

В настоящем разделе будет рассмотрено семейство наноаллотропов углерода, которые часто объединяют общим названием наноалмазы (НА, *nano-diamonds*).

К наноалмазам относят достаточно разнородные по атомной структуре и физико-химическим свойствам углеродные наноматериалы, которые образованы (или содержат в своем составе) атомами углерода, имеющими свойственные алмазу КЧ = 4 и электронные конфигурации, близкие к sp^3 . В их число входят квазиульмерные (0D) и квазиодномерные (1D) структуры, которые, в свою очередь, могут быть монокристаллическими (алмазоподобные нанокристаллиты (0D АНК) и алмазоподобные нановолокна (1D АНВ)) или полыми (алмазоподобные нанотрубки (1D АНТ)). Морфология этих наноструктур может быть чрезвычайно разнообразна. Например, sp^3 -атомы могут входить в состав т. н. нано: игл, нитей, волокон, усов, проволок, прутков, жгутов, канатов, кабелей, конусов, рогов, ремней, мостов, цветов, кораллов, дендритов и наноструктур многих других морфологических типов, синтезированных в последние годы.

Иногда к алмазоподобным наноаллотропам углерода причисляют большое семейство *алмазоподобных фуллеритов* – в квазиодномерных, двухмерных и трехмерных (1D–3D) углеродных наноматериалов, образующихся при полимеризации фуллеренов вершинами, ребрами или гранями. В этих системах часть sp^2 -связей для атомов из оболочки фуллеренов трансформируется в sp^3 -связи. Число атомов с sp^3 -типом конфигураций в таких системах может значительно меняться – от нуля (для молекулярных фуллеритов, например для фуллеритов на основе фуллерена C_{60}) до n в алмазных фуллеритах C_n , например для кубического фуллерита на основе «малого» фуллерена C_{24} . Среди алмазных фуллеритов несколько обладает тетраэдрической сим-

метрией T_d , т. е. алмазной решеткой. Такие кристаллы известны как *гипералмазные фуллериты*, или гипералмазы. Эти объекты мы обсудим отдельно в главе 3.

В этом разделе рассмотрим атомную структуру, морфологию и свойства четырех основных групп алмазоподобных наноструктур (наноалмазов): нанокристаллитов, монокристаллических нановолокон, полых нанотрубок и композитных углерод-углеродных материалов, структурными элементами которых являются НА.

Отметим, что к настоящему времени наиболее изучены 0D-наноалмазы минерального, искусственного и космического происхождения.

Наноалмазы минерального происхождения – кластеры, составленные sp^3 -атомами углерода с КЧ=4, выделили из нефти [1–4]. Эти «молекулы алмаза» получили название даймондоиды (*diamondoids*). Известен также природный алмазоподобный углерод – кластеры sp^3 -атомов с размерами до 10 нм; эти кластеры способны образовывать неупорядоченные агрегаты (с размерами до нескольких мкм) – т. н. минеральный аморфный алмазоподобный углерод [5, 6].

Группа искусственных 0D-наноалмазов обнаружена в продуктах детонации взрывчатых веществ в замкнутом объеме. Эти материалы известны как *ультрадисперсные детонационные алмазы* (УДА) [7–9]. Интерес к УДА определен как их свойствами (алмазоподобная структура, наноразмеры), так и промышленно развитым способом синтеза, привлекательным для утилизации взрывчатки и низкой стоимостью [7, 8].

Применение искусственных наноалмазов во многих отраслях промышленности, энергетики, электроники, биофармацевтики быстро развивается. В частности, предложено использовать наноалмазы в качестве антифрикционных или абразивных материалов, прекурсоров для роста алмазных пленок, для получения поликристаллических алмазов, упрочняющих покрытий, добавок к маслам без применения стабилизаторов, для использования в различных биологических и медицинских целях [7, 8].

Наконец, метеоритные 0D-наноалмазы (МНА) как объекты космохимии – привлекают внимание прежде всего в качестве частиц межзвездной пыли, позволяющие изучать особенности ядерных и физико-химических процессов за пределами Солнечной системы [10, 11]. Важной особенностью МНА является присутствие в их составе атомов инертных газов с аномальным изо-

топным составом. Систематические работы по получению и исследованию свойств 0D-наноалмазов с характеристическими размерами кристаллитов 3–4 нм, начатые в 80-х годах прошлого века, интенсивно развиваются.

Другую большую группу наноалмазных систем составляют протяженные *монокристаллические алмазоподобные нановолокна* (АНВ) [12–15]. Эти материалы синтезируют в лабораторных условиях в процессе осаждения из газовой фазы (CVD) на зародышах (наноалмазах) в присутствии катализаторов с помощью различных режимов обработки в плазме поликристаллических алмазных пленок, из графитоподобных нанотрубок, с помощью ряда других способов. В зависимости от метода и режима синтеза могут быть получены как единичные АНВ, так и их упорядоченные ансамбли; причем волокна могут иметь различную морфологию, а их диаметры – колебаться от десятков нм до нескольких десятков мкм. АНВ привлекают внимание прежде всего как альтернативные (по отношению к нанотрубкам) протяженные углеродные наноматериалы с интересными механическими и термическими свойствами.

Наконец, наряду с упомянутыми 0D- (нанокристаллиты) и 1D- (нановолокна) наноалмазами в последние годы стали известны еще две группы углеродных наноматериалов, содержащих атомы углерода с $K\chi = 4$ и с sp^3 -конфигурациями. Это алмазоподобные нанотрубки – полые структуры призматической морфологии, стенки которых образованы sp^3 -атомами, и семейство углерод-углеродных композитов, включающих в качестве компонентов наноалмазы.

2.1. ДАЙМОНДОИДЫ

Наименьшие алмазоподобные углеводородные кластеры размером ~ 1 нм выделены из нефти [1–4], затем были разработаны способы их синтеза [16–18]. Эти «молекулы алмаза» (даймондоиды) представляют собой каркасы из нескольких десятков атомов углерода, замкнутых на концах атомами водорода. Их делят на высшие (с размерами (D) до 1–2 нм), и низшие даймондоиды (с $D < 1$ нм). Низшие даймондоиды – полимантаны (*polymantanes*) – имеют общую молекулярную формулу $C_{4n+6}H_{4n+12}$, где $n = 1, 2, 3, \dots$; структуры молекул начала гомологического ряда – адамантана, диамантана, триамантана и изомеров тетрамантана – показаны на рис. 2.1.

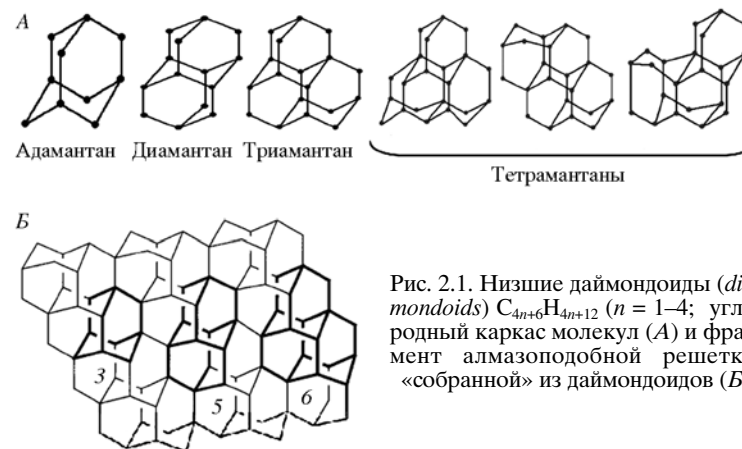


Рис. 2.1. Низшие даймондоиды (*diamondoids*) $C_{4n+6}H_{4n+12}$ ($n = 1-4$; углеродный каркас молекул (A) и фрагмент алмазоподобной решетки, «собранный» из даймондоидов (B))

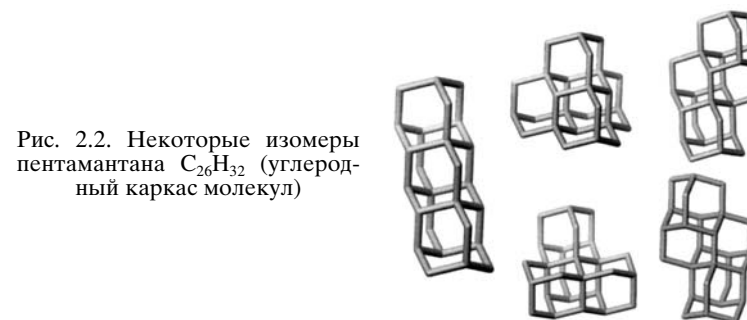


Рис. 2.2. Некоторые изомеры пентамантана $C_{26}H_{32}$ (углеродный каркас молекул)

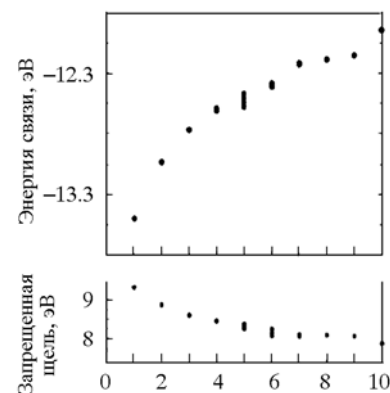


Рис. 2.3. Зависимость энергии связи и запрещенная щель (интервал HOMO-LUMO) для низших даймондоидов $C_{4n+6}H_{4n+12}$ от их размеров (n) [23]

Большое внимание в последнее время привлекают уникальная структура и физико-химические свойства адамантана, который может стать «строительным блоком» алмазоподобных структур (см. рис. 2.1), а его каркасная «оболочка» позволяет инкапсулировать внутрь этой молекулы различные атомы и ионы. Высшие полимантаны образуют большое число изомеров со сложной молекулярной структурой. В частности, пентамантан $C_{26}H_{32}$, декамантан $C_{35}H_{36}$, и другие имеют форму столбиков, дисков, призм, геликоидов и т.д. (рис. 2.2). К настоящему времени некоторые свойства даймондоидов (атомное строение, электронные спектры, колебательные, эмиссионные характеристики и др.) исследованы достаточно подробно [19–30]. Так, установлено, что с увеличением размеров молекул их энергии связей (по абсолютной величине), а также запрещенная щель (интервал между верхней занятой и нижней свободной МО) уменьшаются (рис. 2.3).

Даймондоиды могут быть ассоциированы в кристаллы орторомбической, триклинной или моноклинной сингонии. Синтезировать их искусственно пока не удалось, механизмы их образования неясны.

2.2. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИТЫ

Алмазоподобные нанокристаллиты (АНК), наряду с фуллеренами C_n , представляют две основные 0D-наноформы углерода, которые часто описывают как наноаллотропы углерода с sp^3 - и sp^2 -типами электронных конфигураций соответственно.

Как и для фуллеренов, разработаны методы масштабного синтеза АНК (см. обзоры [32, 33]). Так, АНК получают в процессе зародышеобразования в газовой фазе в условиях обычного давления, при высокотемпературном хлорировании карбидных материалов, ионном облучении графита или электронном облучении онионов как результат высокотемпературной барической обработки графита и обработки углерода ударной волной. Большую популярность получил упоминавшийся детонационный метод, когда АНК получают при взрыве различных углеродсодержащих взрывчатых веществ (например смеси тринитротолуола и гексогена).

Продукты указанных синтетических процедур (например детонационные наноалмазы) содержат наноалмазные частицы (с размерами около 2–6 нм и весьма различной морфологией), как

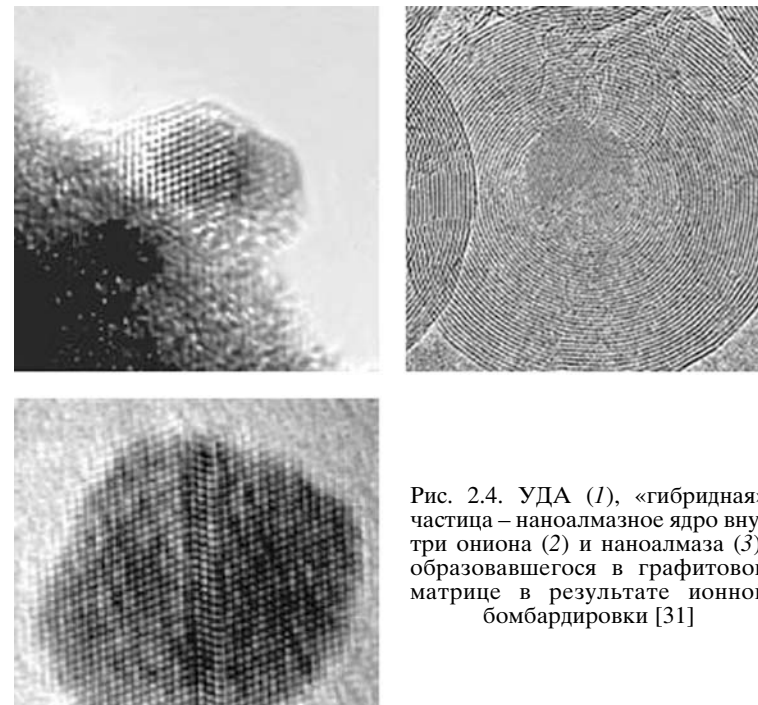


Рис. 2.4. УДА (1), «гибридная» частица – наноалмазное ядро внутри ониона (2) и наноалмаза (3), образовавшегося в графитовой матрице в результате ионной бомбардировки [31]

правило, в смеси с иными формами углерода (аморфного углерода, нанографита и др.), что, в свою очередь, требует разработки специальных методов сепарации наноалмазов (см. [31]). Типичный вид продуктов синтеза АНК показан на рис. 2.4.

2.2.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазных нанокристаллитов

Выполнен цикл теоретических работ по выяснению зависимости атомной структуры и стабильности АНК от размера и морфологии кристаллитов.

Размер частиц. Размер частиц является одним из важнейших факторов, определяющих стабильность 0D-наноформ углерода. Зависимость морфологии наночастиц углерода от их атомного размера (числа атомов N или среднего диаметра D) стала предметом многих теоретических работ. Так, в рамках термодинамических моделей [33–37] определяли условие фазового равновесия

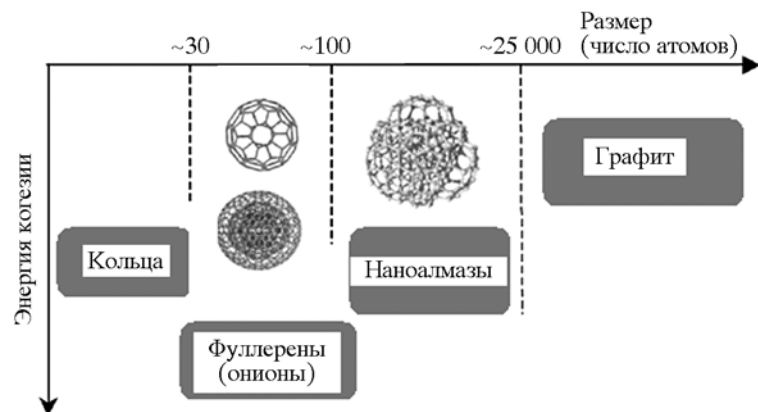


Рис. 2.5. Диаграмма зависимости типов углеродных наночастиц от их атомных размеров

при решении уравнения Гиббса для N -атомных кластеров. Их результаты суммированы на обобщенной диаграмме (рис. 2.5), согласно которой преимущественное образование sp^3 АНК будет происходить для частиц, содержащих от ~ 1100 до $\sim 25\,000$ атомов углерода. Ниже и выше этого интервала более стабильны sp^2 -наноформы углерода – фуллерены (онионы) и нанографиты.

Результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов. В работах [38, 39] на основе первопринципных расчетов выполнены сравнительные энергетические оценки sp^3 - (наноалмазы) и sp^2 - (онионы и нанографиты) наночастиц углерода и предложена «размерная шкала» фазовой стабильности sp^2 - и sp^3 -нано-аллотропов углерода, согласно которой формирование sp^3 -алмазоподобных зерен можно ожидать в интервале их диаметров $1.9\text{ нм} < D < 5.2\text{ нм}$. Кроме того частицы определенных диаметров ($1.7\text{ нм} < D < 2.2\text{ нм}$) могут принимать промежуточные ($sp^2 + sp^3$) структуры, состоящие из алмазоподобных «ядер», заключенных в фуллереновые оболочки (см. также [40]).

Морфология частиц. Кроме размерного параметра важным фактором, определяющим относительную устойчивость АНК, является их морфология (рис. 2.6). На основе сравнительных оценок энергий когезии алмазоподобных наночастиц сферического или полиэдрического типа (зерна октаэдрической, кубооктаэдрической или кубической формы) установлено (обзор [36]),

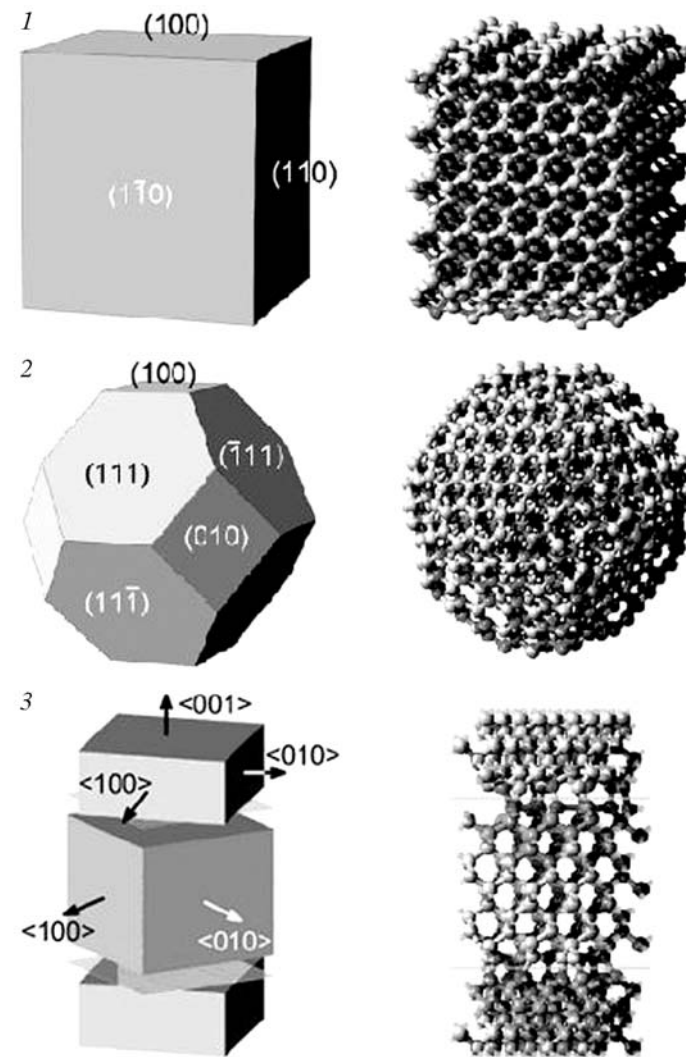


Рис. 2.6. Основные морфологические типы квазинуль-мерных наноалмазов:

1 – частицы полиэдрической формы (кубический НА), 2 – «фуллереноподобный» НА (частицы с алмазоподобным «ядром», покрытым фуллереновой (онионоподобной) оболочкой – т. н. *bucky-nanodiamond*), 3 – наноалмазная пленка – показаны области контакта слоев с различной ориентацией. Справа – схемы, слева – атомные модели

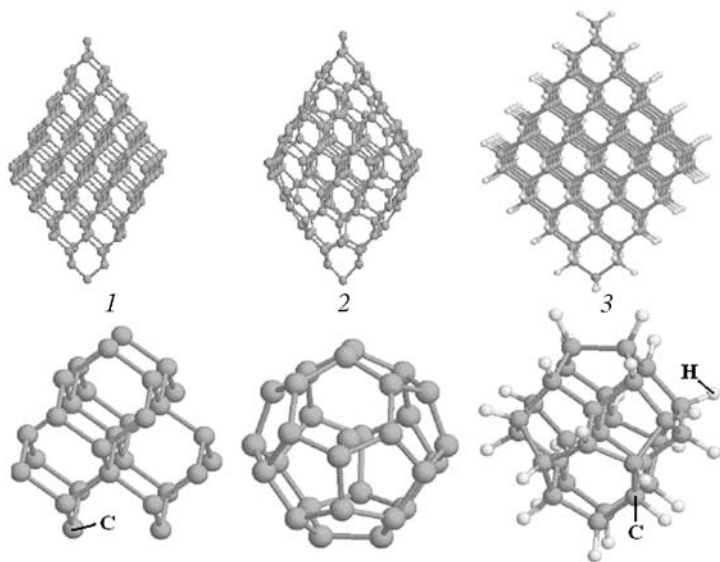


Рис. 2.7. Атомные структуры октаэдрического C₁₆₅ (вверху) и кубооктаэдрического C₂₉ (внизу) наноалмазов до энергетической оптимизации (1) и после нее (2); 3 – оптимизированные атомные структуры гидрированных частиц: C₁₆₅H₁₀₀ и C₂₉H₂₄ [42]

что все полиэдрические частицы испытывают значительную структурную перестройку, связанную с изменением типа атомной координации (электронной конфигурации) от четырех- (sp^3 -тип) до трехкратной (sp^2 -тип). В наибольшей степени структурная перестройка касается атомов углерода, оформляющих внешний слой зерен, что позволяет говорить о «графитизации» внешних оболочек алмазных зерен – подобно релаксационным перестройкам поверхности кристаллического алмаза. В свою очередь, наиболее стабильны (имеют минимальную энергию формирования и максимальную энергию когезии) [41] кристаллиты кубической формы (рис. 2.7).

Пассивация поверхности частиц. Во многих методах синтеза алмазоподобных наночастиц в атмосфере реакторов присутствует водород либо эти частицы получают непосредственно при разложении углеводородов (см. обзоры [32, 33]). Отсюда, пассивирующее взаимодействие атомов водорода с «оборванными» связями внешних атомов этих частиц может стать важным фак-

тором регулирования стабильности их различных морфологических форм [32, 36, 42–46]. Теоретический анализ структурного и энергетического состояний (в терминах энергии формирования) АНК при гидрировании показал, что образование их водородной «оболочки» существенно затрудняет превращения наноалмазы → онионы, характерные для «чистых» АНК (см. обзоры [32, 36]). Природа эффекта заключается в минимизации поверхностной энергии частицы при взаимодействии атомов углерода ее внешней оболочки с водородом, которые в результате образования новых С–Н-связей формально меняют электронную конфигурацию от КЧ = 3 (sp^2) до КЧ = 4 (sp^3) (см. рис. 2.7).

2.2.2. Термостимулированные ($sp^3 \rightarrow sp^2$)-превращения алмазных нанокристаллитов

Внешние условия (температура, давление, радиационное воздействие и др.) являются важными факторами, позволяющими осуществлять (и регулировать) процессы взаимопревращений sp^3 -наноалмазы ↔ sp^2 -онионы [47–54]. Например, «графитизация» алмазоподобных нанокристаллитов и образование онионов может стать результатом термообработки. Обратный процесс: разрушение каркасной структуры оболочек онионов и их превращение в АНК удастся достичь при радиационных воздействиях.

Анализу условий и механизмов превращений наноалмазы → → онионы посвящены работы [38, 55–60]. Проиллюстрируем полученные результаты на примере работы [58]. Рассматривали алмазоподобные кластеры в интервале размеров от 1.2 до 1.4 нм, которые с использованием МД процедуры «нагревали» до температуры 3000 К; кроме того системе сообщали дополнительные энергетические вклады, имитирующие ее радиационную обработку. Расчеты показали (рис. 2.8), что на первой стадии sp^3 -АНК превращается в «гибридную» структуру, состоящую из фуллереновой sp^2 -оболочки, внутри которой заключено алмазоподобное sp^3 -ядро. Финальная структура представляет собой двухоболочечный sp^2 -онион. Иными словами, термически и радиационно стимулированное превращение АНК → онион стартует с перестройки «поверхности» наноалмаза и затем распространяется в его «объем».

На стабильность АНК влияют величина и знак заряда частиц [61], внешнее давление [62], а также их химический состав (наличие инородных примесей).

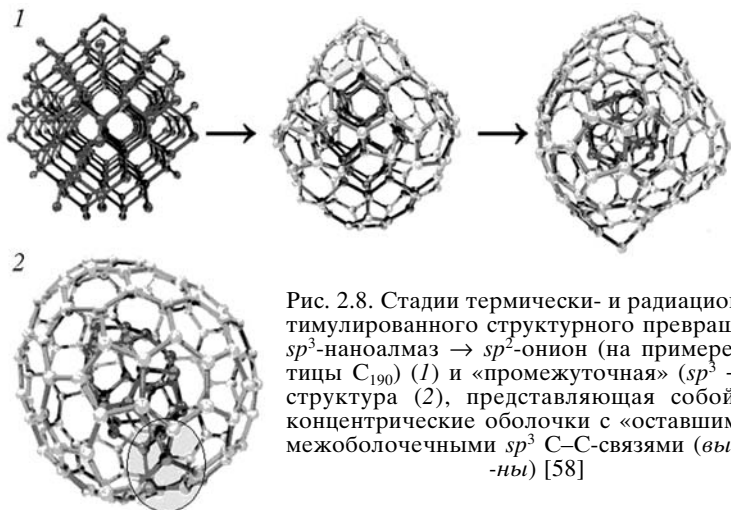


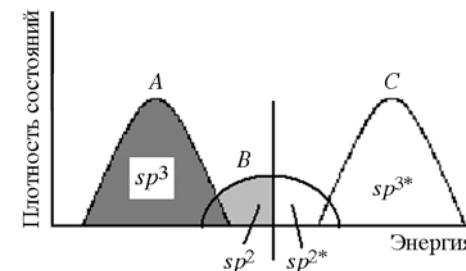
Рис. 2.8. Стадии термически- и радиационно-стимулированного структурного превращения sp^3 -наноалмаз $\rightarrow$ sp^2 -онион (на примере частицы C_{190}) (1) и «промежуточная» ($sp^3 + sp^2$) структура (2), представляющая собой две концентрические оболочки с «оставшимися» межоболочечными sp^3 C–C-связями (выделены) [58]

В работах [63–67] рассмотрена задача о стабильности и равновесных позициях p - или n -допантов (бора и азота соответственно) в составе АНК различной морфологии. Найдено, что для поликристаллических наноалмазных пленок примесь бора будет располагаться непосредственно в области интерфейса между двумя слоями (на границах зерен), что энергетически на 2–2.5 эВ выгоднее, чем замещение атома углерода в «объеме» слоев. Для фуллереноподобных алмазных частиц бор будет занимать «подповерхностные» позиции в отличие от примеси азота, для которой наиболее выгодны положения непосредственно на поверхности как «чистых», так и гидрированных алмазоподобных кристаллитов [64–67].

2.2.3. Электронная структура алмазоподобных нанокристаллитов

В ряде упомянутых работ проведены вычисления электронного энергетического спектра алмазоподобных наночастиц. Основное внимание уделялось оценкам величины запрещенной щели (ЗЩ, или интервалу между верхней занятой и нижней свободной молекулярными орбиталями, $E^{ВЗМО-НСМО}$) как важнейшего электронного параметра, определяющего перспективы использования АНК в качестве различных электронных или эмиссион-

Рис. 2.9. Схема электронного спектра алмазоподобных нанокристаллитов (энергетические области локализации занятых и свободных (*) $2p$ -орбиталей структурно-неэквивалентных атомов углерода, образующих алмазоподобные sp^3 -«ядра» и sp^2 -«оболочки» зерен соответственно). Вертикальная линия – уровень Ферми



ных наноматериалов. Спектр «чистых» АНК имеет, как правило, достаточно сложный вид, который условно можно представить (рис. 2.9) как суперпозицию электронных состояний неэквивалентных sp^3 - и sp^2 -атомов, составляющих его алмазоподобное «ядро» и фуллереноподобную «оболочку» соответственно, где заполненная валентная полоса A и полоса проводимости C образованы $2p$ -орбиталями sp^3 -атомов, тогда как прифермиевские состояния (полоса B) составлены за счет $2p$ -орбиталей «поверхностных» sp^2 -атомов. Спектры АНК могут иметь как полупроводниковый (ЗЩ > 0), так и металлоподобный (ЗЩ $= 0$) типы, однако какой-либо регулярной зависимости ЗЩ кристаллитов от их размеров и морфологии не выявлено. Наоборот, систематические расчеты [68] электронного спектра наноалмазных зерен, пассивированных водородом, свидетельствуют, что все они имеют полупроводниковый тип проводимости. С увеличением размера кристаллитов ширина их запрещенной щели заметно уменьшается, приближаясь для частиц с $N > 1500$ ато-

мов (т. е. средним размером зерна около 2.5 нм) к величине запрещенной щели кристаллического алмаза ~ 5.5 эВ (рис. 2.10).

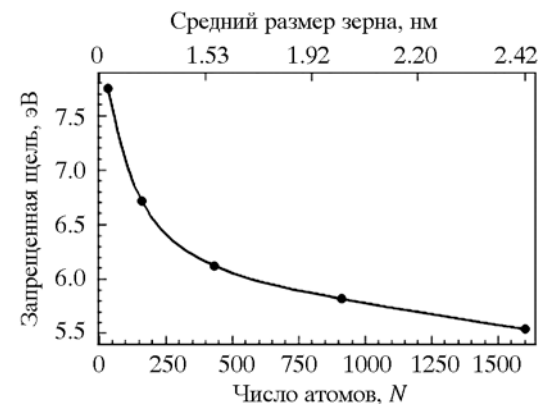


Рис. 2.10. Зависимость запрещенной щели гидрированных зерен наноалмазов от их размеров (числа атомов углерода N) [68]

2.3. НАНОАЛМАЗЫ C_{29}

В качестве алмазоподобной наночастицы авторы [69, 70] предложили кубооктаэдрический наноалмаз C_{29} . Эта частица, с одной стороны, может рассматриваться как наноалмаз сферической формы (*bucky-nanodiamond*) минимального размера, с другой – как эндофуллерен $C@C_{28}$.

Действительно, «оболочкой» НА C_{29} является малый фуллерен C_{28} симметрии T_d , составленный из четырех гексагонов C_6 и четырех групп пентагонов C_5 ; этот фуллерен включает три группы неэквивалентных атомов $\{C(1)-C(3)\}$ (рис. 2.11). Как известно [71–74], T_d-C_{28} является радикалом с четырьмя неспаренными электронами (для основного высокоспинового состояния 5A_2), которые локализованы на атомах $C(1)$, находящихся в вершинах сочленения пентагонов C_5 . Это обуславливает его неустойчивость и высокую реакционную способность.

Стабилизация фуллерена C_{28} за счет «связывания» четырех неспаренных электронов может быть достигнута путем образования эндофуллеренов $X@C_{28}$, т. е. при помещении внутрь углеродного каркаса четырехвалентных атомов, способных принимать конфигурации X^{4+} [73–77]. Здесь же отметим, что фуллерен C_{28} может быть стабилизирован также при взаимном насыщении нескомпенсированных связей за счет взаимодействий фуллеренов C_{28} между собой в результате их ассоциации в полимерные, пленочные или кристаллические формы. Поскольку по строению электронной оболочки фуллерен C_{28} формально подобен атому углерода, то в конденсированном состоянии C_{28} как «суператом» углерода будет формировать решетку, подобную решетке кристаллического углерода с sp^3 -электронной конфигурацией, т. е. алмаза. Семейство ковалентных кристаллов, образованных на основе малого фуллерена C_{28} , известно под названием гипералмазов (*hyperdiamonds* [78–80]), см. также главу 3.

Таким образом, фуллерен C_{28} является очень интересным углеродным кластером, производными которого могут стать два альтернативных семейства алмазоподобных структур: нано- и гипералмазы (см. рис. 2.11).

Возвращаясь к кубооктаэдрическому наноалмазу C_{29} , отметим, что его структурные, электронные характеристики, а также стабильность изучали первопринципным методом VASP [69,70]. Проведены оценки относительной стабильности (по величинам энергии релаксации и межатомных расстояний, т. е. по

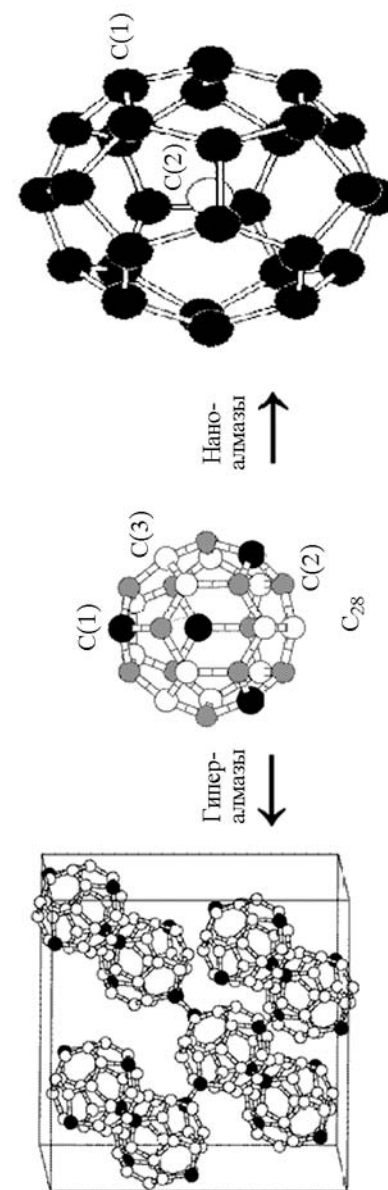


Рис. 2.11. Образование двух альтернативных классов алмазоподобных структур на основе фуллерена C_{28} : кристаллических гипералмазов (*hyperdiamonds*) и наноалмазов сферической морфологии (*bucky-nanodiamonds*). Для фуллерена C_{28} – неэквивалентные группы атомов $C(1)$, $C(2)$ и $C(3)$ (см. текст); для кубооктаэдрического наноалмаза C_{29} (эндофуллерен $C@C_{28}$) – атомы углерода $C(1)$, образующие оболочку частицы и «внутренний» атом $C(2)$

числу sp^3 - (длина 0.154 нм) и sp^2 -связей (длина 0.142 нм)) «чистого» C_{29} , гидрированного $C_{29}H_{24}$ наноалмазов, а также их «допированных» форм: XC_{28} и $XC_{28}H_{24}$, где $X = Li, B, N, O, Al, Si, P, S$. Установлено, что «чистый» наноалмаз C_{29} нестабилен и трансформируется в эндофуллерен $C@C_{28}$, где sp^3 -связи отсутствуют, в отличие от стабильного, пассивированного водородом: $C_{29}H_{24}$. Обнаружено, что все устойчивые частицы XC_{28} являются эндофуллеренами со слабыми связями эндоатомов X с оболочкой C_{28} . Структурный тип кубоктаэдрического алмаза стабилен для гидрированной частицы $C_{29}H_{24}$, а также для некоторых «допированных» частиц $XC_{28}H_{24}$.

2.4. ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ НАНОАЛМАЗЫ

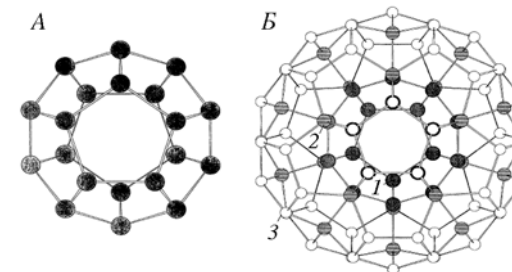
Как известно, фуллерен C_{60} является очень прочной молекулой: согласно оценкам [81], модуль сжатия C_{60} $B \sim 840$ ГПа почти в 2 раза больше, чем для кристаллического алмаза ($B \sim 438\text{--}467$ ГПа) [82]. Это обусловило как многочисленные попытки теоретического конструирования и синтеза на основе фуллеренов C_{60} новых «сверхтвердых» углеродных материалов (см. обзоры [83, 84]), так и поиск альтернативных – алмазоподобных – частиц, которые могли бы составить конкуренцию фуллерену C_{60} в качестве «строительных блоков» таких наноструктурированных кристаллов с экстремальной твердостью.

Указанные аргументы послужили основанием разработки моделей «икосаэдрических наноалмазов» (ИНА) [85, 86]. Взяв за основу малый фуллерен C_{20} , авторы [85, 86] использовали его как «ядро», которое достраивали оболочкой четырехкоординированных sp^3 -атомов таким образом, чтобы икосаэдрическая структура исходной частицы сохранялась. В результате получен гомологический ряд ИНА – «алмазных фуллеренов» (табл. 2.1), где, на-

Таблица 2.1. Структурные и энергетические параметры серии «икосаэдрических наноалмазов» на основе малого фуллерена C_{20} [85]

Число атомов	n	N	E , эВ/атом	D , Å	L , Å
20	1	20	5.76	4.29	1.53
100	3	60	6.57	8.66	1.51–1.60
300	7	140	6.54	15.54	1.51–1.63
650	13	180	6.64	19.88	1.50–1.72

Рис. 2.12. Структуры икосаэдрического фуллерена C_{20} (А) и «икосаэдрического наноалмаза» C_{100} (Б). Для последнего 1 – атомы исходной молекулы C_{20} ; 2 – атомы «алмазоподобной оболочки» (20 атомов с КЧ = 4 и sp^3 -конфигурациями), 3 – «поверхностные» атомы (60 атомов с КЧ = 3 и sp^2 -конфигурациями) [85]



пример, ИНА C_{100} содержит кроме 20 атомов исходной молекулы C_{20} еще 20 атомов «алмазоподобной оболочки» (с КЧ = 4 и sp^3 -конфигурациями) и 60 «поверхностных» атомов с КЧ = 3 и sp^2 -конфигурациями (рис. 2.12). Получено, что энергия связи таких ИНА (относительно фуллерена C_{20}) существенно повышается с увеличением в составе этих частиц числа sp^3 -атомов. Дополнительная стабилизация предложенных ИНА возможна при «закрывании» связей внешних sp^2 -атомов атомами водорода.

Сходные структурные модели новых углеродных наночастиц, сконструированные сопряжением частиц икосаэдрической симметрии, в составе которых каждый атом углерода имеет тетраэдрическую координацию (т. е. sp^3 -конфигурационный тип), предложены авторами [87]. Эти частицы – икосаэдрические наноалмазы – составляют гомологический ряд C_N ($N = 100, 280, 600, 1100, 1820, \dots$) и должны быть, по предположению авторов [87], устойчивыми в интервале их размеров $0.5 < D < 2.5$ нм.

Энергетические оценки стабильности ИНА в сравнении с альтернативными sp^2 -каркасными структурами, построенными на основе малого фуллерена C_{20} – онионами симметрии I_h с теми же числами атомов, что и для ИНА (т. е. для гомологического ряда $C_{20}@C_{80}$ ($N = 100$) $\rightarrow C_{20}@C_{80}@C_{100}$ ($N = 280$) $\rightarrow C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}$ ($N = 600$) $\rightarrow C_{20}@C_{80}@C_{100}@C_{320}@C_{500}$ ($N = 1100$) и т. д.), проведены [88] в рамках полумпирической модели. Результаты расчетов полных энергий I_h -онионов и ИНА (в диапазоне $20 \leq N \leq 29\,920$) показали, что при малых размерах частиц ($D < 3.3$ нм) более энергетически выгодны каркасные частицы – I_h -онионы. С увеличением D относительная устойчивость ИНА повышается и при $D > 3.3$ нм наиболее устойчивыми оказываются частицы икосаэдрического наноалмаза (рис. 2.13). Качественно этот факт можно связать с уменьшением доли поверхностных атомов с «оборванными» связями, что приводит к

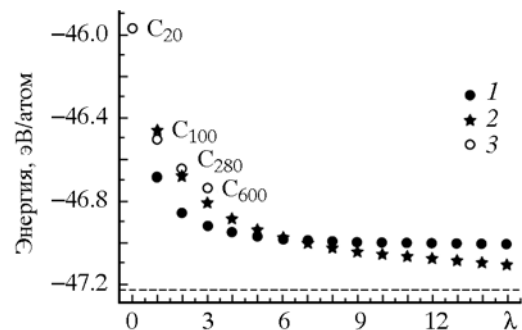


Рис. 2.13. Зависимость полной энергии I_h -анионов (1) и икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов (2) от их размеров (параметра λ , см. [88]); 3 — данные расчетов частиц методом DFTB с полной энергетической оптимизацией.

Штриховая линия — энергия кристаллического алмаза

росту стабильности sp^3 -нанокристаллитов. При размерах частиц, близких к $D \sim 3.3$ нм, полная энергия обеих икосаэдрических sp^2 - и sp^3 -наночастиц оказывается сравнимой; в то же время оба типа наночастиц будут метастабильными по отношению к кристаллическим аллотропам углерода.

Более корректные оценки относительной энергетической стабильности альтернативных икосаэдрических sp^2 - и sp^3 -наночастиц с учетом структурной релаксации (т. е. возможности их взаимной трансформации $sp^2 \leftrightarrow sp^3$), проведены [88] методом функционала зарядовой плотности в схеме DFTB. В качестве стартовых использованы структурные модели икосаэдрических I_h -анионов и наноалмазов составов C_{100} , C_{280} и C_{600} . Кроме того проведены расчеты гидрированных форм икосаэдрических наночастиц C_NH_m : $C_{20}H_{20}$, $C_{100}H_{80}$, $C_{280}H_{120}$ и $C_{600}H_{200}$, включающих связи C–H для всех поверхностных атомов углерода (рис. 2.14).

Полная оптимизация геометрии малых икосаэдрических частиц C_{100} с обеими возможными стартовыми конфигурациями привела к идентичным структурам, когда произошло «расслоение» алмазоподобного C_{100} с образованием двухоболочечного аниона $C_{20}@C_{80}$ (рис. 2.14). Однако с увеличением размера частиц полное превращение ИНА в анионы уже не достигается, и такие кластеры имеют «промежуточную» структуру, внутренние атомы которой формируют алмазоподобные «ядра». Так, частица C_{280} представляет собой нанокристаллит C_{100} внутри икосаэдрического фуллера C_{180} . Для частицы C_{600} наблюдается лишь «отслаивание» атомов, находящихся вблизи и на вершинах внешней икосаэдрической оболочки C_{320} , тогда как C-атомы, расположенные на ее гранях, образуют sp^3 -связи с атомами «внутреннего» алмазоподобного кристаллита C_{280} . Таким образом,

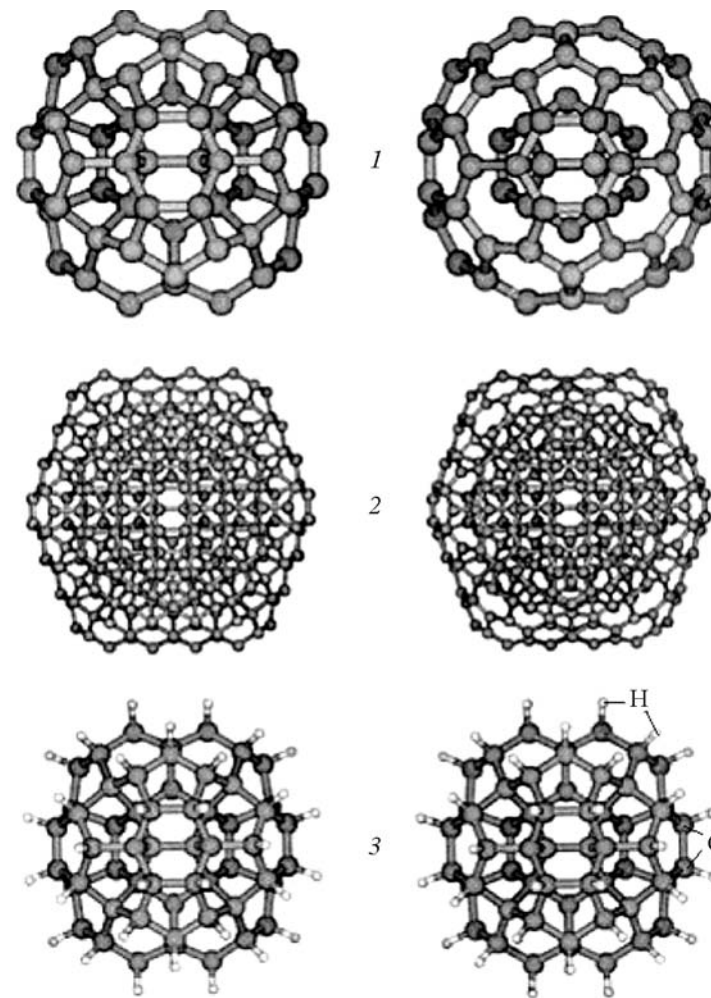


Рис. 2.14. Стартовые модели икосаэдрических алмазоподобных наночастиц;

1 — C_{100} , 2 — C_{600} и 3 — $C_{100}H_{60}$ (слева) и их оптимизированные геометрии (справа). DFTB-расчеты [88]

численные DFTB-расчеты подтверждают основную тенденцию, следующую из параметрической модели, согласно которой уменьшение доли поверхностных атомов увеличивает стабильность икосаэдрических алмазоподобных нанокристаллитов. Электронный спектр этих частиц имеет «металлоподобный» вид ($\Delta E^{\text{ВЗМО-НСМО}} = 0$ эВ) за счет электронных состояний поверхностных атомов. DFTB-расчеты алмазоподобных частиц C_NH_m с насыщенными водородом связями поверхностных атомов углерода свидетельствуют, что уже для частицы $C_{100}H_{60}$ «расслоение» на фуллереноподобные оболочки не происходит, и этот, как и кристаллиты больших размеров, сохраняет алмазоподобную структуру, где все атомы углерода имеют sp^3 -конфигурации. Величина щели $\Delta E^{\text{ВЗМО-НСМО}}$ электронного спектра кристаллита $C_{600}H_{200}$, согласно DFTB-расчетам, составляет около 8.1 эВ. Высказано предположение [88], что, меняя степень гидрирования икосаэдрических наноалмазов, можно регулировать как их стабильность, морфологию, так и параметры электронного спектра, в первую очередь, величину щели $\Delta E^{\text{ВЗМО-НСМО}}$. Как известно, последний параметр оказывается весьма важным при развитии физических основ использования алмазоподобных кристаллитов для гальванических покрытий, в составе полимерных композитов или эмиттерных материалов.

2.5. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОВОЛОКНА

Большую группу 1D sp^3 -наноструктур составляют протяженные монокристаллические алмазоподобные нановолокна. В зависимости от метода и режима синтеза могут быть получены как единичные АНВ, так и их упорядоченные ансамбли; причем волокна могут иметь различную морфологию, а их диаметры колебаться от десятков нм до нескольких десятков мкм. Возможные типы поперечных сечений АНВ иллюстрирует рис. 2.15.

2.5.1. Атомная структура, морфология и стабильность алмазоподобных волокон

Атомная структура и стабильность АНВ исследована в ряде работ с привлечением различных полуэмпирических и *ab initio* методов [12, 31, 32, 89–92]. Так, авторы [91] в рамках метода DFTB выполнили анализ атомной структуры, факторов устойчивости и электронного строения тонких волокон (с площадями поперечно-

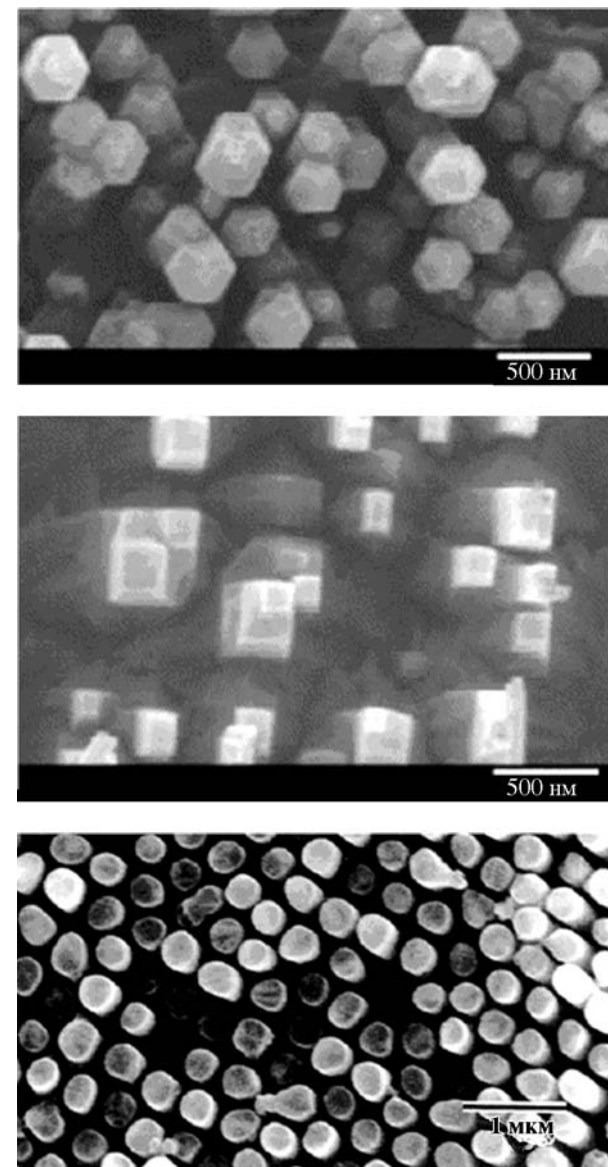


Рис. 2.15. Поперечные сечения синтезированных алмазоподобных нановолокон с различными морфологическими типами (обзор [31])

го сечения в интервале $5 < S < 280 \text{ \AA}^2$ в зависимости от их морфологии и размеров. Исходные модели волокон представляли собой бесконечно протяженные кристаллиты призматической морфологии. Рассмотрены три группы АНВ (I–III), вырезанных из кристалла алмаза перпендикулярно плоскостям (001), (111) и (110) соответственно (рис. 2.16). При их структурной оптимизации обнаружено, что наименьшие искажения (относительно исходной «идеальной» алмазоподобной структуры) претерпевают АНВ группы I, где эффекты структурной релаксации отражаются в основном на положениях «внешних» С-атомов, расположенных вдоль ребер кристаллитов и имеющих максимальное число «оборванных» связей, но в целом волокна сохраняют алмазоподобную структуру. Принципиально иная ситуация обнаружена для АНВ группы II, когда для тонких ($S < 25 \text{ \AA}^2$) волокон возникают полые (трубчатые) наноструктуры, внутри которых (вдоль оси) расположены цепочечные мотивы атомов углерода. Стенки таких искаженных «трубок» включают как различные углеродные циклы, так и линейные цепочки атомов С. Для этой группы волокон стабилизация алмазоподобной структуры достигается при $S > 40\text{--}50 \text{ \AA}^2$.

Особо интересный тип структурной релаксации наблюдается (см. также [12, 31, 32]) для АНВ группы III. Для наиболее тонких волокон (вплоть до $S \sim 110\text{--}120 \text{ \AA}^2$) происходит расслоение их монокристаллической структуры таким образом, что их внешние слои «графитизируются» с образованием стенки (фрагментов стенок) трубок, внутри которых инкапсулированы более тонкие алмазоподобные волокна (см. рис. 2.16). Эти структуры можно рассматривать как «гибридные» ($sp^3 + sp^2$), которые сочетают атомные типы 1D-наноструктур: полых графитоподобных (sp^2) трубок и монокристаллических (sp^3) волокон.

Отметим, что эти ($sp^3 + sp^2$)-наноструктуры можно рассматривать как 1D-аналоги упомянутых ранее «гибридных» 0D-наноструктур (алмазоподобные «ядра», заключенные в фуллереновые оболочки).

Из данных [12, 31, 32, 89–92] можно сделать вывод, что стабильность всех типов АНВ заметно повышается с увеличением их поперечного сечения. В то же время механизмы стабилизации АНВ в зависимости от их поперечных размеров принципиально различны. Для тонких АНВ, где число «поверхностных» атомов с КЧ < 4 больше или сравнимо с числом тетра-координированных sp^3 -атомов «в объеме» волокна, стабилизация их структур достигается за счет частичной «графитизации» и образования гибридных

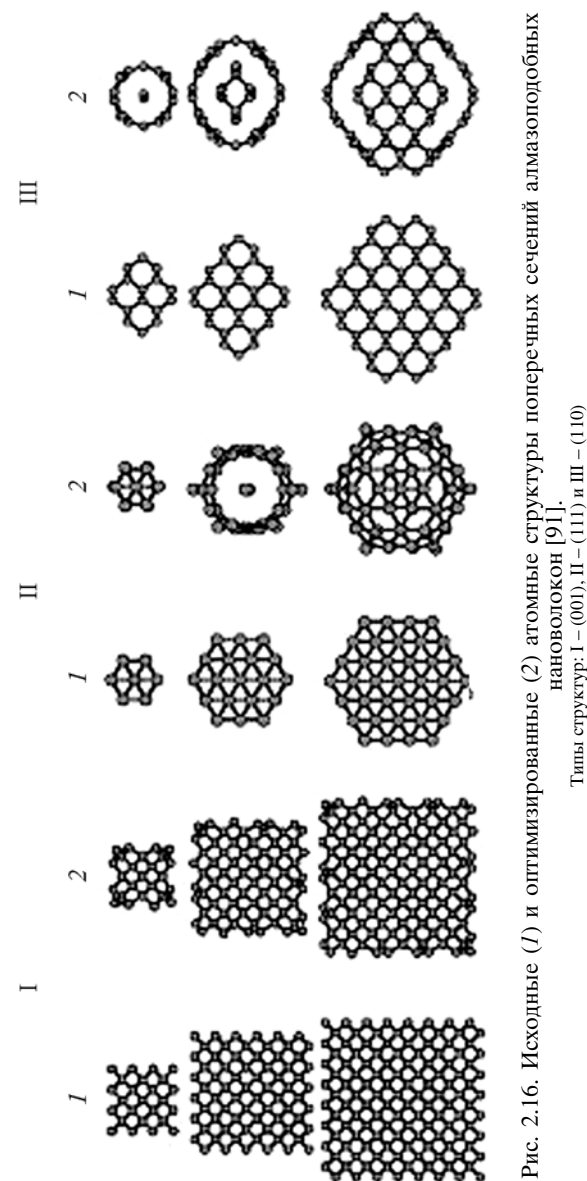


Рис. 2.16. Исходные (1) и оптимизированные (2) атомные структуры поперечных сечений нановолокон [91].
Типы структур: I – (001), II – (111) и III – (110)

Таблица 2.2. Площади сечений, длины связей между атомами углерода с различными электронными конфигурациями и величины запрещенной щели для алмазоподобных нановолокон [92]

$S, \text{\AA}^2$	$R^{C-C}, \text{\AA}^2$	ЗЩ, эВ	$S, \text{\AA}^2$	$R^{C-C}, \text{\AA}^2$	ЗЩ
33.7 (I)**	$(sp^1-sp^3) 1.621; (sp^1-sp^x) 1.492;$ $(sp^3-sp^3) 1.527; (sp^3-sp^x) 1.542;$ $R^{CP} = 1.541^*$	0	51.2 (II)	$(sp^1-sp^3) 1.528; (sp^1-sp^x) 1.385;$ $(sp^2-sp^2) 1.433; (sp^2-sp^3) 1.476;$ $(sp^2-sp^x) 1.401; (sp^3-sp^3) 1.571;$ $(sp^3-sp^x) 1.532; (sp^x-sp^x) 1.468;$ $R^{CP} = 1.496$	0
91.4 (I)	$(sp^1-sp^1) 1.249; (sp^1-sp^3) 1.495;$ $(sp^3-sp^3) 1.547; (sp^3-sp^x) 1.557;$ $(sp^x-sp^x) 1.399; R^{CP} = 1.536$	0.60	274.4 (II)	$(sp^1-sp^2) 1.359; (sp^1-sp^3) 1.506;$ $(sp^1-sp^x) 1.355; (sp^2-sp^2) 1.418;$ $(sp^2-sp^3) 1.463; (sp^2-sp^x) 1.442;$ $(sp^3-sp^3) 1.550; (sp^3-sp^x) 1.534;$ $(sp^x-sp^x) 1.443; R^{CP} = 1.528$	0
172.4 (I)	$(sp^1-sp^1) 1.250; (sp^1-sp^3) 1.494;$ $(sp^3-sp^3) 1.547; (sp^3-sp^x) 1.552;$ $(sp^x-sp^x) 1.399; R^{CP} = 1.539$	0	19.8 (III)	$(sp^1-sp^1) 1.288; (sp^2-sp^2) 1.464;$ $(sp^2-sp^x) 1.452; (sp^x-sp^x) 1.499;$ $R^{CP} = 1.445$	0
279.1 (I)	$(sp^1-sp^1) 1.250; (sp^1-sp^3) 1.495;$ $(sp^3-sp^3) 1.547; (sp^3-sp^x) 1.552;$ $(sp^x-sp^x) 1.399; R^{CP} = 1.540$	0	34.9 (III)	$(sp^2-sp^2) 1.459; (sp^2-sp^x) 1.421;$ $(sp^3-sp^3) 1.550; (sp^3-sp^x) 1.549;$ $(sp^x-sp^x) 1.492; R^{CP} = 1.489$	0.15
5.11 (II)	$(sp^1-sp^3) 1.527; (sp^1-sp^x) 1.385;$ $(sp^3-sp^3) 1.482; (sp^x-sp^x) 1.481;$ $R^{CP} = 1.465$	0.42	47.5 (III)	$(sp^1-sp^1) 1.333; (sp^1-sp^3) 1.445;$ $(sp^1-sp^x) 1.390; (sp^2-sp^2) 1.463;$ $(sp^2-sp^x) 1.471; (sp^3-sp^x) 1.602;$ $(sp^x-sp^x) 1.450; R^{CP} = 1.457$	0
24.5 (II)	$(sp^1-sp^1) 1.248; (sp^1-sp^2) 1.370;$ $(sp^2-sp^2) 1.433; R^{CP} = 1.407$	0	113.2 (III)	$(sp^2-sp^2) 1.452; (sp^2-sp^3) 1.535;$ $(sp^2-sp^x) 1.406; (sp^3-sp^3) 1.576;$ $(sp^3-sp^x) 1.497; (sp^x-sp^x) 1.485;$ $R^{CP} = 1.504$	0

* Среднее значение длины связи C–C, $\text{\AA}$;

** Типы исходных нановолокон: I – (001); II – (111); III – (110) (см. текст).

$(sp^3 + sp^2)$ -наноформ. Наоборот, для более массивных АНВ (т. е. с большим числом «внутренних» sp^3 -атомов) их исходная алмазоподобная структура сохраняется, а эффекты структурной релаксации будут затрагивать в основном атомы «внешнего слоя» [90].

Отметим, что все алмазоподобные волокна кроме основных групп атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -конфигурациями содержат также определенное число C – атомов с конфигурациями sp^1 и sp^x , что приводит к образованию для каждого АНВ различных наборов неэквивалентных типов C–C-связей (табл. 2.2).

Если в перечисленных работах анализировали относительную устойчивость различных групп АНВ, то в [12, 13, 31, 32, 89] предпринята попытка оценить термодинамическую стабиль-

ность алмазоподобных нановолокон относительно других нанолотропных форм углерода и прежде всего соразмерных нанотрубок. Как правило, с этой целью рассчитывают энергетические величины, например теплоты формирования (dH) волокон в зависимости от типа их поперечного сечения и степени гидрирования, которые сопоставляются затем с dH соразмерных графитоподобных нанотрубок. Обнаружено [13], что, в целом, АНВ будут более стабильными по отношению к нанотрубкам в ограниченном интервале диаметров их сечений: от 2.7 до 3.7–3.9 нм. Подчеркнем, что эти оценки имеют усредненный характер, причем как верхний, так и нижний пределы данного интервала могут заметно различаться для АНВ с разными морфологией и кристаллографической ориентацией.

2.5.2. Пассивация поверхности волокон

На стабильность АНВ существенно влияет их гидрирование. Покрывание поверхности АНВ может проводиться и как специальная процедура и протекать непосредственно при их синтезе, поскольку в ряде известных методов получения НТ в зоне реакции присутствует водород (см. [12–14]). Общим эффектом гидрирования АНВ является значительное уменьшение релаксационных искажений атомной «оболочки» волокон, что вполне понятно с учетом роли адатомов водорода, «замыкающих» оборванные связи атомов углерода, расположенных во внешнем слое волокна.

Некоторые закономерности изменения стабильности АНВ в зависимости от их морфологии, размеров, а также степени гидрирования (атомного соотношения Н/С) обсуждали авторы [12]. Для этого проведены расчеты серии гидрированных волокон и оценены их теплоты образования как $dH(\text{АНВ}) = N_C dH^\circ(\text{C}) + N_H dH^\circ(\text{H}) - E^{\text{at}}$, где $dH^\circ(\text{C})$ и $dH^\circ(\text{H})$ энтальпии образования соответствующих свободных атомов из графита и H_2 , а E^{at} – энергия атомизации АНВ, получаемая в расчетах, N_C и N_H – числа атомов углерода и водорода в составе волокна. Получено (рис. 2.17), что теплота образования волокна пропорциональна обратной величине радиуса R АНВ, т. е. увеличение R обратно пропорционально относительной концентрации водорода N_H/N_C ; с ростом N_H/N_C (уменьшение R) изменение $dH(\text{АНВ})$ групп АНВ различной морфологии оказывается принципиально различным и может приводить как к стабилизации волокна при уменьшении их размера, так и к дестабилизации (т. е. положительное значение $dH(\text{АНВ})$ возрастает) (см. рис. 2.17). Из ри-

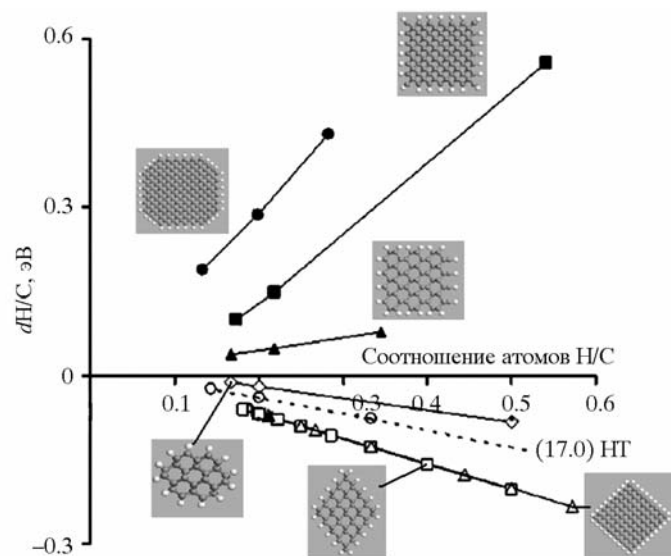


Рис. 2.17. Теплоты образования (dH , в пересчете на атом углерода) для алмазоподобных нановолокон различной морфологии в зависимости от степени их гидрирования (соотношения атомов C/H). Для сравнения приведены величины dH для графитовой (17.0) нанотрубки [12]

сунка видно, что ряд тонких гидрированных волокон оказываются более стабильными, чем углеродная трубка с сопоставимым соотношением N_H/N_C . Экспериментальные данные [92] подтверждают выводы расчетов [12].

2.5.3. Термическая стабильность алмазоподобных волокон

С использованием теоретических моделей (в основном методов МД) для АНВ к настоящему времени изучены два типа термических эффектов: теплопроводность волокон и термические искажения их атомной структуры.

Показано [12–14], что теплопроводность (λ) волокон заметно меньше, чем для углеродных нанотрубок, и примерно в 5 раз ниже, чем для кристаллического алмаза. В свою очередь, величина λ АНВ возрастает с увеличением их длины и поперечного размера.

Термически индуцированные структурные деформации АНВ в зависимости от размеров их поперечных сечений, морфологии

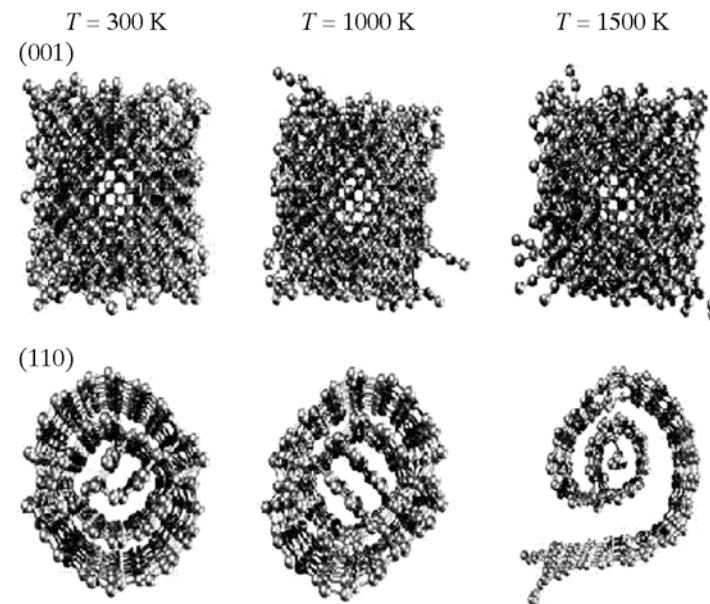


Рис. 2.18. Термические искажения алмазоподобных (001) и (110) нановолокон [92]

и кристаллографической ориентации обсуждались в работах [12–14, 92, 94, 95]. Обнаружено, что перечисленные факторы могут критическим образом влиять на термическую стабильность волокон. Так, согласно [95], тонкое волокно со структурой типа {111} оказывается чрезвычайно стабильным, сохраняя вплоть до 6800 К свою атомную структуру, тогда как более толстые волокна этого же структурного типа оказываются гораздо менее устойчивыми, и при «нагреве» до $T \sim 3700$ К происходит их аморфизация.

В целом, результаты [12–14, 92, 94, 95] свидетельствуют, что в зависимости от указанных факторов атомные механизмы термически индуцированных структурных деформаций АНВ могут быть весьма различными. Наиболее распространена термическая аморфизация внешнего слоя АНВ, и волокно представляет собой алмазоподобный стержень, покрытый оболочкой аморфного углерода. С повышением температуры толщина этой оболочки увеличивается и при определенной критической температуре АНВ превращается в аморфное волокно.

Обнаружены [92,95] более необычные механизмы термических деформаций, когда тонкие АНВ превращаются в квазиодномерные структуры, составленные фрагментами карбиновых нитей [92], или более толстые волокна под действием температуры расслаиваются на графитоподобные цилиндры, которые затем с повышением температуры «разворачиваются» в ленты (рис. 2.18). Очевидно, эти структурные перестройки можно рассматривать как термически индуцированные фазовые превращения $sp^3 \rightarrow sp$ и $sp^3 \rightarrow sp^2$ соответственно.

2.5.4. Механические свойства алмазоподобных волокон

Поскольку механические характеристики наноматериалов во многом определяют перспективы их применимости в различных устройствах, а экспериментально выявить механические параметры различных наноструктур *in situ* крайне сложно, то широкое применение находят модельные расчеты, прежде всего методами молекулярной динамики.

Механическая прочность серии АНВ в сравнении с полыми нанотрубками изучалась авторами [96] на основе расчетов сил F , требуемых для разрушения этих структур. Результаты показали, что в области малых диаметров трубки оказываются прочнее, чем соответствующие волокна; с ростом их диаметров ситуация меняется на противоположную. Эффект находит простое объяснение с учетом энергий единичных связей углерод–углерод, которые в алмазе (sp^3 – sp^3 -связи) оказываются слабее, чем в графите (sp^2 – sp^2 -связи). Тогда при сравнимом числе межатомных связей для АНВ и НТ (на ячейку), что достигается при их малых диаметрах, трубки оказываются прочнее, чем волокна. С увеличением диаметра этих 1D-наноструктур число связей для монолитных волокон растет гораздо быстрее, чем для нанотрубок, определяя большую прочность АНВ. В результате АНВ становятся прочнее соразмерных однослойных нанотрубок при $D > 1.3$ – 3.0 нм [96]. Еще одним интересным результатом МД моделирования механических характеристик АНВ стал вывод о том, что их «сердцевина» оказывается более прочной по отношению к внешним нагрузкам, чем «оболочка» волокон. Отметим, что подобная ситуация наблюдается и для многослойных НТ, когда их разрушение под действием внешних напряжений начинается с внешних графеновых цилиндров (см. [32]).

2.5.5. Допирование алмазоподобных волокон

Влияние на стабильность и структурные свойства «чистых» и гидрированных АНВ примесей замещения – бора, азота [97], а также Al, P, O, S [98] исследовали методом VASP. В качестве «матрицы» использовали АНВ цилиндрической морфологии с диаметром около 0.5 нм, где примеси ($X = B, N, Al, P, O, S$) располагались периодически по оси бесконечно протяженных АНВ, имитируемых сверхъячейками XC_{62} . Обнаружено, что внедрение всех примесей (за исключением бора) в «чистое» АНВ энергетически невыгодно: величины энергий внедрения $\Delta E > 0$, причем при гидрировании АНВ величины ΔE существенно увеличиваются и для всех примесей становятся положительными. Иными словами, гидрирование нановолокон значительно повышает их инертность к легированию инородными p -элементами. Введение в состав АНВ волокон различных примесных атомов может оказать заметное влияние как на параметры их структуры (длину и величину поперечного сечения), так и на локальное атомное строение. Например, введение в состав АНВ кислорода приводит к незначительному поперечному сжатию волокна с одновременным заметным увеличением его длины. Эффект связан с существенной перестройкой системы межатомных взаимодействий в волокне вблизи кислородной примеси и сопровождается деформацией и разрывом части C–C-связей в области АНВ между соседними примесными центрами [98].

2.5.6. Моделирование электронной структуры алмазоподобных нановолокон

Как отмечалось, алмазоподобные волокна кроме основных групп атомов углерода с sp^3 - и sp^2 -конфигурациями содержат также определенное число атомов с конфигурациями sp^1 и sp^x . Это приводит к тому, что электронные спектры этих наноструктур представляют собой сложную суперпозицию состояний, соответствующих вкладом отдельных неэквивалентных атомов (групп атомов). Это видно из рис. 2.19, где в качестве примера приводится профиль полной плотности состояний (111) АНВ в сравнении с кристаллическим алмазом.

Результаты DFTB-расчетов [92] ширины запрещенной щели волокон показывают, что в зависимости от размеров и морфологии спектры АНВ могут иметь как полупроводниковый, так и

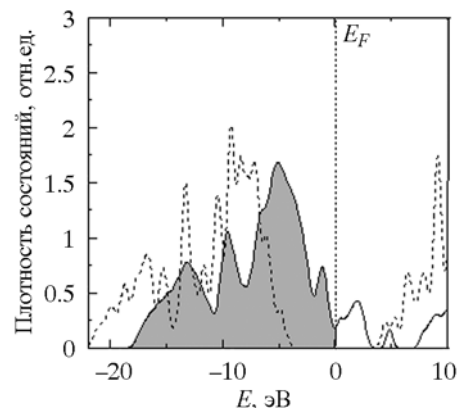


Рис. 2.19. Полные плотности состояний кристаллического алмаза (пунктир) и (111) АНВ (сплошная линия). Вертикальная линия – уровень Ферми [92]

металлоподобный тип. Известно, что для графитоподобных нанотрубок существуют достаточно простые зависимости, связывающие их геометрические характеристики (диаметр и хиральность) с величинами

ЗЩ (см., например, [99–102]). В отличие от таких нанотрубок, стенки которых содержат только эквивалентные С-атомы с конфигурациями $sp^{2+\delta}$, монолитные волокна включают наборы неэквивалентных атомов с различными конфигурациями, а их относительное (переменное) содержание зависит кроме размеров также от морфологии конкретного АНВ. Отсюда, на наш взгляд, в отличие от графитоподобных НТ, для АНВ вряд ли удастся выявить существование простых зависимостей типа проводимости волокон (ширины ЗЩ) от их размеров.

2.6. АЛМАЗОПОДОБНЫЕ НАНОТРУБКИ

Недавно получены [103] необычные протяженные полые наноструктуры – алмазоподобные нанотрубки (АНТ), стенки которых, в отличие от известных графитоподобных углеродных трубок, образованных свернутыми в цилиндр графеновыми листами (см., например, [99–102]), имеют алмазоподобную sp^3 -атомную структуру. Образцы АНТ выращены на поликристаллических алмазных подложках с помощью плазменно-стимулированного метода CDV в присутствии в атмосфере камеры смеси CH_4/H_2 (рис. 2.20). Авторы полагают, что образование АНТ происходит за счет коалесценции алмазоподобных нанокристаллитов.

Первая попытка теоретического анализа АНТ предпринята авторами [92], которые предложили модели атомной структуры этих нанотрубок, рассмотрели их факторы устойчивости, электронное строение и термическую стабильность.

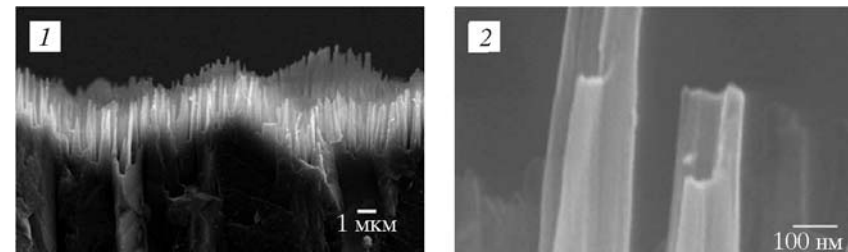


Рис. 2.20. Ансамбль вертикально ориентированных алмазоподобных нанотрубок, выращенных на поликристаллической алмазной подложке (1) и отдельные АНТ (2) [103]

Атомные модели алмазоподобных нанотрубок конструировали на основе монолитных нановолокон типов (001) и (111) (бесконечно протяженных кристаллитов призматической морфологии с квадратным и гексагональным типами поперечных сечений соответственно), из которых «вырезали» внутренние стержни. Анализ относительной стабильности АНТ (для их оптимизированных структур) проведен при сравнении величин энергий $\Delta E = \{E_{tot}^{NS} - E_{tot}^D\}$, где E_{tot}^{NS} – полная энергия (в пересчете на атом углерода) рассматриваемых АНТ, E_{tot}^D – полная энергия кристалла алмаза.

Расчеты [92] атомной структуры алмазоподобных нанотрубок иллюстрирует рис. 2.21. Получено, что атомная структура АНТ с увеличением размеров внутренней полости заметно меняется: происходит их «графитизация». В результате структура стенок АНТ принимает смешанный тип и состоит из алмазоподобного слоя, покрытого с внешней и внутренней сторон слоями графитоподобного типа. Устойчивость стенок трубки с уменьшением их ширины падает: как следует из рис. 2.21, для ряда АНТ с тонкими стенками происходит их расслоение. Можно сделать [92] качественный вывод, что для АНТ существует «критическая» толщина их стенок (сравнимая с размерами внутренних полостей этих структур), когда трубки будут сохранять монолитные стенки. Кроме того при сравнимых величинах площадей поперечных сечений S монолитные волокна оказываются энергетически более стабильными, чем соответствующие алмазоподобные трубки. Этот факт легко понять, учитывая, что АНТ содержат большее число «поверхностных» атомов.

Согласно данным [92], алмазоподобные трубки кроме С атомов с sp^3 - и sp^2 -конфигурациями, включают переменное число

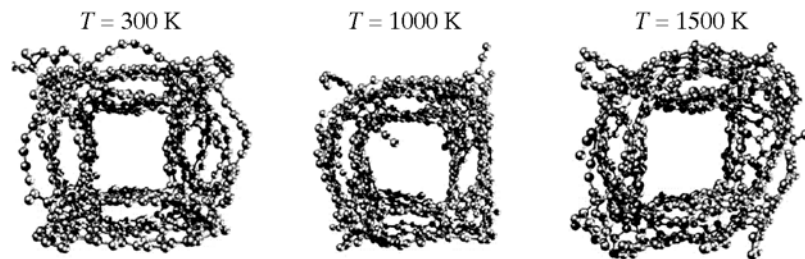


Рис. 2.23. Термические искажения алмазоподобных (001) нанотрубок при различных температурах [92]

атомов углерода с конфигурациями sp^1 и sp^x . Длины неэквивалентных парных типов С–С-связей меняются от 1.240 Å (sp^1 – sp^1) до 1.558 Б (sp^1 – sp^3). В зависимости от морфологии и толщины стенок электронные спектры АНТ могут иметь как металлоподобный (рис. 2.22), так и полупроводниковый тип с величиной запрещенной щели от 0.6 до 0.9 эВ.

Термическая устойчивость АНТ оказывается гораздо меньше, чем у алмазоподобных волокон. Из рис. 2.23 видно, что уже при $T = 300$ К АНТ утрачивает свою исходную (при $T = 0$ К) форму, и «стенки» такой системы включают различные сплетения и сrostки карбиновых нитей. Таким образом, результаты [92] указывают, что как для алмазоподобных нановолокон, так и для полых трубок их термообработка может инициировать фазовые превращения с образованием смешанных наноструктур, в составе которых повышение температуры способствует быстрому росту числа атомов с конфигурациями в ряду $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^1$.

2.7. НАНОАЛМАЗЫ В СОСТАВЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Рассмотренные ранее наноалмазные кристаллиты и волокна могут выступать как важные составляющие различных композиционных материалов. Ряд углерод-углеродных нанокомпози- тов с участием наноалмазов в последние годы был успешно синтезирован, а также стал предметом теоретического анализа. В частности, большое внимание уделено композиционным (или «гибридным») наноструктурам с участием АНК и графитопо-

добных нанотрубок; общей целью таких работ является создание новых углерод-углеродных композитов с нестандартной комбинацией свойств, возникающих в результате сочетания характеристик sp^3 -АНК и sp^2 -нанотрубок.

Отметим, что эти гибридные структуры с участием наноалмазов могут быть причислены к более широкому семейству углерод-углеродных композитов, образуемых углеродными наноструктурами (или их элементами), которые различаются размерностью, координационными числами и типами электронных конфигураций. Так, широко известен открытый недавно необычный класс «гибридных» ($0D + 1D$) наноматериалов, представляющих собой комбинацию двух типов наноструктур различной размерности. Эти системы, которые в литературе часто называют нанопиподами (*peapods* – «горошины в стручках»), состоят из квазиодномерных ($1D$) наноструктур – sp^2 -нанотрубок, во внутреннюю полость которых помещены квазинуль-мерные ($0D$) нанокластеры – sp^2 -фуллерены (см. обзоры [104–106]). Другими типами ($0D+1D$)-композитов являются синтезированные [107] «нанопочки» (*nano-buds*), которые состоят из sp^2 -нанотрубок, декорированных sp^2 -фуллеренами C_n с внешней стороны, или «нанобусы» (*nano-beads*) – полимерные мотивы sp^2 -фуллеренов C_n , соединенных в цепи sp^1 -карбиновыми «мостиками» [108]. В качестве примера ($1D+1D$)-композитов упомянем углеродные sp^2 -трубки с некапсулированными sp^1 -карбиновыми нитями [109]. Ряд других композитов обсуждается в монографии [110]. Каждая из таких систем имеет собственные атомное и электронно-конфигурационное строение и формально может быть рассмотрена как самостоятельная наноаллотропная форма углерода.

Далее рассмотрим углерод-углеродные композиты с участием sp^3 -наноалмазов, которые в терминах их размерности могут быть отнесены к углеродным ($0D+1D$)-композитам, т. е. включать в качестве составляющих элементов sp^3 -алмазные кристаллиты и sp^2 -нанотрубки.

2.7.1. Наногрибы

Предложена [111] группа ($0D+1D$)-композитов, сочетающих комбинации ковалентно-связанных sp^2 -углеродных нанотрубок и sp^3 -АНК; их примеры в форме наногрибов представлены на рис. 2.24. Эти системы рассматривают как возможные прототипы полевых эмиттеров и нанодиодов.

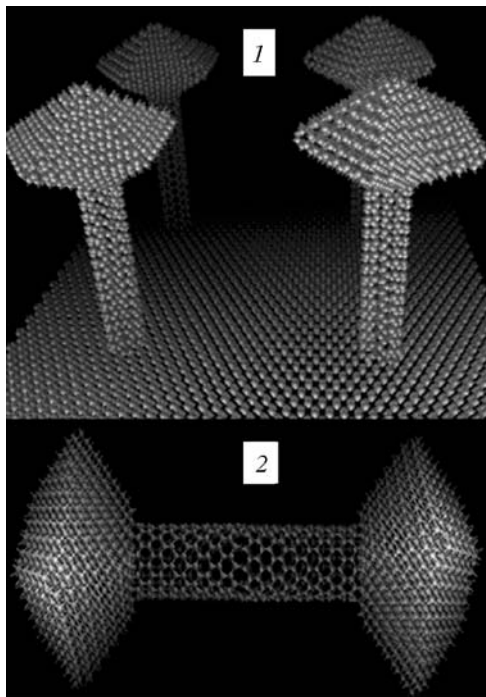
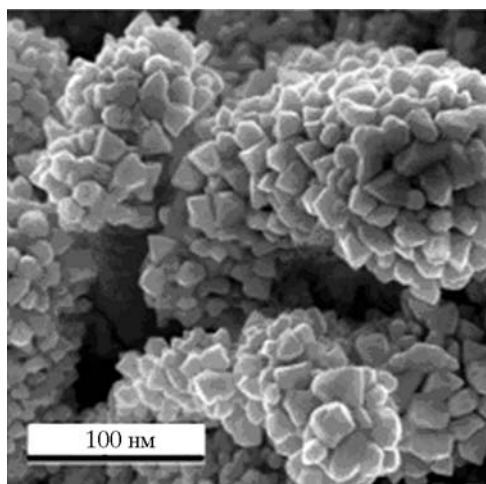


Рис. 2.24. Атомные модели углеродных (0D + 1D) композитов (нанотрубка + наноалмазные зерна) как прототипы полевых эмиттеров (1) и нанодиодов (2) [111]

Рис. 2.25. Микрофотография (0D + 1D) композита: «связки» однослойных графитоподобных sp^2 -нанотрубок, декорированных зернами sp^3 -наноалмазов [112]



2.7.2. Нанотрубки, декорированные алмазными кристаллитами

Семейство (0D+1D)-наноструктур представляют успешно синтезированные (в модифицированном CVD-реакторе при взаимодействии порошка углерода и атомарного водорода) [112] композиты, состоящие из «связок» однослойных графитоподобных sp^2 -нанотрубок, декорированных с внешней стороны sp^3 -частицами – наноалмазами. Как видно на рис. 2.25, при этом достигается весьма плотное покрытие трубок депозитом – алмазоподобными кристаллитами, которые, в свою очередь, имеют выраженную огранку и средние размеры около 20–100 нм. Качественно образование на поверхности sp^2 -нанотрубок sp^3 -кристаллитов связывают [112] с процессом зародышеобразования, в котором активную роль играет атомарный водород [113–115]. Как показано в [116], при определенных условиях Н может создавать дефекты стенок НТ, благоприятных для зародышеобразования sp^3 -зерен. Предполагается [112], что данный композит может представлять интерес в качестве наноматериала холодных катодов, для электронно-лучевых трубок, световых эмиттеров или в микромеханике. Атомная структура и электронные свойства этих композитов остаются неизученными.

2.7.3. Алмазные кристаллиты, инкапсулированные в нанотрубки

Еще один вид (0D+1D)-наноструктур, сконструированный по типу упомянутых нанопиподов, предложен авторами [117]. Эти композиты представляют собой одномерную цепь наноалмазных sp^3 -кластеров, помещенную в полость углеродной sp^2 -нанотрубки. В качестве кристаллитов рассматривались алмазоподобные кластеры минимального размера C_{10} , как «чистые», так и покрытые оболочкой атомов водорода (адамantan – $C_{10}H_{16}$), а также следующие по размерам полимантаны: $C_{14}H_{20}$ и с тремя и четырьмя алмазоподобными «оболочками». Кристаллиты помещали внутрь углеродной нанотрубки (С–НТ, рис. 2.26) и оценивали энергетический эффект их инкапсуляции (E) в «реакции образования» композитов, определяемый как $C\text{--}НТ + C_{14}H_{20} \rightarrow C_{14}H_{20}@C\text{--}НТ - E$. Найдено, что «идеальной» оболочкой для экзотермической ($E < 0$) инкапсуляции является нехиральная (7.7)С–НТ, когда введение наноалмазов в нанотрубки осуществляется спонтанно. Результаты [117] позволяют

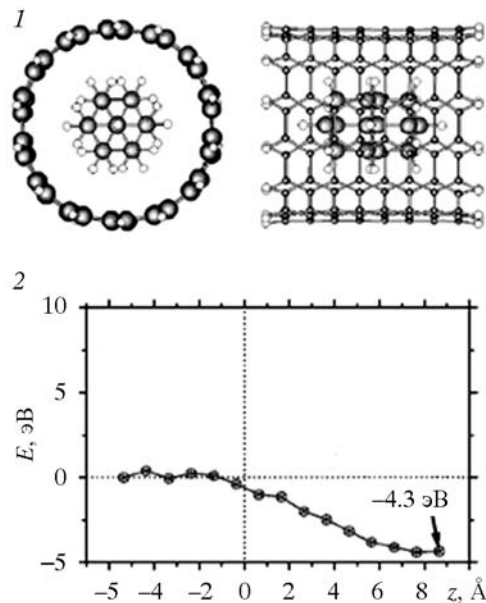


Рис. 2.26. Атомная модель (0D + 1D) композита $C_{14}H_{20}@(7,7)C-NHNT$: алмазоподобного кристаллита $C_{14}H_{20}$ внутри (7,7) нанотрубки (1) и зависимость энергии связи E кристаллит $C_{14}H_{20}$ – нанотрубка от их взаимного положения (z ; $z = 0$ соответствует концу трубки) при введении кристаллита внутрь трубки [117]

предположить (по аналогии с нанопиподами (см. обзоры [104–106]), что при определенных условиях (например в присутствии дополнительных допантов) возможна полимеризация даймондоидов внутри трубки с образованием

новых квазилинейных алмазоподобных полимеров, которые могут быть получены только в полости нанотрубок, выступающих в качестве «нанореактора».

В заключение отметим, что набор углерод-углеродных нанокompозитов с участием алмазоподобных наноструктур, разумеется, не исчерпывается рассмотренными выше. Например, можно предположить существование разнообразных (0D+1D)-композитов из монолитных sp^3 -алмазных нановолокон и sp^2 -фуллеренов, (1D+1D)-композитов: sp^3 -алмазных нановолокон + графитоподобных sp^2 -нанотрубок, или (0D+0D)-композитов: sp^3 -алмазных кристаллитов + графитоподобных sp^2 -фуллеренов, ряд иных, например по типу известных углерод-углеродных композитов с участием нанотрубок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Landa S. // Chem. Listy, 1933. V. 27. P. 415.
2. Landa S., Hala S. // Collect. Czech. Chem. Commun., 1959. V. 24. P. 93.
3. Prelog V., Seiwerth R. // Berichte Deutsch. Chem. Ges., 1941. Bd 74. S. 1644.

4. Wei Z., Moldowan J.M., Jarvie D.M., R. Hill R. // Geology, 2006. V. 34. P. 1013.
5. Шумилова Т.Г. Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 2003.
6. Шумилова Т.Г. // Наноминералогия. Ультра- и микродисперсное состояние минерального вещества / Под ред. Н.П. Юшкина, А.М. Асхабова, В.И. Ракина). СПб.: Наука, 2005.
7. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003.
8. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения. СПб.: Изд-во ГПУ, 2003.
9. Даниленко В.В. // ФТТ, 2004. Т. 46. С. 595.
10. Lewis R.S., Tang M., Wackler J.G. et al. // Nature, 1987. V. 326. P. 160.
11. Dai Z.R., Bradley J., Joswiak D.J. et al. // Nature, 2002. V. 418. P. 157.
12. Shenderova O.A., Padgett C.W., Hu Z., Brenner D.W. // J. Vac. Sci. Technol., 2005. V. B23. P. 2456.
13. Barnard A.S. // Rev. Adv. Mater. Sci., 2004. V. 6. P. 94.
14. Barnard A.S. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. NATO Sci. Ser. / Ed. D. Gruen. Amsterdam: Springer, 2005.
15. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Рос. нанотехнологии, 2007. Т. 2, № 9–10, 12.
16. Von R. Schleyer P. // J. Am. Chem. Soc., 1957. V. 79. P. 3292.
17. Wei Z., Moldowan J.M., Paytan A. // Organic Geochem., 2006. V. 37. P. 891.
18. Fokin A.A., Butova E.D., Chernish L.V. et al. // Org. Lett., 2007. V. 9. P. 254.
19. Smith V.S., Teja A.S. // J. Chem. Eng. Data, 1996. V. 41. P. 923.
20. Reiser J., McGregor E., Jones J. et al. // Fluid Phase Equilibria, 1996. V. 117. P. 160.
21. Hopf H. // Angew. Chem. Int. Ed., 2003. V. 42. P. 2000.
22. Willey T.M., Bostedt C., van Buuren T. et al. // Phys. Rev., 2006. V. B74. P. 205432.
23. Lu A.J., Pan B.C., Han J.G. // Phys. Rev., 2005. V. B72. P. 035447.
24. Zhang G.P., George T.F., Assoufid L., Ali Mansoori G. // Phys. Rev., 2007. V. B75. P. 035413.
25. Willey T.M., Bostedt C., van Buuren T. et al. // Phys. Rev. Lett., 2005. V. 95. P. 113401.
26. Drummond N.D., Williamson A.J., Needs R.J., Galli G. // Phys. Rev. Lett., 2005. V. 95. P. 096801.
27. Oomens J., Polfer N., Pirali O. et al. // J. Mol. Spectr., 2006. V. 238. P. 158.
28. Richardson S.L., Baruah T., Mehl M.J., Pederson M.R. // Diamond Related Mater., 2006. V. 15. P. 707.

29. Richardson S.L., Baruah T., Mehl M.J., Pederson M.R. // Chem. Phys. Lett., 2005. V. 403. P. 83.
30. Yang W.L., Fabbri J.D., Willey T.M. et al. // Science, 2007. V. 316. P. 1460.
31. Shenderova O., McGuire G. // Handbook of Nanomaterials / Ed. Y. Gogotsi. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.
32. Shenderova O.A., Zhirnov V.V., Brenner D.W. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci., 2002. V. 27. P. 227.
33. Ree F.H., Winter N.W., Glosli J.N., Viecelli J.A. // Physica, 1999. V. B+C 265. P. 223.
34. Viecelli J.A., Ree R.F. // J. Appl. Phys., 2000. V. 88. P. 683.
35. Viecelli J.A., Bastea S., Glosli J.N., Ree F.H. // J. Chem. Phys., 2001. V. 115. P. 2730.
36. Barnard A.S. // Diamond Related Mater. 2006. V. 15. P. 285.
37. Jiang Q., Chen Z.P. // Carbon, 2006. V. 44. P. 79.
38. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Chem. Phys., 2003. V. 118. P. 5094.
39. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 073406.
40. Astala R., Kaukonen M., Nieminen R.M. // Phys. Rev. B, 2002. V. 65. P. 245423.
41. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Diamond Related Mater., 2003. V. 12. P. 1867.
42. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Intern. J. Modern Phys. B, 2003. V. 17. P. 3865.
43. Seifert G. // Solid State Ionics 2004. V. 168. P. 65.
44. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. P. R121401.
45. Gulseren O., Yildirim T., Ciraci S. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 115419.
46. Russo S.P., Barnard A.S., Snook I.K. // Surf. Rev. Lett., 2003. V. 10. P. 233.
47. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y.V. et al. // Chem. Phys. Lett., 1994. V. 209. P. 72.
48. Kuznetsov V.L., Zilberberg I.L., Butenko Y.V. et al. // J. Appl. Phys., 1999. V. 86. P. 863.
49. Tomita S., Sakurai T., Ohta H. et al. // J. Chem. Phys., 2001. V. 114. P. 7477.
50. Banhart F., Ajayan P.M. // Nature, 1996. V. 382. P. 433.
51. Banhart F. // J. Appl. Phys., 1997. V. 81. P. 3440.
52. Zaiser M., Banhart F. // Phys. Rev. Lett., 1997. V. 79. P. 3680.
53. Redlich Ph., Banhart F., Lyutovich Y., Ajayan P.M. // Carbon, 1998. V. 36. P. 561.
54. Zaiser M., Lyutovich Y., Banhart F. // Phys. Rev. B, 2000. V. 62. P. 3058.
55. Winter N.M., Ree F.H. // J. Comput. Mater. Des., 1998. V. 5. P. 279.
56. Ree F.H., Winter N.W., Glosli J.N., Viecelli A.J. // Physica B, 1999. V. 265. P. 223.
57. Fugaciu F., Hermann H., Seifert G. // Phys. Rev. B, 1999. V. 60. P. 10711.
58. Hermann H., Fugaciu F., Seifert G. // Appl. Phys. Lett., 2001. V. 79. P. 63.
59. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Philos. Mag. Lett., 2003. V. 83. P. 39.
60. Astala R., Kaukonen M., Jungnickel G. et al. // Phys. Rev. B, 2001. V. 63. P. 081402.
61. Hwang N.M., Hahn J.H., Yoon D.Y. // J. Cryst. Growth, 1996. V. 162. P. 55.
62. Jiang Q., Li J.C., Wilde G. // J. Phys.: Condens. Matter, 2000. V. 12. P. 5623.
63. Barnard A.S., Sternberg M. // J. Phys. Chem. B, 2006. V. 110. P. 19307.
64. Sternberg M., Horner D.A., Redfern P.C. et al. // J. Comput. Theor. Nanosci., 2005. V. 2. P. 207.
65. Barnard A.S., Sternberg M. // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 17107.
66. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Nanosci. Nanotech., 2005. V. 5. P. 1395.
67. Barnard A.S., Sternberg M. // Nanotechnol., 2007. V. 18. P. 025702.
68. Areshkin D.A., Shenderova O.A., Sadiga S.P., Brenner D.W. // Diamond Related Mater., 2004. V. 13. P. 1826.
69. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Phys. Chem. B, 2005. V. 109. P. 11991.
70. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // J. Chem. Phys., 2003. V. 118. P. 10725.
71. Kroto H.W., Walton D.R.M. // Chem. Phys. Lett., 1993. V. 214. P. 353.
72. Chen Z., Jiao H., Buehl M. et al. // Theor. Chem. Acc., 2001. V. 106. P. 352.
73. Makurin Y.N., Sofronov A.A., Gusev A.I., Ivanovsky A.L. // Chem. Phys., 2001. V. 270. P. 293.
74. Lu X., Chen Z. // Chem. Rev., 2005. V. 105. P. 3643.
75. Софронов А.А., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // Координ. химия, 2000. Т. 26. С. 431.
76. Макурин Ю.Н., Софронов А.А., Ивановский А.Л. // Координ. химия, 2000. Т. 26. С. 543.
77. Ивановский А.Л., Софронов А.А., Макурин Ю.Н. // Координ. химия, 2000. Т. 26. С. 730.
78. Kaxiras E., Zeger L., Antonelli A., Juan Y.M. // Phys. Rev. B, 1994. V. 49. P. 8446.
79. Еняшин А.Н., Ивановская В.В., Макурин Ю.Н., Ивановский А.Л. // ФТТ, 2004. Т. 46. С. 1522.
80. Seifert G., Enyashin A.N. // Th. Heine. Phys. Rev. B, 2005. V. 72. P. 012102.
81. Ruoff R.S., Ruoff A.I. // Nature, 1991. V. 350. P. 663.

82. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 75th ed. / Ed. D.R. Lide. Z. CRC Press, 1995.
83. Veprek S. // J. Vac. Sci. Technol. A, 1999. V. 17. P. 2401.
84. Riedel R. // Adv. Mater., 1994. V. 6. P. 549.
85. Zeger L., Kaxiras E. // Phys. Rev. Lett., 1993. V. 70. P. 2920.
86. Zeger L., Kaxiras E. // Comput. Mater. Sci., 1993. V. 1. P. 403.
87. Shevchenko V.Y., Madison A.E. // Glass Phys. Chem., 2006. V. 32. P. 118.
88. Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // ФТТ, 2007. Т. 49. С. 378.
89. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // NANO Lett., 2003. V. 3. P. 1323.
90. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Surf. Sci., 2003. V. 538. P. 204.
91. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Теор. эксперим. химия, 2006. Т. 42. С. 199.
92. Ивановская В.В., Ивановский А.Л. // Неорган. материалы, 2007. Т. 43. С. 410.
93. Sun L.T., Gong J.L., Zhu D.Y. et al. // Adv. Mater., 2004. V. 16. P. 1849.
94. Erkoç S. // Int. J. Mod. Phys. C, 2003. V. 11. P. 1247.
95. Malcioglu O.B., Erkoç S. // Int. J. Mod. Phys. C, 2003. V. 14. P. 441.
96. Shenderova O., Brenner D., Ruoff R.S. // NANO Lett., 2003. V. 3. P. 805.
97. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Philos. Magazine, 2003. V. 83. P. 2301.
98. Barnard A.S., Russo S.P., Snook I.K. // Philos. Magazine, 2003. V. 83. P. 2311.
99. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes / Eds. M.S. Dresselhaus, M.M. Dresselhaus, P. Eklund. San-Diego: Academic Press, 1996.
100. Fullerenes and Related Structures / Ed. A. Hirsch. Berlin; Heidelberg: Springer Verlag, 1999.
101. The Science and Technology of Carbon Nanotubes / Eds. K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fuku. Oxford: Elsevier, 1999.
102. Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотрубчатые формы вещества. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
103. Chih Y.K., Chen C.H., Hwang J. et al. // Diamond Relat. Mater., 2004. V. 13. P. 1614.
104. Monthieux M. // Carbon, 2002. V. 40. P. 1809.
105. Ивановский А.Л. // ЖНХ, 2003. Т. 48. С. 846.
106. Britz D.A., Khlobystov A.N. // Chem. Soc. Rev., 2006. V. 35. P. 637.
107. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H. et al. // Nature Nanotech., 2007. V. 2. P. 156.
108. Сабиров А.Р., Станкевич И.В., Чернозатонский Л.А. // Письма в ЖЭТФ, 2004. Т. 79. С. 153.
109. Liu T., Jones R.O., Zhao X., Ando Y. // Phys. Rev. B, 2003. V. 68. P. 125413.
110. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
111. Shenderova O.A., Areshkin D., Brenner D.W. // Molecular Simul., 2003. V. 29. P. 259.
112. Terranova M.L., Orlanducci S., Fiori A. et al. // Chem. Mater., 2005. V. 17. P. 3214.
113. Suzuki T., Yagi M., Shibuki K., Hasemi M. // Appl. Phys. Lett., 1994. V. 65. P. 540.
114. Sun L.T., Gong J.L., Zhu Z.Y. et al. // Appl. Phys. Lett., 2004. V. 84. P. 2901.
115. Ruffieux P., Groening O., Biemann M. et al. // Phys. Rev. B, 2002. V. 66. P. 245416.
116. Barnard A.S., Terranova M.L., Rossi M. // Chem. Mater., 2005. V. 17. P. 527.
117. McIntosh G.C., Yoon M., Berber S., Tománek D. // Phys. Rev. B, 2004. V. 70. P. 045401.