НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2022. Т. 25, № 2. С. 137—145.
DOI: 10.17073/1609-3577-2022-2-137-145

УДК 621:544.72;546.27

Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования

© *2022 г.* С. В. Борознин[1,✉], И. В. Запороцкова[1], П. А. Запороцков[1], Н. П. Борознина[1], M. Govindhasamy[2], Л. В. Кожитов[3], А. В. Попкова[4]

[1] ***Волгоградский государственный университет,***
Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация

[2] ***Sathyabama Institute of Science and Technology,***
Tamil Nadu, Chennai, 600119, India

[3] ***Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,***
Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация

[4] ***АО «НИИ НПО «ЛУЧ»,***
ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация

✉ *Автор для переписки: boroznin@volsu.ru*

Аннотация. Углеродные нанотрубки являются одним из востребованных в настоящее время материалов нанотехнологии. Но вопрос управления их физико–химическими свойствами, в частности, для создания нанопроводов путем интеркалирования в них металлических атомов, до сих пор окончательно не изучен. При этом существует эффективный способ контроля электронно–энергетических характеристик — введение примесных атомов. Наиболее эффективным среди данного класса замещающих элементов оказывается бор. Поэтому целью данной статьи является изучение возможности внутреннего заполнения углеродных нанотрубок с примесными атомами бора различными атомами металлов и определение роли его концентрации на происходящие при этом явления. С применением теории функционала плотности был проведен модельный эксперимент по внедрению в полость нанотрубки атомов алюминия, а также щелочных металлов — лития, натрия и калия. Модельный эксперимент показал, что во всех случаях имеет место образование стабильного адсорбционного комплекса, который может считаться моделью нанопровода при множественном заполнении атомами, между нанотрубкой и атомами металла. При этом было обнаружено, что при образовании комплексных соединений «нанотрубка — атом металла» происходит перераспределние электронной плотности в системе, а именно ее смещение от атомов В металлов на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию дополнительных носителей зарядов, перешедших от донора. Также анализ электронно–энергетического строения позволил установить, что при интеркалировании

атомов металлов происходит сужение запрещенной зоны для BC_3 нанотрубок. Данный вывод крайне важен для нужд наноэлектроники, поскольку позволяет предсказать более эффективное использование именно углеродных нанотрубок с большей концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств, выражающихся в появлении дополнительных носителей заряда.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, бороуглеродные нанотрубки, структурная модификация, проводящие свойства, адсорбция, получение нанотрубок

Для цитирования: Борознин С.В., Запороцкова И.В., Запороцков П.А., Борознина Н.П., Govindhasamy M., Кожитов Л.В., Попкова А.В. Интеркалированные атомами металлов углеродные нанотрубки с примесными атомами бора, как базис для создания нанопроводов: теоретические исследования. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2022; 25(2): 137—145. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-137-145

Carbon nanotubes intercalated by metal atoms with impurity boron atoms as a basis for creating nanowires: theoretical research

S. V. Boroznin[1], I. V. Zaporotskova[1], P. A. Zaporotskov[1], N. P. Boroznina[1], M. Govindhasamy[2], L. V. Kozhitov[3], A. V. Popkova[4]

Volgograd State University,
100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation

[2] ***Sathyabama Institute of Science and Technology,***
Tamil Nadu, Chennai, 600119, India

[3] ***National University of Science and Technology MISiS,***
4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation

[4] ***JSC "Research Institute NPO" LUCH",***
24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, 142103, Russian Federation

✉ *Corresponding author: boroznin@volsu.ru*

Abstract. Carbon nanotubes are one of the currently sought after nanotechnology materials. But the issue of controlling their physicochemical properties, in particular, for creating nanowires by intercalating metal atoms in them, has not yet been fully studied. In this case, there is an effective way to control the electronic energy characteristics — the introduction of impurity atoms. Boron is the most effective among this class of substituting elements. Therefore, the purpose of this article is to study the possibility of internal filling of carbon nanotubes with impurity boron atoms with various metal atoms and to determine the role of its concentration on the phenomena occurring in this case. Using the density functional theory, a model experiment was carried out on the introduction into the cavity of a nanotube of aluminum atoms, as well as alkali metals – lithium, sodium and potassium. The model experiment showed that in all cases the formation of a stable adsorption complex takes place, which can be considered as a model of a nanowire with multiple filling with atoms between the nanotube and metal atoms. At the same time, it was found that during the formation of complex compounds "nanotube — metal atom", the electron density is redistributed in the system, namely, it is shifted from the B

© 2022 National University of Science and Technology MISiS.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

atoms of the metals to the surface of the nanotube, which leads to the formation of additional charge carriers transferred from the donor. Also, an analysis of the electron–energy structure made it possible to establish that the band gap for BC_3 nanotubes narrows during the intercalation of metal atoms. This conclusion is extremely important for the needs of nanoelectronics, since it makes it possible to predict the more efficient use of carbon nanotubes with a higher concentration of impurity boron atoms to create nanodevices due to the appearance in them of conducting properties that are different from pure nanostructures, which are expressed in the appearance of additional charge carriers.

Keywords: carbon nanotubes, boron–carbon nanotubes, structural modification, conductive properties, adsorption, nanotube production

For citation: Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Zaporotskov P.A., Boroznina N.P., Govindhasamy M., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Carbon nanotubes intercalated by metal atoms with impurity boron atoms as a basis for creating nanowires: theoretical research. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2022; 25(2): 137—145. https://doi.org/10.17073/1609-3577-2022-2-137-145

Введение

Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндрические структуры с выполненными гексагонами боковыми поверхностями, связанными вместе sp^2–гибридными орбиталями. Из–за большого объема свободного пространства, остающегося в полости нанообъектов, в совокупности с их активной сорбционной способностью, данный класс наноматериалов неоднократно выдвигался на роль хранилищ для различных веществ и элементов [1]. Модельное изучение механизмов взаимодействия нанотрубок с атомами металлов позволило расширить понимание возможности их использования в качестве элементов наноэлектроники от создания новых проводов до литий–ионных аккумуляторов [2].

Использование композитных наноматериалов на основе нанотрубок, полость которых заполнена металлами (так называемых нанопроводов) может привести к существенному прорыву в различных отраслях науки, от физики и химии до биологии и медицины. Интеркалирование атомами металлов может приводить к возникновению внутри нанопровода новых физических, механических, электронно–энергетических, магнитных и химических свойств по сравнению с исходными нанотрубками, что расширит сферу их применения в качестве устройств наноэлектроники, наночипов, узлов фотоэлектрических приборов, новых электрических компонентов медицинских машин [3—9].

Возвращаясь к углеродным нанотрубкам, стоит отметить, что их электронные свойства сильно меняются в зависимости от хиральности и диаметра. В частности, их проводящие характеристики могут меняться от металлических до полупроводниковых, что позволяет использовать их в качестве базового материала для создания наноэлектронных устройств [10—12]. При этом, добавление в них металлических атомов может привести к резкому изменению электронных свойств как всего композитного наноматериала, так и его отдельных компонентов [13]. Ряд работ описывал возможность получения наноматериалов, интеркалированных различными веществами в реальных условиях [14].

При этом, получение чистых углеродных нанотрубок заданного диаметра все еще остается серьезной проблемой для промышленного производства. Более реальным выглядит поиск других путей решения задачи контроля физико–химических свойств углеродных нанотрубок. В литературе одним из наиболее эффективных механизмов предлагается проведение реакций замещения атомов углерода на другие элементы. Одним из самых вероятных кандидатов является бор, за счет ряда преимуществ: его геометрические параметры и длина связи с углеродом не нарушают топологию поверхности нанотрубок; его появление на поверхности приводит к образованию гетероструктуры, что делает более вероятным протекание химических реакций, а также вызывает дополнительные электрические эффекты [15—19].

Таким образом, проведение модельного эксперимента по изучения влияния примесных атомов бора на процессы интеркалирования металлических атомов в полость нанотрубок является важной задачей, рассмотрению которой и посвящена эта работа. Уточнение закономерностей влияния примесных атомов бора на изучаемые явления позволит предложить новых класс боросодержащих одномерных наноструктур — нанотрубок в качестве базиса для создания нанопроводов и прочих узлов наноэлектронных приборов нанометрового диапазона.

Методы исследования

Одним из наиболее апробированных и достоверных методов проведения модельных экс-

периментов и квантово–химических расчетов в настоящее время является теория функционала плотности (ТФП или *DFT — Density Functional Theory*). В ее основе лежит уравнение Кона—Шэма. Покажем его вывод. Первым этапом является определение вида функционала для средней энергии:

$$E[n] = \langle \Psi[n] | \left(\hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} \right) | \Psi[n] \rangle =$$
$$= T + U + V_{ext} =$$
$$= T_S + V_H + V_{ext} + \left(T - T_S + U - V_H \right).$$

Последний член в данном выражении отвечает за вклад обменно–корреляционной энергии:

$$V_{XC} = \left(T - T_S + U - V_H \right).$$

В это выражение входят четыре члена, попарная разность которых в сумме дает указанное значение энергии. Первая разность — между кинетическими энергиями взаимодействующих и свободных частиц, а вторая — между энергиями кулоновского взаимодействия и Хартри.

Для большей определенности, перепишем функционал Кона—Шэма с указанием функциональной зависимости членов перед переходом к конкретным вычислениям:

$$E_{KS}[n] = T_S[n] + V_H[n] + V_{ext}[n] + V_{XC}[n].$$

Для проведения варьирования зададим соответствующие соотношения:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} +$$
$$+ \left[\frac{\delta V_H}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{ext}}{\delta n(r)} + \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)} \right] \frac{\delta n(r)}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = 0,$$
$$\frac{\delta T_S}{\delta \Psi_{i\sigma}(r)} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r),$$

Введение множителя Лагранжа (обозначаемого ниже $\varepsilon_{i\sigma}$) задает условие нормировки. Учитывая все проведенные выше операции, можем записать уравнение Кона—Шэма:

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_{i\sigma}(r) + \nu_{KS}(r) \Psi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \Psi_{i\sigma}(r).$$

Это уравнение совпадает по виду с одночастичным уравнением Шредингера, описывающим поведение частицы в самосогласованном потенциале, задаваемом выражением

$$\nu_{KS}(r) = \nu_{ext}(r) + \nu_H(r) + \nu_{XC}(r),$$

$$\nu_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|},$$

$$\nu_{XC}(r) = \frac{\delta V_{XC}}{\delta n(r)},$$

$$n(r) = \sum_{i\sigma} |\Psi_{i\sigma}(r)|^2.$$

Уравнение Кона—Шэма является обобщенным случаем теории Хартри. Точному описанию многоэлектронных эффектов препятствует сложность определения выражений для обменно–корреляционной энергии. То есть именно ему отводится главная роль в рассматриваемой теории.

Модельный эксперимент

Для проведения модельного эксперимента на начальной стадии был рассмотрен процесс заполнения полости бороуглеродных BC_3 нанотрубок атомами металлов Al и Li путем внедрения атомов в полость через открытую границу нанотрубки вдоль ее продольной оси (так называемое интеркалирование нанотрубки) [20]. Исследование возможности внутреннего заполнения атомами металлов нанотрубок проводилось в отношении углеродных боросодержащих BC_3 (8,0) нанотрубок типов А и Б [21]. Геометрическая структура полубесконечной нанотрубки представлялась в виде молекулярного кластера, одна из границ которого оставалась открытой, а другая замыкалась псевдоатомами водорода (рис. 1). В процессе пошагового движения вдоль оси геометрия интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия самой трубки оставалась неизменной. Энргетические кривые, описывающие процесс внедрения атомов в полость BC_3 нанотрубки, приведены на рис. 2.

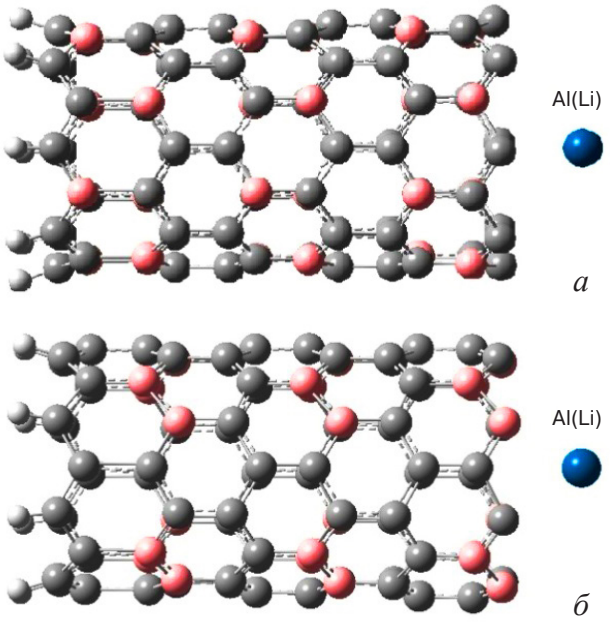

Рис. 1. Кластер BC_3 нанотрубок (8,0), с атомами металлов, интеркалируемыми в них «капиллярным» методом: *а* — в нанотрубку А–типа; *б* — в нанотрубку Б–типа

Fig. 1. Cluster of BC_3 nanotubes (8,0), with metal atoms intercalated in them by the “capillary” method: (*a*) into a type A nanotube; (*б*) into a type B nanotube

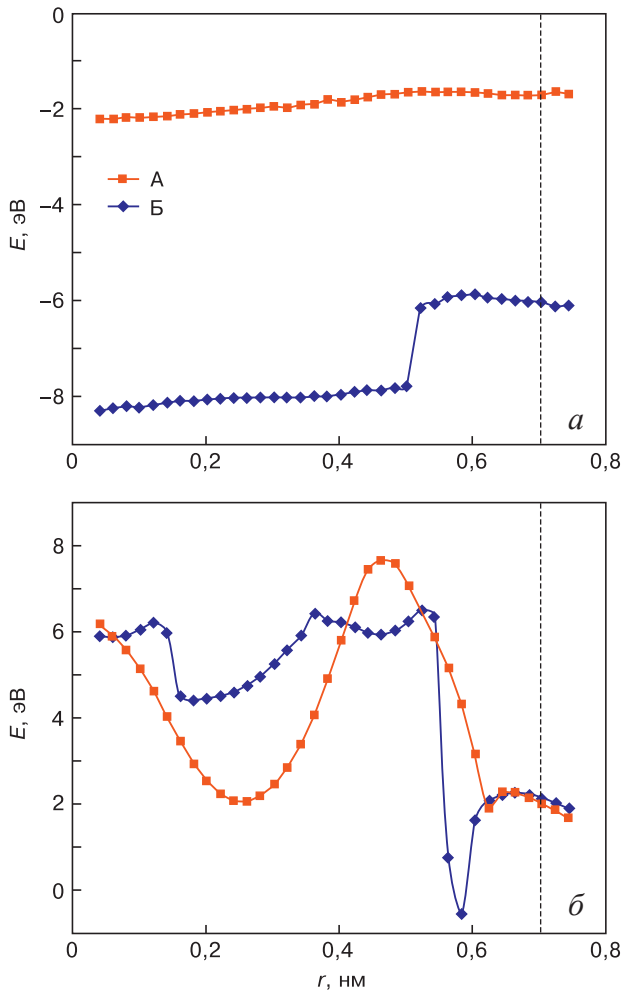

Рис. 2. Энергетические кривые процесса внедрения атомов лития (а) и алюминия (б) в бороуглеродную BC_3 нанотрубку (8,0); пунктирной линией отмечена граница трубки

Fig. 2. Energy curves of the process of incorporation of (*a*) lithium and (б) aluminum atoms into a boron–carbon BC_3 nanotube (8.0); the dotted line marks the boundary of the tube

В таблице представлены результаты выполненных квантово–химических расчетов. Нормировка значений энергии осуществлялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.

Для достижения стабильного положения в углеродной боросодержащей нанотрубке типа BC_3 независимо от вида атомного упорядочения, атому алюминия необходимо преодолеть энергетический барьер, высота которого составляет около 2 эВ. Для каждого типа нанотрубок оптимальное расстояние, на котором находится энергетический минимум свое: для нанотрубок А типа это 0,12 нм от торца нанотрубки, для нанотрубок Б типа — 0,08 нм. После достижения стабильного положения внутри нанотрубки нами было выполнено моделирование дальнейшего проникновения атома алюминия. Оказалось, что и внутри нанотрубки на большем удалении от ее торца находится ряд энергетических минимумов, однако, для их достижения необходимо преодолеть потенциальный барьер высотой 6 эВ, что делает нахождение в этих положениях атома металла маловероятным.

После изучения интеркалирования атомами алюминия и лития, нами была исследована возможность внутреннего заполнения (8,0) нанотрубок атомами натрия и калия. Для сравнения полученных результатов, моделирование выполнялось для углеродных боросодержащих BC_3 нанотрубок типов А и Б взаимного атомного упорядочения (см. таблицу).

Для изучения влияния примесных атомов бора на внутренне заполнение углеродных нанотрубок атомами металлов, были рассмотрены данные процессы в BC_5 нанотрубках. В рамках проведения модельного эксперимента для изучения основных

Основные параметры углеродных боросодержащих нанотрубок типа BC_n в чистом виде и с находящимися внутри атомами щелочных металлов

Main parameters of carbon boron–containing nanotubes of the BC_n type in pure form and with alkali metal atoms inside

Расположение атома Н	K			Na			Li			Al	
	BC_3(А)	BC_3(Б)	BC_5	BC_3(А)	BC_3(Б)	BC_5	BC_3(А)	BC_3(Б)	BC_5	BC_3(А)	BC_3(Б)
$E_{инт.}$, эВ	–2	–7	–0,05	–5	–5	–0,05	–8,00	–2,00	–0,05	–0,57	–1,92
$r_{инт}$, нм	0,14	0,3	0,22	0,14	0,3	0,16	0,22	0,30	0,12	0,12	0,08
Q	0,8	0,6	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,7	0,7	0,5
ΔE_g, эВ	0.33	0.50	0.51	0,1	0,3	0.51	0,1	0,3	0.51	0,93	1,00
$\Delta E_{g\,(tube)}$, эВ	0.54	0.54	0,51	0.54	0.54	0,51	1,42	1,13	0,51	1,42	1,13

Обозначения: $E_{инт.}$ — высота потенциального барьера, отождествляемая с энергией интеркалирования; $r_{инт}$ — расстояние от торца нанотрубки до позиции с энергетическим минимумом системы, отождествляемое со стабильным положением атома металла; q — эффективные заряды на атомах щелочных металлов; d — диаметр изучаемых НТ; ΔE_g — величина энергетической щели в BC_5 нанотрубках, интеркалированных атомами металлов; $\Delta E_{g\,(tube)}$ — величина энергетической щели нанотрубки без атомов металла.

физико–химических и электронно–энергетических характеристик данного процесса в полубесконечной нанотрубке, была использована модель молекулярного кластера, одна из границ которой была замкнута псевдоатомами водорода для компенсации незавершенных валентностей, а другая оставалась открытой [22]. В процессе пошагового приближения геометрия положения интеркалированных атомов металлов оптимизировалась, а геометрия трубки не изменялась. В таблице представлены результаты некоторых основных параметров процесса, вычисленных с помощью метода теории функционала плотности в рамках функционала B3LYP с базисом 6–31G. Энергия интеркалрования определялась путем вычитания из энергии исследуемого комплекса суммы отдельных энергий бороуглеродной нанотрубки и одиночного атома металла.

Заключение

Исследование механизмов внутреннего заполнения боросодержащих нанотрубок атомами металлов показало, что при малых содержаниях примесных атомов бора (BC_5–нанотрубки) наблюдается более эффективное заполнение нанотрубок, чем для концентрации атомов бора в размере 25 %. При этом механизм заполнения нанотрубок выглядит фактически во всех случаях тождественно – при внедрении в полость нанотрубки атом преодолевает потенциальный барьер, затем достигает точки с минимальной энергией на некотором расстоянии интеркаляции, а после этого находится еще один существенный потенциальный барьер, который преодолеть уже энергетически невыгодно. При этом в ряде случаев BC_5 нанотрубок мы наблюдаем фактически «всасывание» атомов металлов внутрь без преодоления барьера. При взаимодействии BC_5 нанотрубок с атомами Li, K, Na проникновение атома металла внутрь нанотрубки происходит с малыми энергетическими потерями, поскольку высота барьера составляет 0,05 эВ. Атомы K и Li попадают в стабильное состояние приблизительно посередине первого ряда гексагонов, что может быть объяснено возрастанием сил притяжения между атомами, которые не позволяют металлу двигаться дальше и фиксируют его в равновесном состоянии. Атом натрия проникает в нанотрубку типа BC_5 также без потенциальных барьеров, что позволяет сделать вывод об успешности создания металлофазного нанокомпозита на основе данных материалов (Li, K, Na), только с учетом того, что нанотрубка должна быть закрыта с одной стороны (что, как правило, реализуется в процессе их создания). При образовании комплексных соединений «Нанотрубка — атом металла» происходит перераспределние электронной плотности в системе, а именно ее смещение от атомомв металлов на поверхность нанотрубки, что приводит к образованию дополнительных носителей зарядов, перешедших от донора. Также анализ электронно–энергетического строения позволил установить, что при интеркалировании атомов металлов происходит сужение запрещенной зоны для BC_3 нанотрубок. Данный вывод крайне важен для нужд наноэлектроники, поскольку позволяет предсказать более эффективное использование именно углеродных нанотрубок с большей концентрацией примесных атомов бора для создания наноустройств за счет появления в них отличных от чистых наноструктур проводящих свойств, выражающихся в появлении дополнительных носителей заряда (поскольку в сужение энергетической щели дают вклад валентные электроны с атомов металлов, что приводит к поднятию потолка валентной зоны). Углеродные нанотрубки с малой концентрацией атомов бора могут быть использованы в качестве нанокомпозитных материалов для целей создания особо прочных конструкций, в которых проводящие свойства не играют столь существенной роли.

Библиографический список

1. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron–carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013; 5(11): 1195—1200. https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694

2. Iwai Y., Hirose M., Kano R., Kawasaki S., Hattori Y., Takahashi K. Synthesis and structural characterization of alkali–metal intercalated single–walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008; 69 (5–6): 1199—1202. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.035

3. Zhang C., Yan Y., Sheng Zhao Y., Yao J. Synthesis and applications of organic nanorods, nanowires and nanotubes. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C*. 2013; 109: 211—239. https://doi.org/10.1039/c3pc90002a

4. Dasgupta N.P., Sun J., Liu C., Brittman S., Andrews S.C., Lim J., Yang P. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires — synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials*. 2014; 26 (14): 2137—2184. https://doi.org/10.1002/adma.201305929

5. Velea A., Opsomer K., Devulder W., Dumortier J., Fan J., Detavernier C., Govoreanu B. Te–based chalcogenide materials for selector applications. *Scientific Reports*. 2017; 7(1): 8103. https://doi.org/10.1038/s41598-017-08251-z

6. Matthews P.D., McNaughter P.D., Lewis D.J., O'Brien P. Shining a light on transition metal chalcogenides for sustainable photovoltaics. *Chemical Science*. 2017; 8(6): 4177—4187. https://doi.org/10.1039/c7sc00642j

7. Jing Y., Liu B., Zhu X., Ouyang F., Sun J., Zhou Y. Tunable electronic structure of two–dimensional transition

metal chalcogenides for optoelectronic applications. *Nanophotonics.* 2020; 9(7): 1675—1694. https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0574

8. Jia T., Feng Z., Guo S., Zhang X., Zhang Y. Screening promising thermoelectric materials in binary chalcogenides through high–throughput computations. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2020; 12(10): 11852—11864. https://doi.org/10.1021/acsami.9b23297

9. Gao M., Xu Y., Jiang J., Yu S. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews.* 2013; 42(7): 2986—3017. https://doi.org/10.1039/c2cs35310e

10. Запороцкова И.В. Нанотубулярные структуры: строение, свойства и перспективы. Нано– и микросистемная техника. 2005; (10): 7—18. https://www.elibrary.ru/hevcbn

11. Dul S., Gutierrez B.J.A., Pegoretti A., Alvarez–Quintana J., Fambri L. 3D printing of ABS nanocomposites. comparison of processing and effects of multi–wall and single–wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties. *Journal of Materials Science and Technology.* 2022; 121: 52—66. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.064

12. Xia F., Xia T., Xiang L., Liu F., Jia W., Liang X., Hu Y. High–performance carbon nanotube–based transient complementary electronics. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2022; 14(10): 12515—12522. https://doi.org/10.1021/acsami.1c23134

13. Faulques E., Kalashnyk N., Slade C.A., Sanchez A.M., Sloan J., Ivanov V.G.. Vibrational and electronic structures of tin selenide nanowires confined inside carbon nanotubes. *Synthetic Metals.* 2022; 284: 116968. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116968

14. Nagata M., Shukla S., Nakanishi Y., Liu Z., Lin Y., Shiga T., Shinohara H. Isolation of single–wired transition–metal monochalcogenides by carbon nanotubes. *Nano Letters.* 2019; 19(8): 4845—4851. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05074

15. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications – A review. *Chemical Engineering Journal.* 2022; 427. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616

16. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry.* 2011; 56(8): 1371—1375. https://doi.org/10.1134/S0036023611080146

17. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B.* 2010; 82: 035426. https://doi.org/10.1103/physrevb.82.035426

18. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface–modified boron–carbon BC5 nanotube with amine group as a sensor device element: Theoretical research. *Russian Microelectronics.* 2021; 50(8): 644—648. https://doi.org/10.1134/S1063739721080096

19. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Vilkeeva D.E. Surface carboxylation of a boron–carbon bc5 nanotube in the development of sensor devices. *Key Engineering Materials.* 2021; 887: 23—27. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.23

20. Запороцкова И.В., Прокофьева Е.В., Запороцкова Н.П., Прокофьева О.Ю., Борознин С.В. Нанопровода на основе интеркалированных атомами легких и переходных металлов углеродных нанотрубок. *Физика волновых процессов и радиотехнические системы.* 2010; 13(4): 87—95. https://www.elibrary.ru/ncvhkv

21. Борознин С.В., Перевалова Е.В., Запороцкова И.В., Поликарпов Д.И. Электронное строение и характеристики некоторых видов борсодержащих нанотруб. *Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность.* 2012; (6): 81—86. https://www.elibrary.ru/peuepl

22. Boroznin S.V., Streltsova D.V., Zaporotskova I.V. Investigation of BC_5 nanotube interaction with alkaline metal atoms. *AIP Conference Proceedings.* 2019; 2174: 020011. https://doi.org/10.1063/1.5134162

References

1. Boroznin S.V., Zaporotskova I.V., Boroznina E.V., Polikarpov D.I., Polikarpova N.P. Hydrogenation of boron–carbon nanotubes. *Nanoscience and Nanotechnology Letters.* 2013; 5(11): 1195—1200. https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1694

2. Iwai Y., Hirose M., Kano R., Kawasaki S., Hattori Y., Takahashi K. Synthesis and structural characterization of alkali–metal intercalated single–walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2008; 69 (5–6): 1199—1202. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.10.035

3. Zhang C., Yan Y., Sheng Zhao Y., Yao J. Synthesis and applications of organic nanorods, nanowires and nanotubes. *Annual Reports on the Progress of Chemistry – Section C.* 2013; 109: 211—239. https://doi.org/10.1039/c3pc90002a

4. Dasgupta N.P., Sun J., Liu C., Brittman S., Andrews S.C., Lim J., Yang P. 25th anniversary article: Semiconductor nanowires – synthesis, characterization, and applications. *Advanced Materials.* 2014; 26 (14): 2137—2184. https://doi.org/10.1002/adma.201305929

5. Velea A., Opsomer K., Devulder W., Dumortier J., Fan J., Detavernier C., Govoreanu B. Te–based chalcogenide materials for selector applications. *Scientific Reports.* 2017; 7(1): 8103. https://doi.org/10.1038/s41598-017-08251-z

6. Matthews P.D., McNaughter P.D., Lewis D.J., O'Brien P. Shining a light on transition metal chalcogenides for sustainable photovoltaics. *Chemical Science.* 2017; 8(6): 4177—4187. https://doi.org/10.1039/c7sc00642j

7. Jing Y., Liu B., Zhu X., Ouyang F., Sun J., Zhou Y. Tunable electronic structure of two–dimensional transition metal chalcogenides for optoelectronic applications. *Nanophotonics.* 2020; 9(7): 1675—1694. https://doi.org/10.1515/nanoph–2019–0574

8. Jia T., Feng Z., Guo S., Zhang X., Zhang Y. Screening promising thermoelectric materials in binary chalcogenides through high–throughput computations. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2020; 12(10): 11852—11864. https://doi.org/10.1021/acsami.9b23297

9. Gao M., Xu Y., Jiang J., Yu S. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews.* 2013; 42(7): 2986—3017. https://doi.org/10.1039/c2cs35310e

10. Zaporotskova I.V. Nanotubulene materials: Structure, properties and perspectives. *Nano – i Mikrosistemnaya Tekhnika = Nano– and Microsystems Techology.* 2005; (10): 7—18. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/hevcbn

11. Dul S., Gutierrez B.J.A., Pegoretti A., Alvarez–Quintana J., Fambri L. 3D printing of ABS nanocomposites. comparison of processing and effects of multi–wall and single–wall carbon nanotubes on thermal, mechanical and electrical properties. *Journal of Materials Science and Technology.* 2022; 121: 52—66. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.11.064

12. Xia F., Xia T., Xiang L., Liu F., Jia W., Liang X., Hu Y. High–performance carbon nanotube–based transient complementary electronics. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2022; 14(10): 12515—12522. https://doi.org/10.1021/acsami.1c23134

13. Faulques E., Kalashnyk N., Slade C.A., Sanchez A.M., Sloan J., Ivanov V.G.. Vibrational and electronic structures of tin selenide nanowires confined inside carbon nanotubes. *Synthetic Metals.* 2022; 284: 116968. https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116968

14. Nagata M., Shukla S., Nakanishi Y., Liu Z., Lin Y., Shiga T., Shinohara H. Isolation of single–wired transition–metal monochalcogenides by carbon nanotubes. *Nano Letters*. 2019; 19(8): 4845—4851. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b05074

15. Sawant S.V., Patwardhan A.W., Joshi J.B., Dasgupta K. Boron doped carbon nanotubes: Synthesis, characterization and emerging applications − A review. *Chemical Engineering Journal.* 2022; 427. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616

16. Dyachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Electronic structure of carbon nanotubes with point impurity. *Journal of Inorganic Chemistry.* 2011; 56(8): 1371—1375. https://doi.org/10.1134/S0036023611080146

17. D'yachkov P.N., Kutlubaev D.Z., Makaev D.V. Linear augmented cylindrical wave Green's function method for electronic structure of nanotubes with substitutional impurities. *Physical Review B.* 2010; 82: 035426. https://doi.org/10.1103/physrevb.82.035426

18. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Boroznina N.P., Kozhitov L.V., Popkova A.V. Surface–modified boron–carbon BC5 nanotube with amine group as a sensor device element: Theoretical research. *Russian Microelectronics.* 2021; 50(8): 644—648. https://doi.org/10.1134/S1063739721080096

19. Zaporotskova I.V., Dryuchkov E.S., Vilkeeva D.E. Surface carboxylation of a boron–carbon bc5 nanotube in the development of sensor devices. *Key Engineering Materials.* 2021; 887: 23—27. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.23

20. Zaporotskova I.V., Prokofyeva E.V., Zaporotskova N.P., Prokofyeva O.Y., Boroznin S.V. Nanowire on base of carbon nanotubes intercalated of light and transition metal atoms. *Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskiye sistemy.* 2010; 13(4): 87—95. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/ncvhkv

21. Boroznin S.V., Perevalova E.V., Zaporotskova I.V., Polikarpov D.I. Electronic structure and characteristics of some types of boron containing nanotubes. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 10: Innovatsionnaya deyatel'nost'.* 2012; (6): 81—86. (In Russ.). https://www.elibrary.ru/peuepl

22. Boroznin S.V., Streltsova D.V., Zaporotskova I.V. Investigation of BC_5 nanotube interaction with alkaline metal atoms. *AIP Conference Proceedings.* 2019; 2174: 020011. https://doi.org/10.1063/1.5134162

Информация об авторах / Information about the authors

Борознин Сергей Владимирович — канд. физ.–мат. наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0110-2271; e–mail: boroznin@volsu.ru

Sergey V. Boroznin — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor, Head of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0110-2271; e–mail: boroznin@volsu.ru

Запороцкова Ирина Владимировна — доктор физ.–мат. наук, профессор, директор института приоритетных технологий; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9486-2482; e–mail: irinazaporotskova@gmail.com

Irina V. Zaporotskova — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Director of the Institute of Priority Technologies; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9486-2482; e–mail: irinazaporotskova@gmail.com

Запороцков Павел Александрович — канд. физ.–мат. наук, доцент кафедры судебной экспертизы и физического материаловедения; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3122-8801; e–mail: zaporotskov.pavel@volsu.ru

Pavel A. Zaporotskov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Associate Professor of the Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3122-8801; e–mail: zaporotskov.pavel@volsu.ru

Борознина Наталья Павловна — доктор физ.–мат. наук, профессор, кафедра судебной экспертизы и физического материаловедения; Волгоградский государственный университет, Университетский просп., д. 100, Волгоград, 400062, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0813-6888; e–mail: boroznina.natalya@volsu.ru

Natalya P. Boroznina — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Department of Forensic Science and Physical Materials Science; Volgograd State University, 100 Universitetsky Ave., Volgograd 400062, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0813-6888; e–mail: boroznina.natalya@volsu.ru

Говиндасами Муругадос — научный сотрудник, доцент; Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Sathyabama Institute of Science and Technology, Tamil Nadu, Chennai, 600119, India; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0972-2726; e–mail: murugadoss_g@yahoo.com

Кожитов Лев Васильевич — доктор техн. наук, профессор; Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский просп., д. 4, стр. 1, Москва, 119049, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4973-1328; e–mail: kozitov@misis.ru

Попкова Алёна Васильевна — канд. техн. наук, старший научный сотрудник; АО «НИИ НПО «ЛУЧ», ул. Железнодорожная, д. 24, Подольск, 142103, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4657-9305; e–mail: popkova-alena@rambler.ru

Murugadoss Govindhasamy — Associate Professor, Researcher; Centre for Nanoscience and Nanotechnology, Sathyabama Institute of Science and Technology, Tamil Nadu, Chennai, 600119, India; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0972-2726; e–mail: murugadoss_g@yahoo.com

Lev V. Kozhitov — Dr. Sci. (Eng.), Professor; National University of Science and Technology MISiS, 4–1 Leninsky Ave., Moscow 119049, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4973-1328; e–mail: kozitov@misis.ru

Alena V. Popkova — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher; JSC “Research Institute NPO” LUCH”, 24 Zheleznodorozhnaya Str., Podolsk, 142103, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4657-9305; e–mail: popkova-alena@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.05.20221; поступила после доработки 30.05.2022; принята к публикации 07.07.2022
Received 16 May 2022; Revised 30 May 2022; Accepted 7 July 2022

* * *