

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173>



Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок

С. В. Борознин¹✉

¹ Волгоградский государственный университет
пр. Университетский 100, г. Волгоград 400062, Российская Федерация

✉ e-mail: boroznin@volsu.ru

Резюме

Цель – исследование возможности контроля различных эффектов, включая металлизацию, углеродных нанотрубок с помощью примесных атомов бора. Рассматриваются существующие способы проведения реакций замещения в нанотрубках части атомов углерода на бор.

Методы. Для проведения анализа современного состояния исследований по тематике проведены сравнения международных и отечественных исследований в области проведения модифицирования и металлизации углеродных нанотрубок. С целью уточнения механизмов металлизации и определения зависимости данного процесса от концентрации примесных атомов бора были использованы результаты модельных экспериментов, проведенных с применением теории функционала плотности.

Результаты. В результате проведенных исследований установлено, что модифицирование углеродных нанотрубок атомарным бором является одним из наиболее эффективных способов управления физико-химическими свойствами изучаемых нанобъектов. Также было установлено, что внедрение примесных атомов бора приводит к локализации адсорбционных центров вблизи них. В ходе модельного эксперимента также было установлено, что в системе происходит перераспределение электронной плотности от атомов металлов к поверхности нанотрубки.

Заключение. Совокупность описанных явлений позволяет сделать вывод о том, что с помощью примесных атомов бора возможно не только контролировать процесс металлизации углеродных нанотрубок, но и те электронные свойства, которые будут важны для дальнейшего их использования в качестве узлов приборов наноэлектронных устройств.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; теория функционала плотности; полупроводниковые свойства; борирование; квантово-химические расчеты; металлизация наноструктур.

Конфликт интересов: Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Борознин С. В. Исследование роли примесных атомов бора в металлизации углеродных нанотрубок // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 159–173. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173>

Поступила в редакцию 22.01.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

© Борознин С. В., 2022

Investigation of the Role of Impurity Boron Atoms in the Metallization of Carbon Nanotubes

Sergey V. Boroznin¹✉

¹ Volgograd State University,
100 Universitetskii Prospect, Volgograd 400062, Russian Federation

✉ e-mail: boroznin@volsu.ru

Abstract

Purpose – is devoted to the study of the possibility of controlling various effects, including metallization, of carbon nanotubes using impurity boron atoms. The existing methods of carrying out substitution reactions in nanotubes of a part of carbon atoms for boron are considered.

Methods. To analyze the current state of research on the subject, international and domestic studies in the field of modification and metallization of carbon nanotubes were compared. In order to clarify the mechanisms of metallization and determine the dependence of this process on the concentration of impurity boron atoms, the results of model experiments conducted using the density functional theory (DFT) were used.

Results. As a result of the conducted research, it was found that the modification of carbon nanotubes with atomic boron is one of the most effective ways to control the physico-chemical properties of the studied nanoobjects. It was also found that the introduction of impurity boron atoms leads to the localization of adsorption centers near them. During the model experiment, it was also found that the electron density is redistributed in the system from metal atoms to the surface of the nanotube.

Conclusion. The totality of the described phenomena allows us to conclude that with the help of impurity boron atoms, it is possible not only to control the metallization process of carbon nanotubes, but also those electronic properties that will be important for their further use as nodes of nanoelectronic devices.

Keywords: carbon nanotubes; density functional theory; semiconductor properties; boration; quantum chemical calculations; metallization of nanostructures.

Conflict of interest: The author declares the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Boroznin S. V. Investigation of the Role of Impurity Boron Atoms in the Metallization of Carbon Nanotubes. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2022; 12(1): 159–173. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-159-173>

Received 22.01.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

С момента своего открытия в 1991 г. углеродные нанотрубки являются одним из наиболее популярных объектов исследования в нанотехнологической

сфере. Это связано с их уникальными физико-химическими свойствами, такими как механическая и термостойкость, высокая удельная поверхность, электрические свойства и возможность

их функционализации [1]. Данные свойства порождают возможность применения их в различных областях науки, техники и технологии, включая нанoeлектронику, сенсорные приборы, газовые хранилища. Но создание углеродных нанотрубок с заданными физико-химическими свойствами по-прежнему остается одной из наиболее сложных задач.

В связи с этим наиболее вероятным способом получения контролируемых нанообъектов является их функционализация. Одним из основных элементов, применяемых для функционализации углеродных нанотрубок, является бор [2]. Этому способствует несколько естественных причин:

1) атомы бора имеют близкие к атому углерода значения атомных радиусов;

2) благодаря небольшой разности в свойствах материалов можно реализовывать в углеродной нанотрубке с примесными замещающими атомами бора проводимость различных типов (p или n) по аналогии с другими полупроводящими материалами, что делает данный новый вид наноструктур, которые можно назвать бороуглеродными нанотрубками, эффективным для использования в ряде нанoeлектронных приборов.

При этом стоит отметить, что внедрение атомов бора предпочтительнее допирования другим ближайшим соседом – азотом, поскольку не вызывает изменений в структуре нанотрубки, как это происходит в случае с атомом N в силу его размеров и электронного строения.

В ряде работ приводится описание технологии получения бороуглеродных нанотрубок и даже интеркалирования их в полимерную матрицу [3–5]. Полученные результаты позволяют предсказать применение бороуглеродных нанотрубок в различных отраслях, таких как высокоэффективные сенсоры [6], катализаторы [7]. Ожидается, что введение примесных атомов бора напрямую скажется на зависимости проводимости от температуры для углеродных нанотрубок [8].

Однако в настоящее время не представлены исследования, связанные с изучением и систематизацией знаний о влиянии примесных атомов бора на электронное строение и физико-химические свойства углеродных нанотрубок. Определение роли концентрации и расположения замещающих атомов бора в углеродной нанотрубке крайне важна и актуальна при исследовании процессов металлизации, т. к. это является базисом для создания нового класса нанoeлектронных приборов – устройств с заданными параметрами нанометрового диапазона на основании исследованных и успешно синтезированных нанообъектов.

Материалы и методы

В ряде работ указывается на то, что модификация углеродных нанотрубок различными атомами, например бором, азотом или литием [9–11], приводит к существенному изменению их свойств [12–14]. С помощью реакций замещения возможно точно управлять физико-химическими свойствами материала, что

существенно влияет на возможные области его применения [9–14]. Углерод имеет четыре валентных электрона, а бор имеет три; поэтому атом бора будет стремиться к извлечению электронов из соседних атомов углерода. Это приводит к снижению реакционной способности атомов углерода с электроотрицательными атомами кислорода и, таким образом, к уменьшению окисления наноструктур [15]. Введение замещающих атомов бора в УНТ приводит к изменению числа носителей заряда, что в конечном счете повлияет на электронно-энергетические свойства [16].

Бор может быть введен в УНТ различными путями, такими как отжиг углеродных нанотрубок с порошкообразным бором в графитовом тигле при высоких температурах [17–20]. Способ химического осаждения из паровой фазы (CVD) также применялся для введения бора в УНТ с использованием диборана в качестве исходного материала [10]. Учитывая тот факт, что высокотемпературный отжиг вызывает дефекты в УНТ и диборан является очень токсичным газом, авторами была использована не требующая особых правил применения борная кислота в качестве источника бора. Также в работе приводятся данные о зависимости модификации УНТ от количества борной кислоты. Было установлено, что даже небольшая концентрация борных атомов оказывает влияние на морфологию и физико-химические свойства углеродных нанотрубок.

Стандартная технология для метода CVD описана во многих работах, например [21; 22]. Фактически, она состоит из самого реактора и испарительной ячейки, которая, в свою очередь, представляет собой резервуар с жидкостью, испаряющейся под воздействием нагревательного элемента. Цилиндрическая муфельная печь имела диаметр 25,4 мм и длину 220 мм. Внутри этого муфеля находилась кварцевая трубка внутреннего диаметра 14 мм. Испаритель состоит из двух концентрических трубок с соплом диаметром 0,5 мм. Внутренняя трубка испарителя переносит раствор из резервуара в сопло. Конец сопла фиксировали внутри кварцевой трубки печи (реактора). Аргон (чистота 99,99%) использовался в качестве газа-носителя, проходившего через внешнюю трубу распылителя. Он также оказывал давление на раствор для регулирования потока жидкости, направленного через сопло.

На рисунке 1 изображены СЭМ-изображения нанотрубок В0НТ, В5НТ, В10НТ и В15НТ. Во всех случаях было выявлено образование углеродных нанотрубок. При малой концентрации борной кислоты (В5НТ) нанотрубки не выглядят сильно упорядоченными (рис. 1, б). На рисунке 1, в представлена концентрация 10% и массив становится более упорядоченным. В образце В15НТ (рис. 1, г) обнаружено, что они хорошо упорядочены. Установлено, что во всех образцах длина УНТ разделена на две части (показаны черными стрелками на рис. 1), тогда как

для чистого образца (В0НТ) длина является в целом однородной. Для более низкой концентрации (В5НТ) верхняя поверхность пучков показывает форму Y-образного соединения (рис. 2, а), по мере увеличения концентрации (В10НТ и В15НТ) УНТ в верхней части представ-

ляют собой агломерированную структуру, подобную цветной капусте (рис. 2, б, в). Длина пучков УНТ для случаев В0НТ, В5НТ, В10НТ и В15НТ на основании оценки СЭМ-изображений составляет 25, 100, 120 и 125 мкм соответственно.

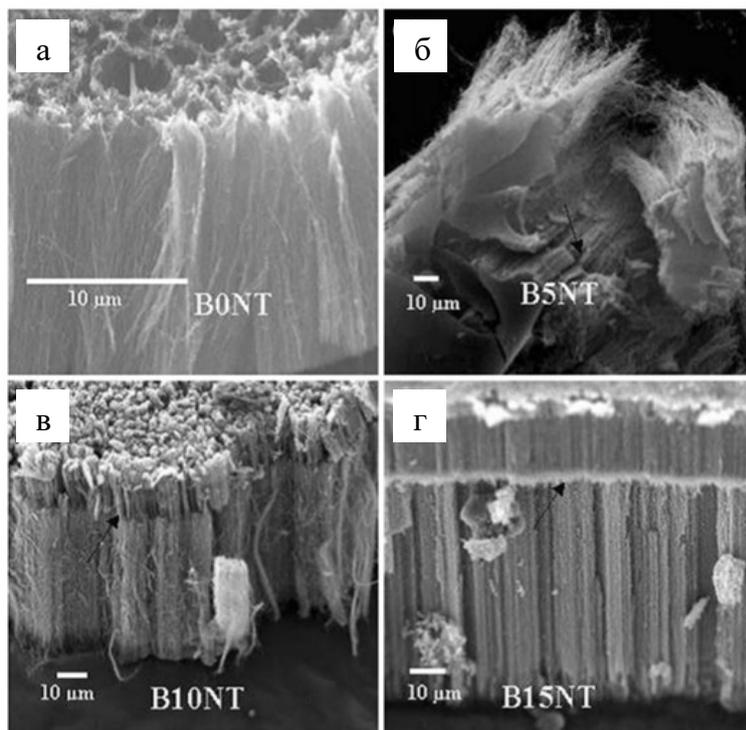


Рис. 1. СЭМ-изображения чистых углеродных и бороуглеродных нанотрубок: а – с содержанием бора 0%; б – с содержанием бора 5%; в – с содержанием бора 10%; г – с содержанием бора 15%

Fig. 1. SEM images of pure carbon and borocarbon nanotubes: а – with a boron content of 0%; б – with a boron content of 5%; в – with a boron content of 10%; г) with a boron content of 15%

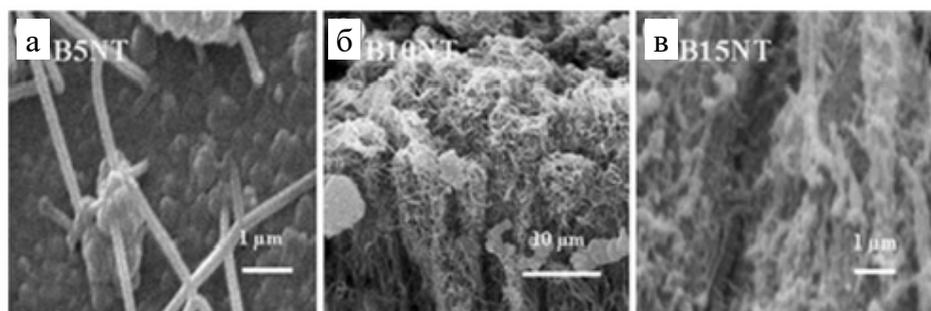


Рис. 2. СЭМ-изображения вершин нанотрубок с различными концентрациями атомов бора

Fig. 2. SEM images of nanotube tops with different concentrations of boron atoms

Изображения ПЭМ для В0НТ, В5НТ, В10НТ и В15НТ образцов показаны на рисунке 3. Из этих изображений видно, что по мере увеличения количества бора в исходном растворе упорядоченная структура УНТ уменьшается, и в образцы включается все больше дефектов. На основе ПЭМ-изображений установлено, что диаметр чистых и бороуглеродных образцов УНТ находится в диапазоне 40...60 нм и 10...40 нм соответственно. Это указывает на то, что УНТ с замещенными атомами бора имеют меньший диаметр, чем чистые.

В отличие от предыдущих исследований [23] в работе было обнаружено,

используя методы СЭМ и ПЭМ, что упорядоченность структуры УНТ ухудшается с увеличением концентрации бора. Из этих исследований следует, что при более низкой концентрации атомы бора предпочтительно остаются на вершине растущих нанотрубок, причем тело трубки, как установлено, имеет чистый углерод, как сообщается также другими группами [10]. При более высокой концентрации атомы бора распространяются вдоль оси УНТ с возрастанием их количества на вершине. Учитывая этот факт, становится возможным объяснить структурные модификации в образцах В5НТ, В10НТ и В15НТ как связанные с включением бора.

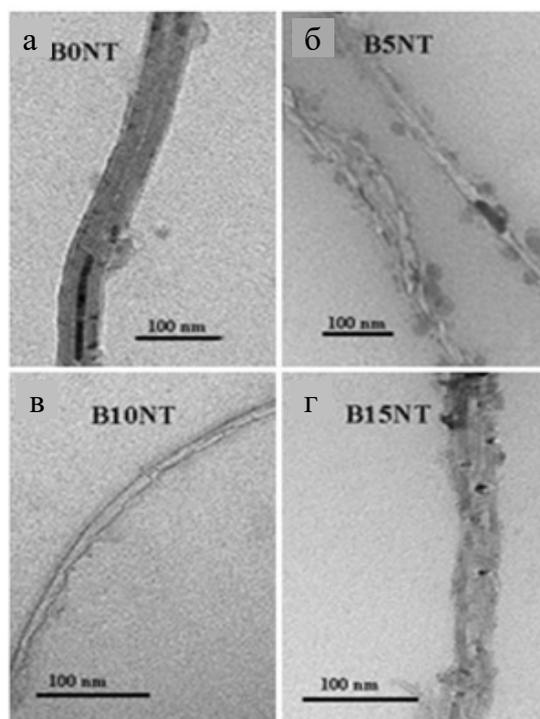


Рис. 3. ПЭМ-изображения чистых углеродных и бороуглеродных нанотрубок:
а – с содержанием бора 0%; б – с содержанием бора 5%;
в – с содержанием бора 10%; г – с содержанием бора 15%

Fig. 3. TEM images of pure carbon and borocarbon nanotubes:
а – with a boron content of 0%; б – with a boron content of 5%;
в – with a boron content of 10%; г – with a boron content of 15%

Предполагается, что при низкой концентрации бора, т. е. при 5% (B5NT), изменения наблюдаются только на вершине УНТ (см. рис. 1, б, 2, а). С увеличением количества бора, введенного в образцы (B10NT и B15NT), появляется все больше дефектов вдоль оси нанотрубок и упорядоченность структуры уменьшается (см. рис. 2, б, в, 3 в, г). Также предполагается, что частичное замещение углерода бором в структуре нанотрубок уменьшает локальную гексагональную симметрию, приводящую к дефектам в нанотрубках [24].

На рисунке 4 показано сопоставление Брэгговского пика (002) для чистой углеродной структуры и содержащей

борные атомы замещения, полученные с помощью методов рентгеновской дифрактометрии. Такая углеродная природа образцов обусловлена главным образом распадом исходного углерода при высокой температуре. Из результатов следует, что пик Брэгга смещается на меньший угол рассеяния (большой интервал между плоскостями), и полная ширина на половине максимума увеличивается по мере того, как введение бора в УНТ увеличивается [25]. Увеличение значения d (расстояние между решетками) для образцов B5NT, B10NT и B15NT по сравнению с образцом B0NT можно объяснить замещением бора углеродом.

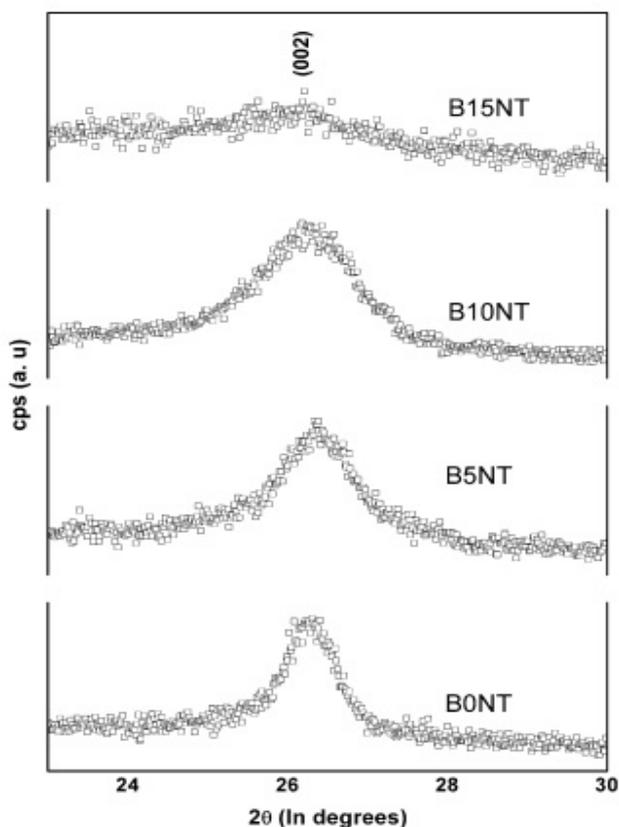


Рис. 4. Результаты дифракционного рентгеновского анализа

Fig. 4. Results of X-ray diffraction analysis

В результате изучения структурных модификаций бороуглеродных нанотрубок рентгеновские спектры рассеивания использовали для подтверждения присутствия бора. Было обнаружено [26], что при увеличении концентрации бора от 0% до 15% в растворе прекурсора улучшается выравнивание УНТ и ухудшается структура образцов. При концентрации 5% дефекты затрагивают только вершины нанотрубок. При увеличении концентрации происходит проникновение дефектов вдоль всей плоскости нанотрубок.

Модельный эксперимент по взаимодействию атомов лития, натрия и калия с внешней поверхностью углеродных нанотрубок, в которых каждый второй атом углерода был замещен атомом бора (так называемые BC_x нанотрубки) был рассмотрен в рамках модели молекулярного кластера, границы которого замыкались псевдоатомами водорода для компенсации ненасыщенных связей [27]. Для выполнения квантово-химиче-

ских вычислений был использован метод теории функционала плотности. Фрагмент исследуемой углеродной боро-содержащей ВС нанотрубки типа (6, 6) с адсорбирующимся на поверхности атомом лития приведен на рисунке 5.

В качестве центров адсорбции выступали поверхностные атомы нанотрубки, расположенные для корректности модели и отсутствия влияния краевых эффектов в центре кластера. При расчетах использовался метод координаты реакции. Для этого атом металла приближался с шагом $0,1 \text{ \AA}$ к адсорбционному центру вдоль перпендикуляра, проходящего через выбранный атом поверхности к продольной оси нанотрубулена. Все геометрические параметры в процессе расчетов оптимизировались. В результате проведенных расчетов были получены такие физико-химические характеристики процесса, как энергия и расстояние адсорбции, а также данные об изменении ширины запрещенной щели нанотрубки при взаимодействии с металлом.

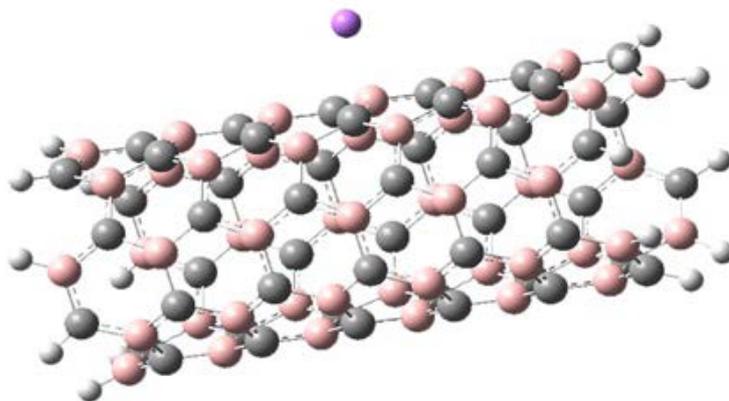


Рис. 5. ВС нанотрубка с атомом лития

Fig. 5. BC nanotube with lithium atom

Были рассмотрены три концентрации атомов бора и углерода в нанотрубках: 15%, 25% и 50% (BC_5 , BC_3 , BC нанотрубки соответственно). С помощью профилей поверхности потенциальной энергии для BC_3 нанотрубок [28] были определены значения энергии взаимодействия и

расстояния, на котором наиболее вероятно стабильное присоединение атома металлов, а с помощью одноэлектронных спектров, аналогичных показанному на рисунке 6 для BC_5 нанотрубок [29], были сделаны выводы о полупроводниковых свойствах исследуемого материала.

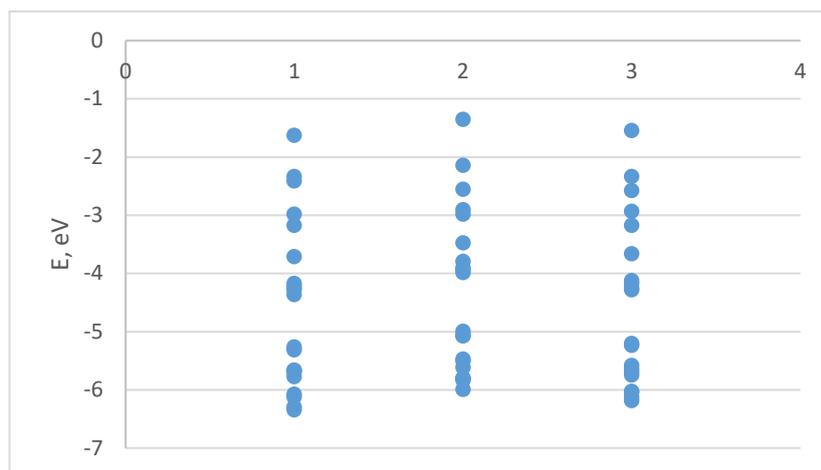


Рис. 6. Одноэлектронные спектры BC_5 -нанотрубки (6,6): 1 – с атомом лития; 2 – с атомом калия; 3 – с атомом натрия

Fig 6. Single-electron spectra of BC_5 nanotubes (6,6): 1 – with a lithium atom; 2 – with a potassium atom; 3 – with a sodium atom

Результаты и их обсуждение

В данных наноструктурах может быть реализован механизм проводимости различных типов (p или n) по аналогии с другими полупроводящими материалами. Однако стоит отметить, что получение однослойных УНТ с высоким процентом замещенных атомов довольно проблематично с точки зрения практической реализации. В целом, основное достоинство в использовании наноэлектронных устройств на основе бороуглеродных нанотрубок – возможность управлять электронными состояниями в валентной зоне и зоне проводимости, что позволяет говорить об эффективном

управлении проводящими и сенсорными свойствами исследуемого материала [2].

При анализе внешней сорбции атомов металлов на поверхность углеродных нанотрубок с примесными атомами бора было установлено возможное образование стабильных комплексов во всех рассмотренных вариантах. В результате было установлено, что на поверхность BC_5 нанотрубок наиболее эффективно адсорбируется атом лития при приближении к атому бора, на поверхность BC_3 нанотрубок типа А – литий при приближении к атому бора, для BC_3 нанотрубок типа Б – калий при приближении к атому бора. В случае BC нанотрубок также

лучше всех адсорбируется атом калия, при этом локализация над поверхностью нанотрубки не имела большого значения с энергетической точки зрения. Дальнейший анализ электронно-энергетического строения полученных адсорбционных комплексов позволил установить, что наибольшее сужение запрещенной щели происходит для случая BC_3 нанотрубок обоих типов благодаря вкладам, которые дают $2p$ -атомные орбитали атомов металлов в валентную зону, поднимая ее потолок за счет появления примесных уровней, и в зону проводимости, понижая ее дно. При этом во всех рассмотренных процессах имел место перенос электронной плотности от атомов металлов к ато-

мам поверхности нанотрубки, что говорит о появлении на ее поверхности дополнительных носителей зарядов.

Вывод

Таким образом, можно сделать вывод о том, что введение в углеродные нанотрубки примесных атомов бора для управления сорбционной способностью в отношении атомов металлов имеет положительное значение, поскольку приводит к изменению электронно-энергетических свойств нанокompозита и позволяет точно локализовать участки присоединения атомов металлов, что может быть крайне важно при проектировании и создании наноэлектронных устройств.

Список литературы

1. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application // *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 268. P. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
2. Boron doped carbon nanotubes: synthesis, characterization and emerging applications: a review / S. V. Sawant, A. W. Patwardhan, J. B. Joshi, K. Dasgupta // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 427. P. 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>
3. Keru G., Ndungu P. G., Nyamori V. O. Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes // *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 153. P. 323–332. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.01.020>
4. Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high-performance lithium-sulfur batteries / C. Xu, H. Zhou, C. Fu, Y. Huang, L. Chen, L. Yang, Y. Kuang // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 232. 156–163. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.02.140>
5. Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser / Y.-M. Ha, Y.-O. Kim, Y.-N. Kim, J. Kim, J.-S. Lee, J. W. Cho, M. Endo, H. Muramatsu, Y. A. Kim, Y. C. Jung // *Compos. Part B Eng.* 2019. Vol. 175. P. 107065. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107065>

6. Boron-doped multi-walled carbon nanotubes as sensing material for analysis of dopamine and epinephrine in presence of uric acid / N. G. Tsierkezos, U. Ritter, Y. N. Thaha, A. Knauer, D. Fernandes, A. Kelarakis, E. K. McCarthy // *Chem. Phys. Lett.* 2018. Vol. 710. P. 157–167. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2018.09.007>

7. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction / Y. Xiaomin, H. Peng, W. Zengxi, H. Linsong, G. Zhengxiang, P. Sijia, M. Jianmin, Z. Gengfeng // *Joule*. 2018. Vol. 2, No. 8. P. 1610–1622. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.06.007>

8. Rezanian H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2015. Vol. 29. P. 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>

9. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition / A. Sharma, A. Patwardhan, K. Dasgupta, J. B. Joshi // *Chem. Eng. Sci.* 2019. Vol. 207. P. 1341–1352. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2019.06.030>

10. Boron-doping effects in carbon nanotubes / W. K. Hsu, S. Firth, P. Redlich, M. Terrones, H. Terrones, Y. Q. Zhu, N. Grobert, A. Schilder, R. J. H. Clark, H. W. Krotoa, D. R. M. Waltona // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. P. 1425–1429. <https://doi.org/10.1039/B000720J>

11. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation / M. Baibarac, M. L. Cantu, J. O. Sole, N. C. Pastor, P. G. Romero // *Small*. 2006. Vol. 2. P. 1075–1082. <https://doi.org/10.1002/sml.200600148>

12. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications / H. Muramatsu, C.-S. Kang, K. Fujisawa, J. H. Kim, C.-M. Yang, S. Kim, J. H. Hong, Y. A. Kim, T. Hayashi // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. Vol. 3, No. 4. P. 3347–3354. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00075>

13. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes / K. Fujisawa, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, J. H. Kim, Y. A. Kim // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10, No. 26. P. 12723–12733. <https://doi.org/10.1039/c8nr02323a>

14. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties / W.-H. Chiang, G.-L. Chen, C.-Y. Hsieh, S.-C. Lo // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 97579–97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>

15. Wang Q., Chen L. Q., Annett J. F. Stability and charge transfer of C₃B ordered structures // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54. P. R2271. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.54.R2271>

16. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes / R. B. Sharma, D. J. Late, D. S. Joag, A. Govindaraj, C. N. R. Rao // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 428. P. 102–108. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2006.06.089>

17. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction / W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato // *Journal of Applied Physics*. 1999. Vol. 299. P. 366–368. <https://doi.org/10.1063/1.3056380>
18. Efficient production of B-substituted single-wall carbon nanotubes / E. Borowiak-Palen, T. Pichler, G. G. Fuentes, A. Gra, R. J. Kalenczuk, M. Knupfer, J. Fink // *Chem. Phys. Lett.* 2003. Vol. 378. P. 516–520. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01324-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01324-1)
19. New synthesis and physical property of low resistivity boron-doped multi-walled carbon nanotubes / S. Ishii, T. Watanabe, S. Ueda, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano // *Physica C*. 2008. Vol. 468. P. 1210–1213. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.034>
20. Synthesis, analysis, and electrical property measurements of compound nanotubes in the B-C-N ceramic system / D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato // *Diam. Relat. Mater.* 2001. Vol. 10. P. 63–67. <https://doi.org/10.1557/MRS2004.15>
21. Handuja S., Srivastava P., Van Car V. D. Synthesis of iron nanometallic glasses and their application in cancer therapy by a localized fenton reaction // *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Nano Metal. Chem.* 2007. Vol. 37. P. 485–450. <https://doi.org/10.1002/anie.201510031>
22. Запороцкова И. В. Углеродные и неуглеродные наноматериалы и композитные структуры на их основе: строение и электронные свойства. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2009. 490 с.
23. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes / P. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Riihle // *Chem. Phys. Lett.* 1996. Vol. 260. P. 465–470. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00817-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00817-2)
24. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes / D. L. Carroll, P. Redlich, X. Blase, J. C. Charlier, S. Curran, P. M. Ajayan, S. Roth, M. Rühle // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 2332–2335. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.81.2332>
25. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes // *Carbon*. 2007. Vol. 45. P. 1628–1635. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.04.011>
26. Handuja S., Srivastava P., Vankar V. D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation // *Nanoscale Research Letters*. 2009. Vol. 4, No. 8. P. 789–793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>
27. Study of interaction of BC_n-type borocarbon nanotubes with alkali metal atoms / S. V. Boroznin, I. V. Zaporotskova, N. P. Boroznina, Z. A. Zhitnikov // *AIP Conference Proceedings*. 2020. Vol. 2313. P. 030001. <https://doi.org/10.1063/5.0033073>
28. О взаимодействии бороуглеродных нанотрубок с металлами / С. В. Борознин, Н. П. Поликарпова, П. А. Запороцков, И. В. Запороцкова // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2015. Т. 18, № 2. С. 20–24.

29. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Streltsova D. V. Investigation of BC5 nanotube interaction with alkaline metal atoms // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2174. P. 020011. <https://doi.org/10.1063/1.5134162>

References

1. Rathinavel S., Priyadarshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, vol. 268, p. 115095. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>
2. 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, vol. 427, p. 131616. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131616>
3. Keru G., Ndungu P. G., Nyamori V. O., Effect of boron concentration on physicochemical properties of boron-doped carbon nanotubes. *Mater. Chem. Phys.*, 2015, vol. 153, pp. 323–332. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2015.01.020>
4. Xu C., Zhou H., Fu C., Huang Y., Chen L., Yang L., Kuang Y., Hydrothermal synthesis of boron-doped unzipped carbon nanotubes/sulfur composite for high-performance lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 232, pp. 156–163. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.02.140>
5. Ha Y.-M., Kim Y.-O., Kim Y.-N., Kim J., Lee J.-S., Cho J.W., Endo M., Muramatsu H., Kim Y.A., Jung Y.C., Rapidly self-heating shape memory polyurethane nanocomposite with boron-doped single-walled carbon nanotubes using near-infrared laser. *Compos. Part B Eng.*, 2019, vol. 175, p. 107065. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2019.107065>
6. Tsierkezos N. G., Ritter U., Thaha Y. N., Knauer A., Fernandes D., Kellarakis A., McCarthy E. K. Boron-doped multi-walled carbon nanotubes as sensing material for analysis of dopamine and epinephrine in presence of uric acid. *Chem. Phys. Lett.*, 2018, vol. 710, pp. 157–167. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2018.09.007>
7. Xiaomin Y., Peng H., Zengxi W., Linsong H., Zhengxiang G., Sijia P., Jianmin M., Gengfeng Z. Boron-doped graphene for electrocatalytic N₂ reduction. *Joule*, 2018, vol. 2, no. 8, pp. 1610–1622. <https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.06.007>
8. Rezanian H. The effect of boron doping on the thermal conductivity of zigzag carbon nanotubes. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2015, vol. 29, p. 1550025. <https://doi.org/10.1142/S0217979215500253>
9. Sharma A., Patwardhan A., Dasgupta K., Joshi J. B. Kinetic study of boron doped carbon nanotubes synthesized using chemical vapour deposition. *Chem. Eng. Sci.*, 2019, vol. 207, pp. 1341–1352. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2019.06.030>
10. Hsu W. K., Firth S., Redlich P., Terrones M., Terrones H., Zhu Y. Q., Grobert N., Schilder A., Clark R. J. H., Kroto H. W., Walton D. R. M. Boron-doping effects in carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 2000, no. 10, pp. 1425–1429. <https://doi.org/10.1039/B000720J>

11. Baibarac M., Cantu M. L., Sole J. O., Pastor N. C., Romero P. G. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Small*, 2006, vol. 2, pp. 1075–1082. <https://doi.org/10.1002/sml.200600148>
12. Muramatsu H., Kang C.-S., Fujisawa K., Kim J. H., Yang C.-M., Kim S., Hong J. H., Kim Y. A., Hayashi T. Outer tube-selectively boron-doped double-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, vol. 3, no. 4, pp. 3347–3354. <https://doi.org/10.1021/acsnm.0c00075>
13. Fujisawa K., Hayashi T., Endo M., Terrones M., Kim J. H., Kim Y. A. Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 26, pp. 12723–12733. <https://doi.org/10.1039/c8nr02323a>
14. Chiang W.-H., Chen G.-L., Hsieh C.-Y., Lo S.-C. Controllable boron doping of carbon nanotubes with tunable dopant functionalities: an effective strategy toward carbon materials with enhanced electrical properties. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 97579–97588. <https://doi.org/10.1039/C5RA20664B>
15. Wang Q., Chen L. Q., Annett J. F. Stability and charge transfer of C3B ordered structures. *Phys. Rev. B*, 1996, vol. 54, p. R2271. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.54.R2271>
16. Sharma R. B., Late D. J., Joag D. S., Govindaraj A., Rao C. N. R. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 2006, vol. 428, pp. 102–108. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2006.06.089>
17. Han W., Bando Y., Kurashima K., Sato T. Adsorption of hydrogen on boron-doped graphene: A first-principles prediction. *Journal of Applied Physics*, 1999, vol. 299, pp. 366–368. <https://doi.org/10.1063/1.3056380>
18. Borowiak-Palen E., Pichler T., Fuentes G. G., Gra A., Kalenczuk R. J., Knupfer M., Fink J. Efficient production of B-substituted single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, vol. 378, pp. 516–520. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01324-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01324-1)
19. Ishii S., Watanabe T., Ueda S., Tsuda S., Yamaguchi T., Takano Y. New synthesis and physical property of low resistivity boron-doped multi-walled carbon nanotubes. *Physica C*, 2008, vol. 468, pp. 1210–1213. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.034>
20. Golberg D., Bando Y., Kurashima K., Sato T. Synthesis, Analysis, and electrical property measurements of compound nanotubes in the B-C-N ceramic system. *Diam. Relat. Mater.*, 2001, vol. 10, pp. 63–67. <https://doi.org/10.1557/MRS2004.15>
21. Handuja S., Srivastava P., Van Car V. D. Synthesis of iron nanometallic glasses and their application in cancer therapy by a localized fenton reaction. *Synth. React. Inorg. Metal. Org. Nano Metal. Chem.*, 2007, vol. 37, pp. 485–450. <https://doi.org/10.1002/anie.201510031>
22. Zaporotskova I. V. Uglerodnye i neuglerodnye nanomaterialy i kompozitnye struktury na ikh osnove: stroenie i elektronnye svoistva [Carbon and non-carbon nanomaterials and composite structures based on them: structure and electronic properties]. Volgograd, Volgograd St. Univ. Publ., 2009. 490 p.

23. Redlich P., Loeffler J., Ajayan P.M., Bill J., Aldinger F., Riihle M. B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, vol. 260, pp. 465–470. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00817-2](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00817-2)

24. Carroll D. L., Redlich P., Blase X., Charlier J. C., Curran S., Ajayan P. M., Roth S., Rühle M. Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, vol. 81, pp. 2332–2335. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.81.2332>

25. Sankaran M., Viswanathan B. Hydrogen storage in boron substituted carbon nanotubes. *Carbon*, 2007, vol. 45, pp. 1628–1635. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.04.011>

26. Handuja S., Srivastava P., Vankar V. D. Structural modification in carbon nanotubes by boron incorporation. *Nanoscale Research Letters*, 2009, vol. 4, no. 8, pp. 789–793. <https://doi.org/10.1007/s11671-009-9315-9>

27. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Boroznina N. P., Zhitnikov Z. A. Study of interaction of BC_n-type borocarbon nanotubes with alkali metal atoms. *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2313, p. 030001. <https://doi.org/10.1063/5.0033073>

28. Boroznin S. V., Polikarpova N. P., Zaporotskov P. A., Zaporotskova I. V. О взаимодействии боруглеродных нанотрубок с металлами [On the interaction and modification of borocarbon nanotubes with metals]. *Fizika volnovykh protsessov i radiotekhnicheskie sistemy = Physics of wave processes and radio engineering systems*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 20–24. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24054839>

29. Boroznin S. V., Zaporotskova I. V., Streltsova D. V. Investigation of BC₅ nanotube interaction with alkaline metal atoms. *AIP Conference Proceedings*, 2019, vol. 2174, pp. 020011. <https://doi.org/10.1063/1.5134162>

Информация об авторах / Information about the Authors

Борознин Сергей Владимирович, кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой судебной экспертизы и физического материаловедения, Институт приоритетных технологий, Волгоградский государственный университет, г. Волгоград, Российская Федерация
ORCID: 0000-0003-0110-2271,
Researcher ID: F-1124-2014

Sergey V. Boroznin, Cand. of Sci. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Head of the Department of Forensic Examination and Physical Materials Science, Institute of Priority Technologies, Volgograd State University, Volgograd, Russian Federation,
ORCID: 0000-0003-0110-2271,
Researcher ID: F-1124-2014