при замещении C→N в интервале составов N:C = 0.07–1.00. Слой CN_x оставался плоским вплоть до содержания азота $\sim 20\%$, затем превращался в «гофрированный» за счет сме-

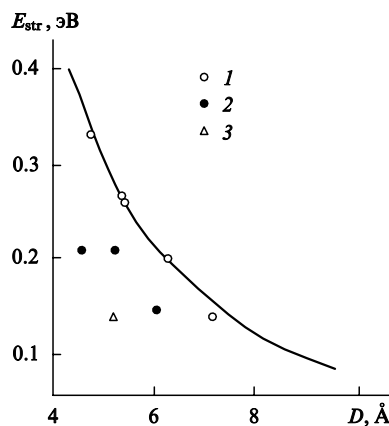


Рис. 11. Зависимость энергии деформации от диаметра C- (1), C_3N_4 - (2) и CN-нанотубуленов (3).²²⁵

щений атомов (до ~ 0.07 нм) из плоскости. По мнению авторов статьи²²⁸, это является следствием заполнения разрыхляющих π^* -орбиталей (что проявляется в фотоэлектронных спектрах) и образования достаточно прочных новых N—N-связей. Кристаллы CN_x могут иметь различные типы послойной упаковки таких деформированных азот-углеродных сеток. Отметим, что при достижении критического содержания азота ($\sim 20\%$) возможен другой тип структурной эволюции системы, который может приводить к образованию НТ или фуллереноподобной молекулы.²²⁷ Важно, что стабилизация тубулярного или молекулярного состояний достигается при различной стехиометрии системы — CN или C_3N_4 соответственно.

Отметим, что известны CN_x -нанотрубулены и нановолокна только со сравнительно малым значением x ($x \leq 0.04 - 0.05$).^{229–236} Их электронные свойства интерпретируют на основе расчетов углеродных НТ, содержащих примеси азота.^{236, 237} В общем случае замещение в составе углеродных НТ части атомов углерода на атомы азота (электронные допанты) приводит к увеличению степени заполнения энергетических зон и «металлизации» НТ. Примеси азота создают донорные уровни вблизи края зоны проводимости углеродной НТ.^{236, 237} Введение атомов азота приводит к образованию в составе стенок НТ локальных пиридиноподобных фрагментов, определяющих тонкие особенности распределения электронных состояний вблизи уровня Ферми, которые могут быть важны при создании на основе этих НТ наноразмерных устройств с гетеропереходами.²³⁶

г. Карбонитриды бора

Для теоретического конструирования нанотубулярных структур была выбрана слоистая форма карбонитрида бора BC_2N , электронный спектр которой изучен в работах^{238–240}. Предполагалось, что внутрислойная зарядовая анизотропия, вследствие которой появляются «каналы» сгущения и разрежения электронной плотности в сетках BC_2N ,^{238–243} сохранится при их свертывании в цилиндры по хиральному типу и будет приводить к образованию спиральных мотивов. В результате в BC_2N -нанотрубулах могут возникнуть круговые токи, и такие НТ можно рассматривать как наносолеиноды (рис. 12).

Нанотрубки малых диаметров сохраняют тип проводимости, присущий исходным монослоям BC_2N . Для (n,m) -НТ в зависимости от диаметра и хиральности возможна смена металлического типа проводимости на полупроводниковый. Наиболее устойчивыми будут (n,n) -НТ, которые содержат максимальное число прочных C—C- и B—N-связей. В работе²⁴³ проанализированы условия возникновения хиральных токов в этих НТ.

Предприняты^{241, 243} попытки описать роль дефектов в формировании свойств BC_2N -нанотрубуленов. Частичное замещение атомов углерода на атомы бора (или азота) привело к появлению в электронном спектре донорных (или акцепторных) примесных состояний для $\text{B}_{1+x}\text{C}_{2-x}\text{N}$ (или $\text{BC}_{2-x}\text{N}_{1+x}$). Рассмотрена роль электронных (или дырочных) носителей в возникновении хиральных токов в BC_2N -нанотрубулах.²⁴³

Анализ общих тенденций формирования атомной структуры BC_2N -нанотрубуленов, проведенный на основании результатов теоретических работ, показал, что для таких нанотрубуленов характерно образование BN- и C-островков.^{244, 245} В случае BC_x -нанотрубуленов должна происходить аналогичная спонтанная сегрегация на участки, состоящие из атомов углерода и фрагментов состава BC_3 . Эти явления могут приводить к формированию квантовых точек и появлению гетеропереходов.

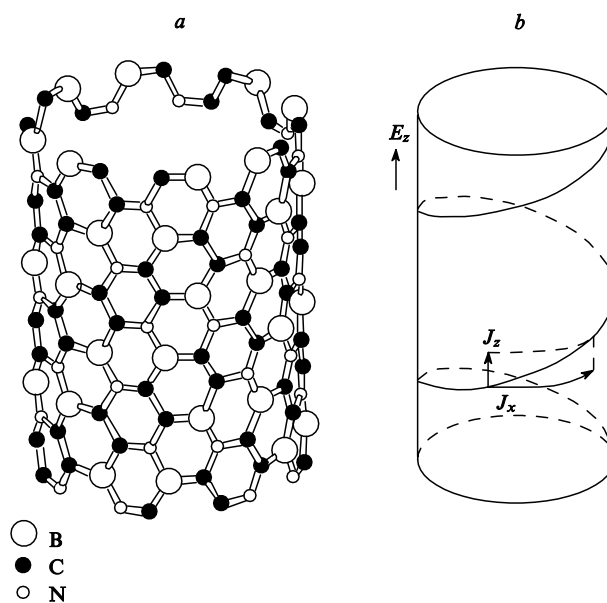


Рис. 12. Вариант атомной структуры BCN-трубки (a) и схема кругового тока в ней (b).²⁴¹

E_z — направление внешнего поля.

2. Нанотрубки на основе нитрида и селенида галлия

Возможность получения тубулярных структур для других соединений элементов III—V групп, для которых в равновесных условиях слоистые структуры отсутствуют, рассмотрена на примере GaN (см.²⁴⁶) и GaSe.²⁴⁷

На первом этапе моделировали структуры гипотетического кристаллического графитоподобного GaN методом DFT и определяли равновесные расстояния Ga—N в слое (0.178 нм).²⁴⁶ Различие энергий связи между равновесной сфалеритоподобной (s) и графитоподобной (g) фазами нитрида галлия оказалось небольшим — 0.36 эВ на 1 атом. Это значение меньше, чем разность энергий между s-GaN и его метастабильной кубической (типа каменной соли) модификацией (0.5 эВ на 1 атом), что рассматривают²⁴⁶ как свидетельство возможности получения слоистого аллотропа GaN.

Следующий этап моделирования включал расчеты электронной структуры и E_{str} собственно галлий-азотных (n,n) - и $(n,0)$ -НТ в зависимости от их диаметра. Авторы работы²⁴⁸ оценили минимально возможные размеры НТ, отвечающие зигзагообразным (5,0)- и зубчатым (2,2)-НТ. Установлено, что E_{str} меняется обратно пропорционально квадрату диаметра НТ, причем тип геометрии стенок таких трубок (в отличие от углеродных²⁴⁹) мало влияет на E_{str} . Напротив, этот фактор становится существенным при формировании диэлектрических свойств GaN-нанотрубуленов: хотя оба типа трубок являются широкощелевыми полупроводниками (например, значения E_g для (5,5)- и (9,0)-GaN-нанотрубуленов равны 2.15 и 2.16 эВ соответственно), зубчатые (n,n) -НТ, как и гипотетический g-GaN, обладают непрямым типом межзонных переходов. Для зигзагообразных $(n,0)$ -НТ тип переходов — прямой. Наиболее сильно с уменьшением диаметра уменьшается E_g $(n,0)$ -трубок. Для GaN-нанотрубуленов (как и для BN-нанотрубуленов⁷) обнаружен эффект релаксации: атомы катионной (Ga) и анионной (N) подрешеток смещены с поверхности идеального цилиндра на ~ 0.005 нм: атомы галлия — по направлению к оси трубки, а атомы азота — в противоположном направлении. Аналогичные свойства характерны также для GaSe-нанотрубуленов.²⁴⁷

Предполагают, что GaN-нанотрубулены можно получить темплатным методом синтеза, используя в качестве матрицы углеродные НТ.²⁴⁶ Вероятно, в этом случае будут образовываться многослойные трубки различного химического состава (C/GaN — нанотрубулярные композиты) с «интерфейсом» металл–полупроводник. В настоящее время синтезированы²⁵⁰ трубулярные композиты, представляющие собой углеродные НТ, частично заполненные GaN, а также отдельные стержни GaN диаметром 7–10 нм и длиной до 40 мкм. Образцы получены дуговым методом в атмосфере азота с использованием графитового катода и анода, содержащего смесь нитрида галлия, графит и порошкообразный никель.

«Чистые» GaN-нанотрубулены (значения E_g которых на ~ 0.45 эВ больше, чем E_g кубической фазы GaN (см.^{246, 251, 252})) могут быть использованы в наноразмерных оптоэлектронных устройствах, необходимых, например, для цветных дисплеев.

3. Сульфидные нанотрубки

Нанотрубки на основе слоистых дисульфидов молибдена и вольфрама конструировали^{253, 254} из фрагментов трехслойных пакетов S–(Mo,W)–S, свернутых в цилиндры вдоль выделенных направлений двумерной решетки. Трубки классифицировали (по аналогии с углеродными НТ) как нехиральные зигзагообразные (n,n) - и зубчатые $(n,0)$ -НТ. Построенные для этих структур теоретические картины электронной дифракции²⁵³ хорошо описывают полученные экспериментальные данные.²⁵⁵ В работах^{253, 254} методом DFT в приближении сильной связи изучали зависимость электронных свойств и стабильности серий дисульфидных НТ от их диаметров. Например, диаметры $(n,0)$ - и (n,n) -WS₂-нанотрубуленов ($n = 6, \dots, 22$) варьировали²⁵⁴ в диапазоне от ~ 1.1 (для (6,6)- и (10,0)-НТ) до ~ 3.1 нм (для (18,18)-НТ). Для MoS₂-нанотрубуленов значения диаметров изменялись от 0.8 до 2.6 нм.²⁵³ Используемые максимальные диаметры модельных НТ близки к минимальным диаметрам синтезированных дисульфидных НТ.

Энергетические и электронные характеристики всех дисульфидных НТ имеют общие черты.^{253, 254} характерные также для кристаллических фаз.^{255, 256} В валентной зоне WS₂-нанотрубуленов выделяют три полосы — A, B и C (рис. 13), порождаемые вкладами квазиистовных S3s- (полоса A), гибридных S3p–W5d- (полоса B) и W5d- состояний (полоса C). В области нижнего края зоны проводимости доминируют W5d-состояния. Все (W,Mo)S₂-нанотрубулены являются узкощелевыми полупроводниками. Однако $(n,0)$ -НТ — полупроводники с прямым типом пере-

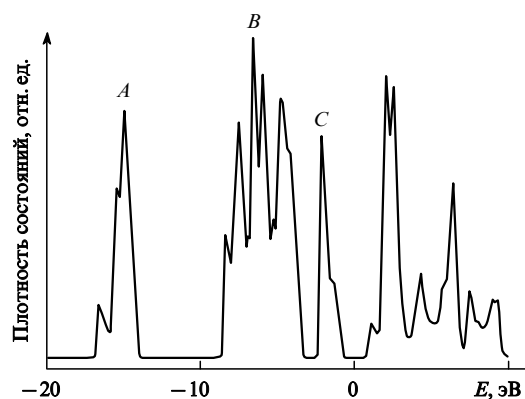


Рис. 13. Полная плотность состояний (18,18)-WS₂-нанотрубулена. $E_F = 0.254$

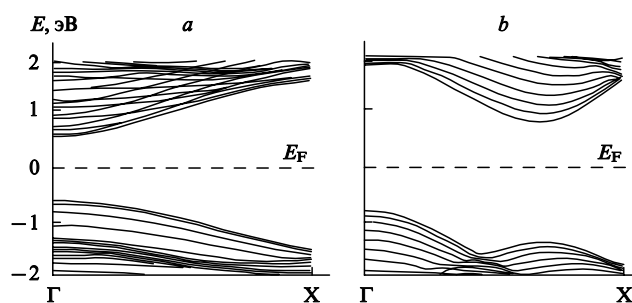


Рис. 14. Энергетические зоны (22,0)- (a) и (18,18)- (b) WS₂-нанотрубуленов.²⁵⁴ Горизонтальные линии — энергии Ферми.

хода в точке Г, тогда как семейство (n,n) -НТ характеризуется непрямым типом перехода (рис. 14). Ширина запрещенной зоны возрастает с уменьшением диаметра трубок, но остается меньше, чем E_g для трех плоских S–(W,Mo)–S-слоев. Этот результат согласуется с оптическими экспериментами,²⁵⁶ в которых установлено уменьшение E_g в электронном спектре WS₂-нанотрубуленов по сравнению с E_g кристаллического дисульфида вольфрама.

Перенос заряда в дисульфидных НТ осуществляется в направлении W(Mo) → S.^{253, 254} Для MoS₂-нанотрубуленов эффективные заряды составляют ~ 0.9 е (0.44 е на 1 атом серы), что гораздо меньше формальных ионных зарядов в кристалле (Mo⁴⁺, S²⁻). Энергия деформации для дисульфидных НТ больше, чем для углеродных с такими же диаметрами. В свою очередь, E_{str} зигзагообразных (Mo,W)S₂-нанотрубуленов несколько выше, чем E_{str} зубчатых.

В статье²⁵³ исследовано влияние топологических дефектов (в виде четырех- и восьмиценных циклов) на структуру «шапочек» закрытых НТ и полиэдрических наночастиц (Mo,W)S₂ (см. также²⁵⁷). Рассмотрены²⁵⁸ общие геометрические аспекты структуры дихалькогенидных НТ, определены группы симметрии однослойных НТ на основе 2H- и 3R-политипов MoS₂ и WS₂ и обсуждены некоторые их свойства, зависящие от симметрии системы (в частности, такие как расщепление энергетических зон, правила отбора, структуры фононных спектров).

Предполагается,²⁵³ что изменение полупроводникового типа проводимости (Mo,W)S₂-нанотрубуленов на металлический возможно при частичном замещении в их составе атомов молибдена или вольфрама на атомы ниобия. Недавно²⁵⁹ отжигом наностержней W₁₈O₄₉, покрытых Nb₂O₅, при 1100°C в атмосфере H₂S получены первые «смешанные» НТ состава W_{1-x}Nb_xS₂ ($x \leq 0.2$). Их свойства пока не исследованы.

Методом DFT оценена стабильность и проведено моделирование электронных свойств гипотетических (n,n) - и $(n,0)$ -NbS₂-нанотрубуленов²⁶⁰ ($n = 6, \dots, 22$, диаметры НТ составляли от ~ 1.0 (для (6,6)- или (10,0)-НТ) до ~ 2.4 нм (для (14,14)-НТ)). Установлено, что энергия деформации E_{str} NbS₂-нанотрубуленов подчиняется зависимости (1), и ее значение больше, чем E_{str} углеродных НТ таких же диаметров. Этот факт объясняют большими энергетическими затратами на свертывание в трубку фрагмента трехслойного листа S–Nb–S по сравнению с энергетическими затратами на свертывание графенового монослоя. Энергетические зоны рассмотренных трубок мало отличаются как друг от друга, так и от энергетических зон планарных слоев дисульфида ниобия.²⁶¹ Состояния этих зон вблизи уровня Ферми (преимущественно Nb4d-типа) имеют высокую плотность, которая определяет их металлоподобные свойства, а это, в свою очередь, позволяет надеяться²⁶⁰ на то, что для NbS₂- и NbSe₂-

нанотубуленов можно обнаружить сверхпроводимость. Отмечено, что появление сверхпроводимости может быть связано²⁶⁰ с усилением электрон-фононного взаимодействия, а также с повышением температуры критического перехода (T_c) в трубчатых структурах дисульфида ниобия по сравнению с T_c для его кристалла ($\sim 5.6 - 6$ К (см.²⁶²)).

Для получения NbS₂-трубок предложено проводить термообработку наностержней NbO_x в атмосфере H₂S или использовать в качестве матриц темплатный синтез, применяя углеродные НТ. Последним методом были получены²⁶³ протяженные наноструктуры — трубки и стержни дисульфида ниобия.

4. Боридные нанотрубки

Большой класс слоистых материалов составляют дибориды металлов (MB₂) и другие MX₂-фазы (X = Be, Si, Ga, Hg, Zn, Cd, Al, Cu, Ag, Au) со структурой типа AlB₂ (пространственная группа $D_{6h}^1 - P6/mmm$).^{264, 265} Особый интерес эти материалы вызвали в связи с открытием в 2001 г. сверхпроводящего перехода в MgB₂ ($T_c \approx 40$ К).²⁶⁶ К настоящему времени сверхпроводящий MgB₂ получен в виде монокристаллов, пористой и плотной керамики, пленок, протяженных проводов и лент, а также в наноструктурированном состоянии; проведены многочисленные исследования его свойств (см. обзоры^{267, 268}).

В статье²⁶⁹ проанализирована возможность существования MgB₂ в виде НТ. Двухслойные MgB₂-нанотубулены моделировали путем свертывания (по хиральному или нехиральному типам) ленточных фрагментов, вырезанных из двух соседних слоев кристалла MgB₂. Предполагалось, что стабилизация электронно-дефицитного борного слоя происходит за счет частичного переноса электронов Mg → B, связь между коаксиальными разноименно заряженными Mg- и B-цилиндрами — частично ионная, а расстояние между ними близко к значению межслоевого расстояния в кристалле MgB₂. Более стабильны (по оценкам методом молекулярной динамики) диборидные (*n,n*)-НТ, имеющие минимальную энергию деформации при диаметре «внешней» B-трубки ~ 19 Å (для (11,11)-MgB₂-нанотубуленов). Выводы автора основаны на оценках решеточной неустойчивости структур типа MgB₂ и AlB₂ (см.²⁷⁰), образованных чередующимися (в последовательности ...MXMX...) плоскими гексагональными сетками металла (M) и графитоподобными слоями металлоида (X).

При синтезе НТ диборида магния, вероятнее всего, будут образовываться трубки зубчатого типа. С учетом результатов расчетов электронной структуры кристаллического MgB₂ (см.^{267, 271 - 274}) предполагают,²⁶⁹ что такие трубки будут иметь металлический тип проводимости. Не исключают появления у них сверхпроводящих свойств (о сверхпроводимости в углеродных НТ см.^{7, 272}).

Описано несколько структур НТ на основе ZrB₂. Предполагается,²⁶⁹ что «шапочками» у замкнутых MB₂-нанотубуленов могут служить структуры, имеющие дефекты в M- и B-оболочках в виде пяти- либо четырехчленных циклов. По-видимому, дибориды могут существовать также в форме многослойных структур, таких как многослойные НТ, или онионы. В качестве примеров приведены такие системы как (7,7)@(11,11)@(15,15)-НТ и (MgB₂)₁₈₀@(MgB₂)₂₈₈ — так называемый бифуллерен.

Методом DFT рассчитано несколько структур²⁷⁵ — прототипов AlB₂-нанотубуленов. Найдено, что все диборидные НТ должны обладать металлическим типом проводимости.

V. Модели гибридных нанотубулярных структур

1. Интеркалированные BN-нанотубулены

Большой интерес вызывают проблемы направленного регулирования свойств НТ и создания на их основе новых нанокompозитных материалов с нетривиальными функциональными свойствами. Одним из наиболее эффективных методов решения этих проблем является химическая модификация НТ. Свойства НТ можно модифицировать различными способами, например,

1) за счет введения веществ — интеркалянтов (атомов или молекул) во внутреннюю полость однослойных или многослойных НТ, в пространство между слоями (соседними стенками) многослойных НТ, либо в полости между соседними НТ в жгутах НТ или в нанотубулярных кристаллах;

2) в результате присоединения инородных атомов или молекул к оборванным связям атомов концевых групп открытых НТ, к атомам «шапочек» замкнутых НТ, либо к атомам внешних сторон стенок НТ (адсорбция на поверхности НТ);

3) за счет частичного замещения атомов НТ на атомы иного сорта («легирование» НТ).

Эти способы модификации получили наибольшее распространение для углеродных НТ (см. обзоры^{15-17, 21-28}). Для неуглеродных НТ наиболее развито моделирование интеркалированных нанотубуленов, а также «симбиозных» тубулярных структур. В последнем случае использовали идею²⁷⁶ о возможности образования в системе B—C—N наряду с «идеальными» НТ с регулярным распределением разноразмерных атомов по узлам различных 1D-гетероструктур (так называемых симбиозных карбонитридов бора — (C+BN)-нанотубуленов). Ожидается, что такие НТ будут характеризоваться широким разнообразием проводящих свойств. Некоторые экспериментальные данные по их получению упомянуты выше.

В качестве представителей «симбиозных» НТ в работе²⁷⁷ рассмотрены гипотетические BCN-нанотубулярные структуры, состоящие из чередующихся C- и BN-фрагментов. Такие гетероструктуры (учитывая близость длин связей C—C (0.142), C—N (0.150) и B—N (0.145 нм в графитоподобных плоскостях)), могут формироваться,²⁷⁶ например в результате роста углеродных НТ на подложках, содержащих нанокристаллиты BN, или в результате образования BN-нанотубуленов на алмазных кристаллитах, а также при одновременном протекании обоих процессов. Другим способом получения подобных структур может быть метод химического допирования, когда при замещении атомов углерода на B и N последние будут формировать BN-«островки» в составе исходных углеродных НТ.

Результаты моделирования симбиозных трубчатых структур в системе B—C—N позволили предсказать^{277, 278} ряд их интересных свойств. Предложено рассматривать C—BN-нанотубулены, содержащие кольца из атомов углерода, как новый класс квазиодномерных систем с квантовыми точками, в которых локальные возмущения энергии электронных состояний превосходят некоторую характеристическую величину (обычно $kT_{\text{комн}} \approx 0.024$ эВ). Методом кристаллических орбиталей с использованием одноэлектронного приближения, рассчитали электронный спектр зигзагообразных (*n,0*)-BN-нанотубуленов ($n = 5, 6, 9, 27, 72$), в которых ряд атомных (B,N)-колец в объеме или на концы открытых трубок заменен кольцами из атомов углерода. Состояния концевых углеродных колец образуют в области диэлектрической щели BN-нанотубуленов ряд дискретных уровней, которые с ростом числа атомов углерода преобра-

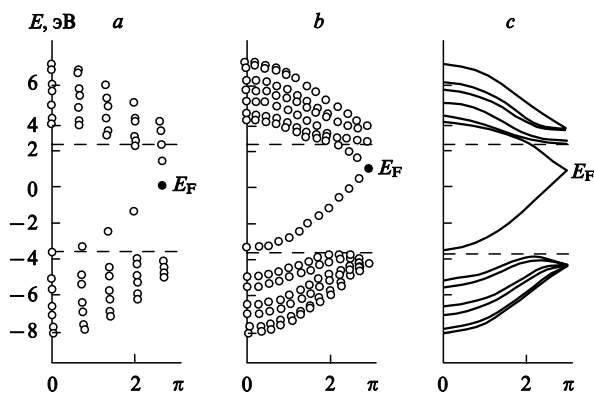


Рис. 15. Энергетические зоны для фрагментов $(\text{BN})_3\text{C}_2(\text{BN})_3$ «симбиозных» $(n,0)$ -нанотрубок.²⁷⁷
 $n = 9$ (a), 24 (b), 72 (c).

зуются в мини-зоны. Например, для $(27,0)$ -CBN-нанотрубулен спектр углеродных состояний (в диэлектрической щели) состоит из двух групп уровней с ширинами 0.7 и 1.7 эВ. Сходный эффект (рис. 15) отмечен для состояний углеродных колец, выступающих в качестве соединительных элементов между фрагментами соседних НТ. Предполагают, что «квантовые точки» (или «квантовые кольца»,^{278, 279} т.е. проводящие углеродные кольца на концах или между диэлектрическими BN-нанотрубуленами) могут привести к появлению необычных свойств этих структур, например, к резонансным эффектам во внешних магнитных полях. В работе²⁸⁰ обсуждены результаты допирования углеродных НТ примесями бора и азота, проведенного с целью получения структур, содержащих цепи квантовых точек. Такие структуры могут служить моделями новых квантовых наноструктур.

Электронные характеристики гетеропереходов в НТ, составленных сегментами C/BN, $\text{BC}_2\text{N}/\text{BN}$ (модель сверхрешетки), оказались²⁷⁹ устойчивы к изменению радиусов, типа хиральности и числа слоев этих НТ.

Другим типом «тубулярных композитов» являются интеркалированные боронитридные НТ. В работе²⁸¹ рассчитаны электронные спектры $(4,4)$ -BN-нанотрубуленов, которые содержали внутри «нити» калия или алюминия, расположенные по оси цилиндра. Оцененные энергии интеркаляции (разности полных энергий композита и его составляющих, а именно, НТ и металлической «нити») оказались намного меньше, чем энергии интеркаляции для аналогичных систем с углеродными НТ. В случае системы $\text{K}@(4,4)$ -BN-нанотрубулен новых состояний в электронном энергетическом спектре не возникает. Для системы $\text{Al}@(4,4)$ -BN-нанотрубулен в энергетической щели появляются дополнительные уровни $\text{Al}s$, p -типа, и электронный спектр этой системы оказывается близким к суперпозиции спектров моноатомной цепи из атомов алюминия и $(4,4)$ -BN-нанотрубуленов. Плотность электронных носителей, определяющих проводимость интеркалированных BN-трубок, сосредоточена внутри цилиндра, поэтому такие НТ более предпочтительны (в сравнении с углеродными НТ) при изготовлении нанопроводов с заданными параметрами. Не исключается возможность интеркаляции BN-нанотрубуленов атомами серебра и золота.

В работе²⁸² высказана оригинальная идея создания молекулярного диода на основе интеркалированной бором и азотом углеродной НТ. Нанодиод состоит из углеродной $(10,0)$ -НТ (с металлическим типом проводимости). На оси этой трубки расположена «нить», состоящая из двух частей: одну образуют атомы бора (p -допанты), другую — атомы азота (n -допанты). Согласно расчетам, эффект n - p -допиро-

вания приводит к образованию потенциального барьера (~ 1 эВ) между соседними секциями трубки, содержащими борную и азотную части «нити» соответственно. В работе²⁸³ обсуждены электронные состояния (n,n) - BC_3 -нанотрубуленов ($n = 2, 3, 4$), интеркалированных цепью из атомов брома.

2. «Симбиозные» наноструктуры: металлоуглеродные клетки (мет-карбы) в нанотрубках

Влияние интеркаляции на свойства НТ для более сложных систем рассмотрено в работах^{284, 285}. Обращено внимание,²⁸⁴ что процессы образования, стабильность и свойства наносистем типа $\text{M}@\text{C}$, получаемых при интеркалировании НТ атомами различных металлов, зависят от природы интеркалянта и атомов, составляющих НТ. Так, атомы свинца, цинка, никеля, меди легко проникают внутрь углеродных НТ (данные металлы в равновесных условиях по отношению к углероду либо инертны, либо образуют неустойчивые карбидные фазы²⁸⁶). Напротив, введение атомов d -металлов IV–VI групп, характеризующихся высокой карбидообразующей способностью, затруднено: их сильные взаимодействия с атомами углерода стенок НТ будут приводить к деформации и разрушению последних. Очевидно, аналогичные причины будут препятствовать и синтезу наноструктур типа $\text{M}@\text{НТ}$ (M — атомы d -элементов IV–VI групп) на основе BN-, BC- и BCN-нанотрубуленов.

Предполагают,^{284, 285} что получение новых наноструктур с участием d -металлов IV–VI групп возможно при введении последних в объем НТ в составе «собственных» стабильных наноструктур. Таковыми являются сравнительно недавно (1992 г.) открытые^{287, 288} полиэдрические кластеры, содержащие наряду с атомами углерода атомы металлов, так называемые мет-карбы. Наиболее стабильными среди них металлокарбоздраны состава M_8C_{12} . Получены также металлоуглеродные наночастицы других составов и структуры (см., например, обзоры^{289–294}).

Проведены^{284, 285} расчеты энергетических и электронных характеристик гибридных квазиодномерных наносистем ($\text{M}_8\text{C}_{12}@\text{НТ}$) — кристаллов, представляющих собой регулярные цепи мет-карбов $[\text{M}_8\text{C}_{12}]_\infty$, где $\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}$, располагающихся вдоль оси однослойных C-, BN-, BC_x -, $\text{B}_x\text{C}_{1-x-y}\text{N}_y$, Si-, GaN-нанотрубуленов.

Анализ электронного строения нескольких систем типа квазиодномерного $\text{M}_8\text{C}_{12}@(12,0)$ -НТ (рис. 16) проведен в зависимости от химического состава НТ, от взаимного расположения мет-карбов и НТ (моделировали сдвиги мет-карбов вдоль оси и повороты вокруг оси тубулена), а также от концентрации электронов ($KЭ$) в системе, определяемой природой переходного металла.²⁸⁴ Рассмотрены 1D-кристаллы, содержащие следующие мет-карбы: Sc_8C_{12} , Ti_8C_{12} , V_8C_{12} , Zr_8C_{12} и Nb_8C_{12} . Найдено, что электронный спектр квазиодномерного кристалла $\text{Ti}_8\text{C}_{12}@\text{BN}$ состоит из пяти занятых полос, образованных $\text{N}2s$ -, $\text{C}2s, 2p$ -, $(\text{C}2s, 2p + \text{N}2p)$ -, $(\text{N}2p - \text{B}2s, 2p + \text{Ti}3d)$ -, $\text{C}2p$ - и $\text{Ti}3d$ -состояниями. Четыре первых полосы содержат состояния, ответственные за химические связи в наноструктурах Ti_8C_{12} и BN-нанотрубуленах. Состояния переходных металлов вблизи уровня Ферми ответственны за связи соседних мет-карбов в цепи и за взаимодействие цепи — НТ.

Отметим, что в 1D-кристалле $\text{Ti}_8\text{C}_{12}@\text{BN}$ -нанотрубулен происходит стабилизация полимерной цепи $[\text{Ti}_8\text{C}_{12}]_\infty$. Однако межатомные связи в НТ и мет-карбах меняются не более чем на 1–3%. Иными словами, основные типы связей, обеспечивающие стабильность этих структур в «изолированном» состоянии, в кристалле сохраняются, что является аргументом в пользу устойчивости моделируемых «симбиозных» наносистем. В работах^{284, 285} проведен анализ стабильности 1D-кристаллов такого типа, в зависимости от распо-

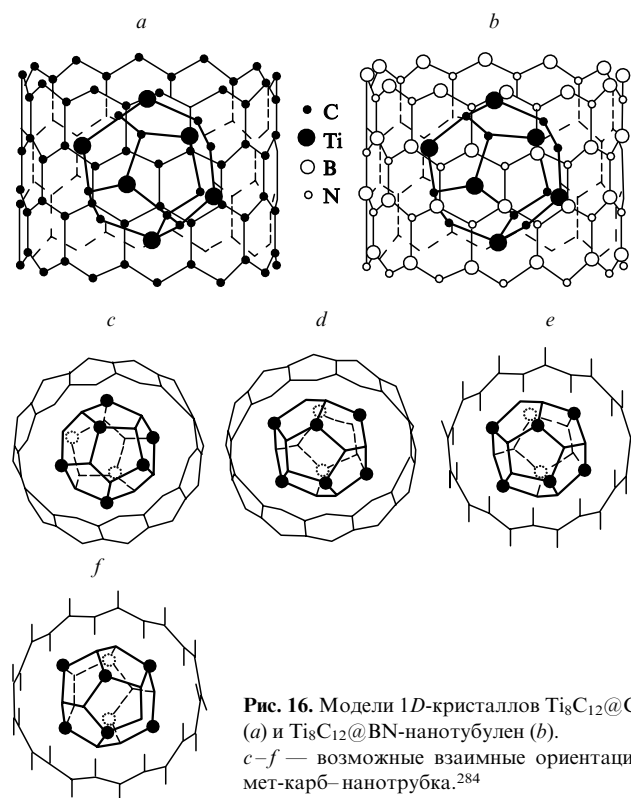


Рис. 16. Модели 1D-кристаллов $\text{Ti}_8\text{C}_{12}@\text{C}$ (a) и $\text{Ti}_8\text{C}_{12}@\text{BN}$ -нанотрубок (b). c–f — возможные взаимные ориентации мет-карб-нанотрубка.²⁸⁴

ложения мет-карбов и НТ, а также от природы атома металла. Расчеты 1D-кристаллов с участием Sc_8C_{12} с BN-нанотрубулена, в которых число электронов в расчете на мет-карб меньше 8 (по сравнению с числом электронов в расчете на мет-карб для $\text{Ti}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{-BN}$ -нанотрубулен), показали, что связи между отдельными мет-карбами отсутствуют. Рост КЭ при переходе к системе $\text{V}_8\text{C}_{12}@(12,0)\text{-BN}$ -нанотрубулен, напротив, способствует заметному (на ~54%) увеличению заселенности этих связей. Таким образом, меняя КЭ в системе (например, за счет изменения химического состава мет-карбов путем их «легирования»²⁹³) можно регулировать как прочность связей, так и стабильность системы в целом, а также ее диэлектрические свойства.

Отметим, что в последние годы синтезирован ряд гибридных систем, состоящих из двух типов устойчивых наноструктур — фуллеренов, помещенных внутрь НТ (типа $\text{C}_n@\text{C}$),⁶⁹ и НТ, содержащих в своем объеме цепочку эндофуллеренов (типа $\text{M}@\text{C}_n@\text{C}$).⁷⁰

VI. Заключение

В настоящее время разработка методов синтеза неуглеродных НТ является лидирующим направлением в экспериментальных исследованиях этих уникальных объектов. Одновременно с попытками применить известные способы получения углеродных НТ к синтезу других неорганических веществ в нанотрубулярной форме идет процесс разработки большого числа «специальных» синтетических методов.

Наряду с физическими методами, такими как электродепозитивный синтез, метод лазерной абляции,^{3–6, 15, 16, 24} особенно популярными при производстве углеродных НТ, все большее значение при получении неуглеродных НТ приобретают методы химического синтеза. При этом углеродные НТ в ряде случаев становятся исходным сырьем для синтеза неуглеродных НТ (методы химического замещения, темплатный синтез).

Сравнительный анализ существующих методов синтеза неуглеродных НТ (по их производительности и экономичности) пока затруднен. Возможно, что и в дальнейшем будет сложно отдать предпочтение какому-либо «универсальному» методу, так как эффективность каждого конкретного метода синтеза зависит от химической природы неуглеродных НТ.

Для современного этапа экспериментальных исследований характерны поисковые работы по получению возможно более широкого круга неуглеродных НТ. В большинстве работ описаны процедуры синтеза и приведены характеристики химического состава и морфологии продукта. В то же время исследования физико-химических и функциональных свойств носят эпизодический характер. Они представлены лишь в отдельных работах и далеки от исчерпывающих.

Если для углеродных НТ уже сейчас можно говорить²⁷ об их неорганической, физической, коллоидной, полимерной и аналитической химии, то выделять различные области химии неуглеродных НТ пока еще рано. На начальной стадии находятся и разработки в области материаловедения неуглеродных НТ. Многие предложения по их практическому использованию основаны на результатах теоретического моделирования и далеки от технологических решений. Массовое производство неуглеродных НТ также пока относится к перспективным задачам.

Теоретические модели развиты для тех неуглеродных НТ, которые имеют (или для которых предполагают) наибольшее структурное сходство с углеродными трубуленами. Идеальные модели неуглеродных НТ в форме идеальных цилиндров, свернутых из монокристаллического листа (или полиатомного слоя) остаются основными при их описании. Требуют решения проблемы описания разнообразных дефектов в неуглеродных НТ, процессов их роста и ассоциации в «жгуты», пленки, кристаллы. В литературе отсутствуют сведения об электронных и энергетических характеристиках, а также свойствах композитных НТ (например, оксидных, включающих слои оксида и органическую компоненту). К проблемам теоретического моделирования относятся также вопросы реакционной способности НТ, а также вопросы, связанные с отклонениями морфологии неуглеродных НТ от идеальной.

* * *

За время подготовки данного обзора к печати появились новые интересные результаты как по синтезу и исследованию свойств новых неуглеродных НТ и материалов на их основе, так и по развитию теоретических моделей. Наиболее важные публикации кратко рассмотрены ниже.

Предложен²⁹⁴ простой способ синтеза бор-азотных НТ термообработкой смеси элементарного бора и оксида железа (в соотношении 15:1) в токе газообразного NH_3 . Методом химического осаждения из газовой фазы на подложку, содержащую частицы Al_2O_3 микронных размеров, получены многослойные (от двух до пяти концентрических слоев) BN-нанотрубулены с необычно большими внутренними диаметрами (8–10 нм).²⁹⁵ Разработан²⁹⁶ двухстадийный процесс химического осаждения из газовой фазы, позволяющий получать Y-образные сростки борокарбонитридных НТ. Сообщается о создании «коаксиального нанокабеля»²⁹⁷ — углеродных НТ, заполненных железными «сердечниками», содержащих в качестве оболочки диэлектрические бор-азотные нанотрубулены. С помощью метода EELS подтверждено разделение углеродных и бор-азотных слоев в таких гетероструктурах.

Продолжены исследования дихалькогенидных НТ. Термическим разложением $(\text{NH}_4)\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_4$ в инертной атмосфере или в атмосфере водорода получены одно- и многослойные НТ «смешанного» состава $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ ($x < 0.1$).²⁹⁸

содержащие новые типы дефектов. Предложен способ синтеза сульфидных НТ состава $\text{Cu}_{5.5}\text{FeS}_{6.5}$.²⁹⁹ Пиролизом смеси WO_{3-x} и углеродных НТ в атмосфере $\text{N}_2 + \text{H}_2\text{S}$ получены новые композитные структуры — однослойные углеродные НТ, инкапсулированные в многослойные WS_2 -нанотрубулены.³⁰⁰ В работе³⁰¹ обсуждены проблемы накопления водорода в MoS_2 -нанотрубуленах.

Сообщается о синтезе открытых и закрытых с концов кремниевых НТ с внутренними диаметрами $\sim 60-80$ нм.³⁰² Они были получены при осаждении смеси SiCl_4 и водорода на подложку $\text{Ni}_x\text{Mg}_y\text{O}$, которая одновременно играет роль катализатора. Интересными представляются результаты работы³⁰³, в которой описано получение нанометровых трубок никеля электроосаждением металлического никеля в поры мембраны из оксида алюминия. Эти наноструктуры проявляют магнитные свойства. Авторам работы³⁰⁴ впервые удалось получить НТ из нитрида галлия.

Достигнут прогресс и в развитии методов синтеза оксидных нанотрубуленов. Новые схемы получения ванадий-оксидных НТ обсуждены в работах^{305,306}. Реакцией ионного обмена впервые получены³⁰⁶ смешанные НТ состава $\text{Mn}_{0.1}\text{VO}_{2.5+\delta}$. Обсужден³⁰⁷ способ синтеза металл-оксидных нанотрубуленов TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 с использованием в качестве матриц органических кристаллов. При взаимодействии кристаллического TiO_2 (анатаз или рутил) с раствором NaOH получены многослойные титан-оксидные НТ с расстоянием между соседними слоями ~ 0.75 нм.³⁰⁸ Химический состав отдельных трубок (отношение $\text{Ti}:\text{O}$) варьирует в широком интервале. Компактированный набор НТ на основе оксида титана обнаружен в продукте анодного окисления чистого титана.³⁰⁹ Диаметры НТ составляют 25–65 нм, их закрытые со стороны подложки концы формируют барьерный слой по типу пористого Al_2O_3 .

Получены наностержни GeO_2 с диаметром 50–150 нм и длиной несколько сотен микрометров.³¹⁰ Исследования фотолюминесцентных свойств этих наноструктур показали перспективность их применения в качестве материалов для оптоэлектронных наноизделий. Золь-гель метод использован для получения полупроводниковых Ga_2O_3 и In_2O_3 -нанотрубуленов диаметром ~ 100 нм.³¹¹

В работе³¹² изучено электрохимическое допирование литием углеродных электродов, состоящих из НТ; в работах^{313,314} рассмотрен ряд других вопросов физикохимии допированных литием углеродных НТ. Методом аннигиляции позитронов исследованы многослойные углеродные НТ, допированные калием, рубидием и цезием.³¹⁵ В обзорной статье³¹⁶ обсуждены методы синтеза композитов, содержащих атомы металлов, интеркалированных в углеродные НТ, в том числе роль металлических атомов как катализаторов роста НТ, а также результаты исследования этих композитов методом молекулярной динамики и квантово-химическими методами.

Получен³¹⁷ новый композитный материал, состоящий из многослойных углеродных НТ в аморфном SiO_x . Кроме того, авторы выполнили моделирование структуры $\text{SiO}_x/\text{НТ}$ методом DFT сильной связи. С помощью золь-гель метода получен еще один новый композит, включающий пентоксид ванадия и углеродные НТ, который может быть перспективен в качестве электродов литиевых аккумуляторов.³¹⁸

Продолжены исследования гибридных систем C_n/C -нанотрубулен (фуллерены в нанотрубках).^{319–321} Для системы C_{60}/C -нанотрубулен методом сканирующей туннельной микроскопии³¹⁹ и EELS³²⁰ изучены локальные электронные состояния. Сделан вывод,³²⁰ что взаимодействия фуллерен–НТ обусловлены слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Методологические аспекты применения EELS-спектроскопии для исследования оптических и электронных свойств структур C_n/C -нанотрубулен проанализированы в работе³²¹.

Интересные результаты получены при теоретическом моделировании обсуждаемых систем.³²² Так, расчеты набора гипотетических SiC-нанотрубуленов методом DFT позволили предположить возможность их синтеза с использованием метода инжекции дырок.³²³ Эти метастабильные трубчатые структуры характеризуются зависимостью типа межзонного перехода (прямые или непрямые переходы) от их хиральности. Величины E_{str} таких НТ оказались меньше, чем E_{str} соответствующих углеродных НТ.

Большое внимание уделяют развитию микроскопических моделей «гибридных» наноструктур. На основе расчетов потенциальных энергий взаимодействий систем, содержащих фуллерены сферической и эллипсоидальной форм внутри углеродных НТ, обсуждены «оптимальные» размеры внедряющихся фуллеренов.³²⁴ Методом молекулярной динамики рассчитаны энергетические состояния, упругие и трибологические характеристики фуллеренов в (n,n) -C-нанотрубуленах (где $n = 5-10$).³²⁵ Весьма интересную задачу рассмотрели авторы статьи³²⁶: они оптимизировали модельные «гибридные» наноструктуры в виде углеродных НТ, содержащих внутри (по оси) моноатомную «нить» из атомов углерода. Показано, что для НТ, диаметр которых превышает ~ 0.43 нм, нить сворачивается в спираль вдоль оси НТ.

Проведены расчеты³²⁷ неэмпирическим методом DFT энергетических состояний фуллерена C_{60} в бор-азотных НТ. Оценки показали, что внедрение фуллеренов в (9,9)- и (10,10)-НТ имеет экзотермический характер, что указывает на реальную возможность синтеза таких «гибридных» структур. Показано, что они будут полупроводниками.

Механизм формирования еще одного типа «гибридных» структур — низкоразмерных ионных кристаллитов KI внутри углеродных НТ — изучен методом молекулярной динамики.³²⁸

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32513).

Литература

1. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
2. J.W.Mintmire, B.I.Dunlap, C.T.White. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 631 (1992)
3. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. (Eds M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Eklund). Academic Press, San-Diego, CA, 1996
4. *Carbon Nanotubes. Preparation and Properties*. (Ed. T.W.Ebbesen). CRC Press, New York, 1996
5. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998
6. *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*. (Eds K.Tanaka, T.Yamabe, K.Fuku). Elsevier, Oxford, 1999
7. А.Л.Ивановский. *Квантовая химия в материаловедении. Нанотрубулярные формы вещества*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999
8. P.J.F.Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999
9. T.W.Ebbesen. *Ann. Rev. Mater.*, **24**, 235 (1994)
10. R.Tenne. *Adv. Mater.*, **7**, 965 (1995)
11. T.W.Ebbesen. *Phys. Today*, **49**, 26 (1996)
12. A.Zettl. *Adv. Mater.*, **8**, 443 (1996)
13. P.M.Ajayan. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **34**, 37 (1997)
14. P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
15. А.В.Елещкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
16. Ю.Е.Лозовик, А.М.Попов. *Успехи физ. наук*, **167**, 751 (1997)
17. A.Nikolic, V.Radmilovic, M.Simicic, D.Koruga. *Adv. Mater. Proc.*, **282**, 83 (1998)
18. O.M.Kepp, P.N.D'yachkov. *Chem. Phys. Rep.*, **17**, 1179 (1998)
19. S.Subramoney. *Adv. Mater.*, **10**, 1157 (1998)

20. B.Coq, J.M.Planteix, V.Brotons. *Appl. Catal.*, **A178**, 175 (1998)
21. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **68**, 119 (1999)
22. M.Terrones, W.K.Hsu, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Fullerene Relat. Struct.*, **199**, 198 (1999)
23. T.Braun, A.P.Schubert, R.N.Kostoff. *Chem. Rev.*, **100**, 23 (2000)
24. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **69**, 41 (2000)
25. Б.П.Тарасов, Н.Ф.Гольдшлегер, А.П.Моравский. *Успехи химии*, **70**, 149 (2001)
26. П.Н.Дьячков. *Журн. неорг. химии*, **46**, 93 (2001)
27. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
28. R.Tenne. *Prog. Inorg. Chem.*, **50**, 269 (2001)
29. R.Tenne, A.Zettl. *Carbon Nanotubes*, **80**, 81 (2001)
30. M.L.Cohen. *Mater. Sci. Eng. C*, **15**, 1 (2001)
31. N.F.Goldshleger. *Fullerene Sci. Technol.*, **9**, 255 (2001)
32. E.T.Thostenson, Z.F.Ren, T.W.Chou. *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899 (2001)
33. И.В.Золотухин. *Соросовский образовательный журнал*, (3), 111 (1999)
34. А.В.Елецкий. *Соросовский образовательный журнал*, (4), 86 (1999)
35. R.Tenne, L.Margulis, M.Genut, G.Hodes. *Nature (London)*, **360**, 444 (1992)
36. A.Rubio, J.L.Corkill, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **49**, 5081 (1994)
37. X.Blase X, A.Rubio, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Eur. Lett.*, **28**, 335 (1994)
38. Y.Miyamoto, A.Rubio, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **50**, 18360 (1994)
39. N.G.Copra, R.J.Luyken, K.Cherry, V.H.Crespi, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Science*, **269**, 966 (1995)
40. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncy, G.Hug, H.Pascard. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4737 (1996)
41. A.Loiseau, F.Willaime, N.Demoncy, N.Schramchenko, G.Hug, C.Coliex, H.Pascard. *Carbon*, **36**, 743 (1998)
42. Y.Saito, M.Maida. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 1291 (1999)
43. Y.Saito, M.Maida, T.Matsumoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 159 (1999)
44. J.Cummings, A.Zettl. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 211 (2000)
45. Y.Schimizu, Y.Moriyoshi, S.Komatsu, T.Ikegami, T.Ishigaki, T.Sato, Y.Bando. *Thin Solid Films*, **316**, 178 (1998)
46. D.Golberg, Y.Bando, M.Eremets, M.Takemura, K.Kurashima, H.Yusa. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2045 (1996)
47. D.P.Yu, X.C.Sun, C.S.Lee, I.Bello, S.T.Lee, H.D.Gu, K.M.Leung, G.W.Zhou, Z.F.Dong, Z.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 1966 (1997)
48. R.S.Lee, J.Gavilett, M.L. de la Chapelle, A.Loiseau, J.L.Cochon, D.Pigache, J.Thibault, F.Willaime. *Phys. Rev. B*, **64**, 121405 (2001)
49. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sasaki. *Carbon*, **37**, 293 (1999)
50. V.I.Vereshchagin, M.A.Sergeev, B.S.Semukhin, Y.V.Borodin. *Ref. Ind. Ceram.*, **41**, 440 (2001)
51. M.Terrones, A.M.Benito, C.Manteca-Diego, W.K.Hsu, O.I.Osman, J.P.Hare, D.G.Reid, H.Terrones, A.K.Cheetham, K.Prassides, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **257**, 576 (1996)
52. Ph.Kohler-Redlich, M.Terrones, C.Manteca-Diego, W.K.Hsu, H.Terrones, M.Ruhle, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 459 (1999)
53. R.Sen, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, K.R.Harikumar, G.Raina, J.-P.Zhang, A.K.Cheetham, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **287**, 671 (1998)
54. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, K.R.Harikumar, J.-P.Zhang, A.K.Cheetham, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **300**, 473 (1999)
55. M.Terrones, N.Grobert, J.Olivares, J.P.Zhang, H.Terrones, K.Kondratos, W.K.Hsu, J.P.Hare, P.D.Townsend, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Nature (London)*, **388**, 52 (1997)
56. R.Z.Ma, Y.Bando, T.Sato, K.Kurashima. *Chem. Mater.*, **13**, 2965 (2001)
57. R.Z.Ma, Y.Bando, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **337**, 61 (2001)
58. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3085 (1998)
59. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 368 (1999)
60. D.Golberg, Y.Bando, W.Han, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **308**, 337 (1999)
61. W.Han, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Jpn. J. Appl. Phys. 2, Lett.*, **38**, L755 (1999)
62. D.Golberg, W.Han, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sato. *J. Appl. Phys.*, **86**, 2364 (1999)
63. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 185 (2000)
64. D.Golberg, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sato. *Carbon*, **38**, 2017 (2000)
65. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 63 (2001)
66. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Solid State Commun.*, **116**, 1 (2000)
67. W.Han, J.Cummings, X.S.Huang, K.Bradley, A.Zettl. *Chem. Phys. Lett.*, **346**, 368 (2001)
68. O.Stefan, Y.Bando, A.Loiseau, F.Willaime, N.Shramchenko, T.Tamiya, T.Sato. *Appl. Phys. A*, **67**, 107 (1998)
69. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **315**, 31 (1999)
70. K.Hirahara, K.Suenaga, S.Bandow, H.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
71. O.Louchev, Y.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 194 (1999)
72. D.Golberg, Y.Bando, K.Kurashima, T.Sato. *Scr. Mater.*, **44**, 1561 (2001)
73. D.Golberg, Y.Bando, L.Bourgeois, K.Kurashima, T.Sato. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1979 (2000)
74. Y.Bando, K.Ogawa, D.Golberg. *Chem. Phys. Lett.*, **347**, 349 (2001)
75. C.Pham-Huu, N.Keller, G.Ehret, M.J.Ledoux. *J. Catal.*, **200**, 400 (2001)
76. Т.С.Бартницкая, Г.С.Олейник, А.В.Покропивный, В.В.Покропивный. *Письма в ЖЭТФ*, **69**, 145 (1999)
77. M.Terauchi, M.Tanaka, K.Suzuki, A.Ogino, K.Kimura. *Chem. Phys. Lett.*, **324**, 359 (2000)
78. L.Bourgeois, Y.Bando, T.Sato. *J. Phys. D*, **33**, 1902 (2000)
79. Н.В.Подберезская, С.А.Магрилл, Н.В.Первухин, С.В.Борисов. *Журн. структ. химии*, **42**, 783 (2001)
80. L.Margulis, G.Salitra, R.Tenne, M.Talianker. *Nature (London)*, **365**, 113 (1993)
81. M.Remskar, Z.Skraba, F.Cleton, R.Sanjines, F.Levy. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 351 (1996)
82. M.Remskar, Z.Skraba, F.Cleton, R.Sanjines, F.Levy. *Surf. Rev. Lett.*, **5**, 423 (1998)
83. D.H.Galvan, R.Rangel, G.Alonso. *Fullerene Sci. Technol.*, **6**, 1025 (1998)
84. D.H.Galvan, R.Rangel, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 805 (1999)
85. E.B.Mackie, D.H.Galvan, E.Adem, S.Talapatra, G.Yang, A.D.Migone. *Adv. Mater.*, **12**, 495 (2000)
86. Y.Feldman, E.Wasserman, D.J.Srolovitz, R.Tenne. *Science*, **267**, 222 (1995)
87. Y.Feldman, G.L.Fray, M.Homyonfer, V.Lyakhovitskaya, L.Margulis, H.Cohen, G.Hodes, J.L.Hutchinson, R.Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5362 (1996)
88. Y.Q.Zhu, W.K.Hsu, N.Grobert, B.H.Chang, M.Terrones, H.Terrones, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, B.Q.Wei. *Chem. Mater.*, **12**, 1190 (2000)
89. L.Rapoport, Y.Bilik, Y.Feldman, M.Homyonfer, S.R.Cohen, R.Tenne. *Nature (London)*, **387**, 791 (1997)
90. R.Sen, A.Govindaraj, K.Suenaga, S.Suzuki, H.Kataura, S.Iijima, Y.Achiba. *Chem. Phys. Lett.*, **340**, 242 (2001)
91. M.Chhowalla, G.A.J.Amaratunga. *Nature (London)*, **407**, 164 (2000)
92. A.Rothschild, J.Sloan, A.P.E.York, M.L.H.Green, J.L.Hutchison, R.Tenne. *Chem. Commun.*, 363 (1999)
93. G.L.Fray, S.Elani, M.Homyonfer, Y.Feldman, R.Tenne. *Phys. Rev. B*, **57**, 6666 (1998)
94. M.Remskar, Z.Skraba, M.Regula, C.Ballif, R.Sanjines, F.Levy. *Adv. Mater.*, **10**, 246 (1998)
95. A.Rothschild, R.Popovitz-Biro, O.Lourie, R.Tenne. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8976 (2000)

96. Y.Q.Zhu, W.K.Hsu, H.Terrones, N.Grobert, B.H.Chang, M.Terrones, B.Q.Wei, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, C.B.Boothroyd, I.Kinlock, G.Z.Chen, A.H.Windle, D.J.Fray. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2570 (2000)
97. M.Remskar, Z.Skraba, R.Sanjines, F.Levy. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3633 (1999)
98. O.Tal, M.Remskar, R.Tenne, G.Haase. *Chem. Phys. Lett.*, **344**, 434 (2001)
99. A.Rothschild, S.R.Cohen, R.Tenne. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4025 (1999)
100. A.Rothschild, J.Sloan, R.Tenne. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5169 (2000)
101. E.B.Mackie, D.H.Galvan, A.D.Migone. *Adsorb. Soc.*, **6**, 169 (2000)
102. D.G.Galvan, R.Rangel, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **8**, 9 (2000)
103. D.G.Galvan, J.H.Kim, M.B.Maple, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **9**, 225 (2001)
104. D.G.Galvan, R.Rangel, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **7**, 421 (1999)
105. D.G.Galvan, J.H.Kim, M.B.Maple, M.Avalos-Borja, E.Adem. *Fullerene Sci. Technol.*, **8**, 143 (2000)
106. E.Flores, A.Tlahuice, E.Adem, D.G.Galvan. *Fullerene Sci. Technol.*, **9**, 9 (2001)
107. M.Nath, C.N.R.Rao. *Chem. Commun.*, 2236 (2001)
108. Y.Jiang, Y.Qu, S.W.Yuan, B.Xie, S.Y.Zhang, Y.T.Qian. *J. Mater. Res.*, **16**, 2805 (2001)
109. Y.F.Liu, J.H.Zeng, W.H.Zhang, W.C.Yu, Y.T.Qian, J.B.Cao, W.Q.Zhang. *J. Mater. Res.*, **16**, 361 (2001)
110. D.M.Antonelli, J.Y.Ying. *Chem. Mater.*, **8**, 874 (1996)
111. D.M.Antonelli, A.Nakamura, J.Y.Ying. *Inorg. Chem.*, **35**, 3126 (1996)
112. M.S.Wong, J.Y.Ying. *Chem. Mater.*, **10**, 2067 (1998)
113. V.Luca, J.M.Hook. *Chem. Mater.*, **9**, 2731 (1997)
114. P.Liu, I.L.Moudrakovski, J.Liu, A.Sayari. *Chem. Mater.*, **9**, 2513 (1997)
115. T.Chirayil, P.Y.Zavalij, M.S.Whittingham. *Chem. Mater.*, **10**, 2629 (1997)
116. A.Ayral, C.Guizard. *Mater. Trans.*, **42**, 1641 (2001)
117. S.Nakade, S.Kambe, T.Kitamura, Y.Wada, S.Yanagida. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9150 (2001)
118. M.Kruk, M.Jaroniec. *Chem. Mater.*, **13**, 3169 (2001)
119. J.van de Lagemaat, A.J.Frank. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11194 (2001)
120. H.Imai, H.Hirashima. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2301 (1999)
121. H.Imai, M.Matsuda, K.Shimizu, H.Hirashima, N.Negishi. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2005 (2000)
122. M.M.Yusuf, H.Imai, H.Hirashima. *J. Non-Cryst. Solids*, **285**, 90 (2001)
123. H.Hirashima, H.Imai, V.Balek. *J. Non-Cryst. Solids*, **285**, 96 (2001)
124. P.M.Ajayan, O.Stephan, P.Redlich, C.Collie. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
125. D.Urgate, T.Stockli, J.M.Bonard, A.Chatelain, W.A.De Heer. *Appl. Phys. A*, **67**, 101 (1998)
126. F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, F.Bieri, B.Schnyder, R.Nesper. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8324 (1999)
127. F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, F.Bieri, R.Nesper. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 2208 (2000)
128. E.Muller, F.Krumeich. *Ultramicroscopy*, **84**, 143 (2000)
129. H.-J.Muhr, F.Krumeich, U.P.Schonholzer, F.Bieri, M.Niederberger, L.J.Gauckler, R.Nesper. *Adv. Mater.*, **12**, 231 (2000)
130. M.Niederberger, H.-J.Muhr, F.Krumeich, F.Bieri, D.Gunter, R.Nesper. *Chem. Mater.*, **12**, 1995 (2000)
131. K.S.Pillai, F.Krumeich, H.-J.Muhr, M.Niederberger, R.Nesper. *Solid State Ion.*, **141–142**, 185 (2001)
132. T.Kasuga, M.Hiramatsu, A.Hoson, T.Sekino, K.Niihara. *Adv. Mater.*, **11**, 1307 (1999)
133. H.Imai, Y.Takei, K.Shimitsu, M.Matsuda, H.Hirashima. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2971 (1999)
134. Б.Д.Сумм, Н.И.Иванова. *Успехи химии*, **69**, 995 (2000)
135. В.Л.Волков, Г.С.Захарова, И.М.Бондаренко. *Ксерогели простых и сложных поливанадатов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001
136. Y.R.Nacohen, E.Grunbaum, R.Tenne, J.Sloan, J.L.Hutchison. *Nature (London)*, **395**, 336 (1998)
137. B.C.Satishkumar, E.M.Vogl, A.Govindaraj, C.N.R.Rao. *J. Phys. D*, **29**, 3173 (1996)
138. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, E.M.Vogl, L.Basumallick, C.N.R.Rao. *J. Mater. Res.*, **12**, 604 (1997)
139. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, M.Nath, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **10**, 2115 (2000)
140. Q.Q.Li, S.H.Fan, W.Q.Han, C.H.Sun, W.J.Liang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L501 (1997)
141. X.H.Chen, J.T.Xia, J.C.Peng, W.Z.Li, S.S.Xie. *Compos. Sci. Technol.*, **60**, 301 (2000)
142. T.Seeger, P.Redlich, N.Grobert, M.Terrones, D.R.M.Walton, H.W.Kroto, M.Ruhle. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 41 (2001)
143. T.W.Ebbesen. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 951 (1996)
144. T.Nakajima, S.Kasamatsu, Y.Matsuo. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 831 (1996)
145. E.T.Mickelson, C.B.Huffman, A.G.Rinzler, R.E.Smallley, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *Chem. Phys. Lett.*, **296**, 188 (1998)
146. P.J.Boul, J.Liu, E.T.Mickelson, C.B.Huffman, L.M.Ericson, I.W.Chiang, K.A.Smith, D.T.Colbert, R.H.Hauge, J.L.Margrave, R.E.Smallley. *Chem. Phys. Lett.*, **310**, 367 (1999)
147. L.Dloczik, R.Engelhardt, K.Ernst, S.Liechter, I.Sieber, R.Konenkamp. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3687 (2001)
148. S.Peulon, D.Lincot. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 864 (1998)
149. T.Pauporte, D.Lincot. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3817 (1999)
150. R.Könenkamp, K.Boedecker, M.C.Lux-Steiner, M.Poschenrieder, F.Zenia, C.Levy-Clement, S.Wagner. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2575 (2000)
151. O.G.Schmidt, K.Eberl. *Nature (London)*, **410**, 168 (2001)
152. V.M.Osadchii, V.Y.Prinz. *JETP Lett.*, **72**, 312 (2000)
153. V.Y.Prinz, V.A.Seleznev, A.K.Gutakovskiy, A.V.Chehovskiy, V.V.Preobrazhenskii, M.A.Putyato, T.A.Gavriliva. *Physica, E*, **6**, 828 (2000)
154. S.P.Golod, V.Y.Prinz, V.I.Mashanov, A.K.Gutakovskiy. *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 181 (2001)
155. O.G.Schmidt, N.Y.Jin-Phillipp. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3310 (2001)
156. I.Boustani. *Inter. J. Quant. Chem.*, **52**, 1081 (1994)
157. I.Boustani. *Surf. Sci.*, **370**, 355 (1997)
158. I.Boustani. *Phys. Rev. B*, **55**, 16426 (1997)
159. I.Boustani, A.Quandt. *Eur. Lett.*, **39**, 527 (1997)
160. I.Boustani. *J. Solid State Chem.*, **133**, 182 (1997)
161. I.Boustani, A.Quandt. *Comput. Mater. Sci.*, **11**, 132 (1998)
162. M.K.Sabra, I.Boustani. *Eur. Lett.*, **42**, 611 (1998)
163. I.Boustani, A.Quandt, A.Rubio. *J. Solid State Chem.*, **154**, 269 (2000)
164. I.Boustani, A.Rubio, J.A.Alonso. *Chem. Phys. Lett.*, **311**, 21 (1999)
165. A.Gindulyte, W.N.Lipscomb, L.Massa. *Inorg. Chem.*, **37**, 6544 (1998)
166. A.Ricca, C.W.Bauschlicher. *Chem. Phys.*, **208**, 233 (1996)
167. F.L.Gu, X.Yang, A.C.Tang, H.Jiao, P.Schleyer. *J. Comput. Chem.*, **52**, 1081 (1998)
168. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Изд-во «Екатеринбург», Екатеринбург, 1998
169. U.Rothlisberger, W.Andreoni, M.Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 665 (1994)
170. B.I.Yakobson, R.E.Smallley. *Am. Sci.*, **85**, 324 (1997)
171. S.F.Fagan, R.J.Baierle, R.Mota, A.J.R.da Silva, A.Fazzio. *Phys. Rev. B*, **61**, 9994 (2000)
172. P.J.Baierle, S.B.Fagan, R.Mota, A.J.R.da Silva, A.Fazzio. *Phys. Rev. B*, **64**, 5413 (2001)
173. G.Seifert, Th.Frauenheim, Th.Kohler, H.M.Urbassek. *Phys. Status Solidi, B*, **228**, 393 (2001)
174. G.Seifert, Th.Kohler, H.M.Urbassek, E.Hernandez, Th.Frauenheim. *Phys. Rev. B*, **63**, 193409 (2001)
175. K.H.Janzon, H.Schafer, A.Weiss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **372**, 87 (1970)

176. H.J.Wallbaum. *Naturwissenschaften*, **32**, 76 (1944)
177. G.Vogg, M.S.Brandt, M.Stutzmann. *Adv. Mater.*, **12**, 1278 (2000)
178. Z.Hajnal, G.Vogg, L.J.P.Meyer, B.Szucs, M.S.Brandt, Th.Frauenheim. *Phys. Rev. B*, **64**, 33311 (2001)
179. G.Seifert, Th.Kohler, Z.Hajnal, Th.Frauenheim. *Solid State Commun.*, **119**, 653 (2001)
180. G.Seifert, E.Hernandez. *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 355 (2000)
181. J.C.Charlier, P.Lambin, T.W.Ebbesen. *Phys. Rev. B*, **54**, R8377 (1996)
182. S.Veprek, H.R.Oswald. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **412**, 190 (1975)
183. И.В.Запорожкова. Дис. канд. физ.-мат. наук. ВолГУ, Волгоград, 1997
184. J.Yi, J.Bernholc. *Phys. Rev. B*, **47**, 1708 (1993)
185. D.L.Carroll, P.Redlich, X.Blase, J.C.Charlier, S.Curran, P.Ajayan, S.Roth, M.Ruhle. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2332 (1998)
186. X.Blase, J.C.Charlier, A.de Vita, R.Car, P.Redlich, M.Terrones, W.K.Hsu, H.Terrones, D.L.Carroll, P.M.Ajayan. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5078 (1999)
187. E.Hernandez, P.Ordejon, I.Boustani, A.Rubio, J.A.Alonso. *J. Chem. Phys.*, **113**, 3814 (2000)
188. W.K.Hsu, S.Y.Chu, E.Minoz-Picone, J.L.Boldu, S.Firth, P.Franchi, B.P.Roberts, A.Schilder, H.Terrones, N.Grobert, Y.Q.Zhu, M.Terrones, M.E.McHenry, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **323**, 572 (2000)
189. B.C.Wang, M.H.Tsai, Y.M.Chou. *Synth. Met.*, **86**, 2379 (1997)
190. L.Vaccarini, C.Groze, L.Henrard, E.Hernandez, P.Bernier, A.Rubio. *Carbon*, **38**, 1681 (2000)
191. G.Overney, W.Zhong, D.Tomanek. *Z. Phys. D*, **27**, 93 (1992)
192. B.I.Yakobson, C.J.Brabek, J.Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 2511 (1996)
193. M.M.Treacy, T.W.Ebbesen, J.M.Gibson. *Nature (London)*, **381**, 678 (1996)
194. N.G.Chopra, A.Zettl. *Solid State Commun.*, **105**, 297 (1998)
195. M.W.Barsoum, P.Kangutkar, A.S.D.Wang. *Compos. Sci. Technol.*, **44**, 257 (1992)
196. C.Marotzke. *Compos. Sci. Technol.*, **50**, 393 (1994)
197. X.Blase, A.De Vita, J.C.Charlier, R.Car. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 1666 (1998)
198. J.C.Charlier, X.Blase, A.De Vita, R.Car. *Appl. Phys. A*, **68**, 267 (1999)
199. F.Jensen, H.Toftlund. *Chem. Phys. Lett.*, **201**, 89 (1993)
200. M.L.Sun, Z.Slanina, S.L.Lee. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 279 (1995)
201. I.Silaghi-Dumitrescu, F.Lara-Ochoa, P.Bischof, I.Haiduc. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **367**, 47 (1996)
202. P.W.Fowler, T.Heine, D.Mitchell, R.Schmidt, G.Seifert. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2197 (1996)
203. G.Seifert, P.W.Fowler, D.Mitchell, D.Porezag, T.Frauenheim. *Chem. Phys. Lett.*, **268**, 352 (1997)
204. P.W.Fowler, K.M.Rogers, G.Seifert, M.Terrones, H.Terrones. *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 359 (1999)
205. K.M.Rogers, P.W.Fowler, G.Seifert. *Chem. Phys. Lett.*, **332**, 43 (2000)
206. T.Hirano, T.Oku, K.Suganuma. *Diam. Relat. Struct.*, **9**, 625 (2000)
207. H.F.Bettinger, T.Dumitrica, G.E.Scuseria, B.I.Yakobson. *Phys. Rev. B*, **65**, 1406 (2002)
208. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Science*, **245**, 841 (1989)
209. M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **32**, 7988 (1985)
210. Б.И.Корсунский, В.И.Пепекин. *Успехи химии*, **66**, 1003 (1997)
211. F.Weich, J.Winday, Th.Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3326 (1997)
212. J.M.Bonard, R.Kurt, C.Klinke. *Chem. Phys. Lett.*, **343**, 21 (2001)
213. A.Karimi, R.Kurt. *Surf. Eng.*, **17**, 99 (2001)
214. R.Kurt, A.Karimi. *Thin Solid Films*, **377**, 163 (2000)
215. R.Kurt, J.M.Bonard, A.Karimi. *Diam. Relat. Mater.*, **10**, 1962 (2001)
216. R.Kurt, J.M.Bonard, A.Karimi. *Carbon*, **39**, 1723 (2001)
217. M.Terrones, P.Redlich, N.Grobert, S.Trasobares, W.K.Hsu, H.Terrones, Y.Q.Zhu, J.P.Hare, C.L.Reeves, A.K.Cheetham, M.Ruhle, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Adv. Mater.*, **11**, 655 (1999)
218. Y.Guo, W.A.Goddart. *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 72 (1995)
219. D.M.Teter, R.J.Hemley. *Science*, **271**, 53 (1996)
220. N.R.Widany, F.Wiech, T.Kohler, D.Porezag. *Diam. Relat. Mater.*, **5**, 1031 (1996)
221. A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch. *Phys. Rev. B*, **50**, 10362 (1994)
222. J.Ortega, O.F.Sabkey. *Phys. Rev. B*, **51**, 2624 (1995)
223. J.E.Lowther. *Phys. Rev. B*, **57**, 5724 (1998)
224. A.L.Ivanovskii. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **45**, Suppl. 1, S1 (2000)
225. Y.Miyamoto, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Solid State Commun.*, **102**, 605 (1997)
226. M.Gote, S.C.Crossman, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **58**, 664 (1998)
227. M.C.dos Santos, F.Alvarez. *Phys. Rev. B*, **58**, 13918 (1998)
228. S.Suoto, M.Pickholz, M.C.dos Santos, F.Alvarez. *Phys. Rev. B*, **57**, 2536 (1998)
229. E.G.Wang. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 105 (2002)
230. M.Terrones, N.Grobert, J.P.Zhang, J.Olivares, H.Terrones, W.K.Hsu, J.P.Hare, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **285**, 299 (1998)
231. R.Sen, B.C.Satishkumar, S.Govindaraj, K.H.Harikumar, M.K.Renganathan, C.N.R.Rao. *J. Mater. Chem.*, **7**, 2335 (1997)
232. J.Kong, J.Cao, H.J.Dai, E.Anderson. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 73 (2002)
233. Z.W.Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, L.F.Sun, W.Y.Zhou, G.Wang. *Chem. Phys. Lett.*, **298**, 97 (1998)
234. M.Nath, B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, C.P.Vinod, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 333 (2000)
235. R.Kurt, C.Klinke, J.M.Bonard, K.Kern, A.Karimi. *Carbon*, **39**, 2163 (2001)
236. R.Czerw, M.Terrones, J.-C.Charlier, X.Blase, B.Foley, R.Kamalakaran, N.Grobert, H.Terrones, P.M.Ajayan, W.Blau, D.Tekeleab, M.Ruhle, D.L.Carroll. *Nano Lett.*, **1**, 457 (2001)
237. H.J.Choi, J.Ihm, S.G.Louie, M.L.Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2917 (2000)
238. Y.Miyamoto, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **52**, 14971 (1995)
239. A.Y.Liu, R.M.Wentzcovitch, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **39**, 1760 (1989)
240. J.P.LaFemina. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4346 (1990)
241. A.Rubio, Y.Miyamoto, X.Blase, M.L.Cohen, S.G.Blase. *Phys. Rev. B*, **53**, 4023 (1996)
242. H.Zhu, D.J.Klein, W.A.Seitz. *Inorg. Chem.*, **34**, 1377 (1995)
243. Y.Miyamoto, A.Rubio, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **50**, 4976 (1994)
244. X.Blase, J.C.Charlier, A. De Vita, R.Car. *Appl. Phys. A*, **68**, 293 (1999)
245. X.Blase. *Comput. Mater. Sci.*, **17**, 107 (2000)
246. S.M.Lee, Y.H.Lee, Y.G.Hwang, J.Elsner, D.Porezag, T.Frauenheim. *Phys. Rev. B*, **60**, 7788 (1999)
247. M.Cote, M.L.Cohen, D.J.Chadi. *Phys. Rev. B*, **58**, R4277 (1998)
248. S.Sawada, N.Hamada. *Solid State Commun.*, **83**, 917 (1992)
249. D.H.Oh, Y.H.Lee. *Phys. Rev. B*, **58**, 7407 (1998)
250. W.Q.Han, P.Redlich, F.Ernst, M.Ruhle. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 652 (2000)
251. S.M.Lee, Y.H.Lee, Y.G.Hwang, C.J.Lee. *J. Korean Phys. Soc.*, **34**, S253 (1999)
252. S.M.Lee, Y.H.Lee, Y.G.Hwang, J.Elsner, D.Porezag, T.Frauenheim. *MRS Internet J. Nitride Semicond.*, **4**, U568 (1999)
253. G.Seifert, H.Terrones, M.Terrones, G.Jungnickel, Th.Frauenheim. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 146 (2000)
254. G.Seifert, H.Terrones, M.Terrones, G.Jungnickel, Th.Frauenheim. *Solid State Commun.*, **114**, 245 (2000)
255. K.Kobayashi, J.Yamauchi. *Phys. Rev. B*, **51**, 17085 (1995)
256. J.D.Fuhr, J.O.Sofa, A.Saul. *Phys. Rev. B*, **60**, 8343 (1999)
257. P.A.Parilla, A.C.Dillon, K.M.Jones, G.Riker, D.L.Schulz, D.S.Ginley, M.J.Heben. *Nature (London)*, **397**, 114 (1999)
258. I.Milosevic, T.Vukovic, M.Damjanovic, B.Nikolic. *Eur. Phys. J. B*, **17**, 707 (2000)
259. Y.Q.Zhu, W.K.Hsu, S.Firth, M.Terrones, R.J.H.Clark, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 15 (2001)
260. G.Seifert, H.Terrones, M.Terrones, T.Frauenheim. *Solid State Commun.*, **115**, 635 (2000)
261. N.J.Doran. *Physica B*, **99**, 227 (1980)

262. A.Nadar, A.Briggs, Y.Gotoh. *Solid State Commun.*, **101**, 149 (1997)
263. Y.Q.Zhu, W.K.Hsu, H.W.Kroto, D.R.M.Walton. *Chem. Commun.*, 2184 (2001)
264. Г.В.Самсонов, Т.И.Серебрякова, В.А.Неронов. *Бориды*. Атомиздат, Москва, 1975
265. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Изд-во «Вища школа», Львов, 1983
266. J.Nagamatsu, N.Nakagawa, T.Muranaka, Y.Zenitani, J.Akimitsu. *Nature (London)*, **410**, 63 (2001)
267. А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **70**, 811 (2001)
268. C.Buzea, T.Yamashita. *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, R115 (2001)
269. L.A.Chernozatonskii. *JETP Lett.*, **74**, 335 (2001)
270. W.B.Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley Interscience, New York; London; Sidney; Toronto, 1972
271. J.Kortus, I.I.Mazin, K.D.Belaschenko, V.P.Antropov, L.L.Boyer. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4656 (2001)
272. J.M.An, W.E.Pickett. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4366 (2001)
273. Н.И.Медведева, Ю.Е.Медведева, А.Л.Ивановский, В.Г.Зубков, А.Фриман. *Письма в ЖЭТФ*, **73**, 378 (2001)
274. E.Wilson. *Chem. Eng. News*, **79**, 6 (2001)
275. A.Quandt, A.Y.Liu, I.Boustani. *Phys. Rev. B*, **64**, 125422 (2001)
276. Л.А.Чернозатонский. *Хим. физика*, **16**, 78 (1997)
277. Л.А.Чернозатонский, Я.К.Шимкус, I.V.Stankevich. *Phys. Lett. A*, **240**, 105 (1998)
278. Л.А.Чернозатонский, E.G.Gal'pern, I.V.Stankevich, Я.К.Шимкус. *Carbon*, **37**, 117 (1999)
279. X.Blase, J.C.Charlier, A. De Vita, R.Car. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 197 (1997)
280. P.E.Lammert, V.H.Crespi, A.Rubio. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 6402 (2001)
281. A.Rubio, Y.Miyamoto, X.Blase, M.L.Cohen, S.G.Louie. *Phys. Rev. B*, **53**, 4023 (1996)
282. E.Hernandes, C.Goze, P.Bernier, A.Rubio. *Appl. Phys. A*, **68**, 287 (1999)
283. R.A.Jishi, C.T.White, J.W.Mintmire. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1568 (1998)
284. A.A.Sofronov, V.V.Ivanovskaya, Yu.N.Makurin, A.L.Ivanovskii. *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 35 (2002)
285. В.В.Ивановская, А.А.Софронов, А.Л.Ивановский. *Теор. эксперим. химия*, **37**, 331 (2001)
286. H.J.Goldschmidt. *Interstitial Alloys*. Butterworth, London, 1967
287. B.C.Guo, K.P.Kerns, A.W.Castleman. *Science*, **255**, 1411 (1992)
288. B.C.Guo, S.Wei, J.Purnell, S.Buzza, A.W.Castleman. *Science*, **256**, 515 (1992)
289. T.Pradeep, P.T.Manoharan. *Curr. Sci.*, **68**, 1017 (1995)
290. H.T.Deng, K.P.Kern, A.W.Castleman. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 446 (1996)
291. R.Selvan, T.Pradeep. *Curr. Sci.*, **74**, 665 (1998)
292. M.Rohmer, M.Bernard, J.-M.Poblet. *Chem. Rev.*, **10**, 495 (2000)
293. А.А.Софронов, В.В.Ивановская, Ю.Н.Макурин, А.Л.Ивановский. *Коорд. химия*, **27**, 857 (2001)
294. C.C.Tang, S.S.Fan, P.Li, Y.H.Liu, H.Y.Dang. *Mater. Lett.*, **51**, 315 (2001)
295. R.Z.Ma, Y.Bando, T.Sato, K.Kurashima. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 434 (2001)
296. J.D.Guo, C.Y.Zhi, X.D.Bai, E.G.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 124 (2002)
297. R.Z.Ma, Y.Bando, T.Sato. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 1 (2001)
298. M.Nath, K.Mukhopadhyaya, C.N.R.Rao. *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 163 (2002)
299. Y.Y.Peng, Z.Y.Meng, C.Zhong, J.Lu, J.Q.Xu, S.Y.Zhang, Y.T.Qian. *New J. Chem.*, **25**, 1359 (2001)
300. R.L.D. Whitby, W.K.Hsu, P.Watts, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, C.B.Boothroyd. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 4574 (2001)
301. J.Chen, N.Kuriyama, H.Yuan, H.T.Takeshita, T.Sakai. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11813 (2001)
302. H.B.Chen, J.D.Liu, J.Yi, G.Wei, Y.Z.Lin, D.W.Liao. *Chin. Chem. Lett.*, **12**, 1139 (2001)
303. J.C.Bao, C.Y.Tie, Z.Xu, Q.F.Zhou, D.Shen, Q.Ma. *Adv. Mater.*, **13**, 1631 (2001)
304. J.Y.Li, X.L.Chen, Z.Y.Qiao, Y.G.Cao, H.Li. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1987 (2001)
305. F.Bieri, F.Krumeich, H.J.Muhr, R.Nesper. *Helv. Chim. Acta*, **84**, 3015 (2001)
306. A.Dobley, K.Ngala, S.F.Yang, P.Y.Zavalij, M.S.Whittingham. *Chem. Mater.*, **13**, 4382 (2001)
307. F.Miyaji, Y.Tatematsu, Y.Suyama. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **109**, 924 (2001)
308. G.H.Du, Q.Chen, P.C.Che, Z.Y.Yuan, L.M.Peng. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3702 (2001)
309. D.Gong, C.A.Grimes, O.K.Varghese, W.C.Hsu, R.S.Singh, Z.Chen, E.C.Dickey. *J. Mater. Res.*, **16**, 3331 (2001)
310. X.C.Wu, W.H.Song, B.Zhao, Y.P.Sun, J.J.Du. *Chem. Phys. Lett.*, **349**, 210 (2001)
311. B.Cheng, E.T.Samulski. *J. Mater. Chem.*, **11**, 2901 (2001)
312. G.Maurin, F.Henn, B.Simon, J.F.Colomer, J.B.Nagy. *Nano Lett.*, **1**, 75 (2001)
313. H.Shimoda, B.Gao, X.P.Tang, A.Kleinhammers, L.Fleming, Y.Wu, O.Zhou. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 5502 (2002)
314. N.Bendiab, E.Anglaret, J.L.Bantigies, A.Zahab, J.L.Sauvajol, P.Petit, C.Mathis, S.Lefrant. *Phys. Rev. B*, **64**, 5424 (2001)
315. H.Murakami, M.Sano. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 125 (2002)
316. F.Banhart, N.Grobert, M.Terrones, J.C.Charlier, P.M.Ajayan. *Int. J. Mod. Phys. B*, **15**, 4037 (2001)
317. T.Seeger, T.Kohler, T.Frauenheim, N.Grobert, M.Ruhle, M.Terrones, G.Seifert. *Chem. Commun.*, 34 (2002)
318. J.S.Sakamoto, B.Dunn. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A26 (2002)
319. D.J.Hornbaker, S.J.Kahng, S.Misra, B.W.Smith, A.T.Johnson, E.J.Mele, D.E.Luzzi, A.Yazdani. *Science*, **295**, 828 (2002)
320. X.Liu, T.Pichler, A.Knupfer, M.S.Golden, J.Fink, H.Kataura, Y.Achiba, K.Hirahara, S.Iijima. *Phys. Rev. B*, **65**, 5419 (2002)
321. T.Pichler. *New Diam. Frontier Carbon Technol.*, **11**, 375 (2001)
322. Y.Miyamoto, B.D.Yu. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 586 (2002)
323. J.M.Schon, Ch.Kloc, B.Batlogg. *Nature (London)*, **406**, 702 (2000)
324. M.Hodak, L.A.Girifalco. *Chem. Phys. Lett.*, **350**, 405 (2001)
325. D.Qian, W.K.Liu, R.S.Ruoff. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10753 (2001)
326. D.Liu, J.M.Dong, X.G.Wan. *Chin. Phys. Lett.*, **19**, 98 (2002)
327. S.Okada, S.Saito, A.Oshiyama. *Phys. Rev. B*, **64**, 1303 (2001)
328. M.Wilson. *J. Chem. Phys.*, **116**, 3027 (2002)

NON-CARBON NANOTUBES: SYNTHESIS AND SIMULATION

A.L.Ivanowski

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)274-4495*

The discovery of a new allotropic form of carbon, extended nano-sized quasi-unidimensional tubular structures (carbon nanotubes) and the broad prospects for the use of nanomaterials based on them have initiated numerous studies on the search and design of nanotubular structures of other substances. Some properties and the main methods of synthesis of non-carbon nanotubes are considered. The works on the simulation of the electronic structures of these unique objects are analysed. The results of experimental and theoretical studies along these lines are discussed.

Bibliography — 328 references.

Received 3rd January 2002