

ВЕРБИЦКИЙ НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ

**ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

Специальность

02.00.21 – Химия твердого тела

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2015

Работа выполнена на кафедре наноматериалов Факультета наук о материалах федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

**Научные руководители:**

кандидат химических наук, доцент  
**Елисеев Андрей Анатольевич**  
доктор химических наук, профессор,  
член-корреспондент РАН  
**Лукашин Алексей Викторович**

**Официальные оппоненты:**

**Приходченко Петр Валерьевич**  
доктор химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
Заведующий лабораторией пероксидных  
соединений и материалов на их основе

**Тонких Александр Александрович**  
кандидат физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Научный сотрудник лаборатории спектроскопии  
наноматериалов

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова Российской академии наук

Защита состоится «25» декабря 2015 года в 13:00 на заседании Диссертационного Совета Д501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах, ауд. 235

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета  
МГУ имени М.В. Ломоносова

Автореферат разослан «20» ноября 2015 года

Ученый секретарь  
Диссертационного совета Д.501.002.05,  
кандидат химических наук

Еремина Елена Алимовна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

В течение последних десятилетий исследование функциональных свойств наноматериалов и наноструктур стало неотъемлемой частью научных и технологических изысканий по всему миру. С химической точки зрения новые функциональные свойства наноматериалов могут возникать в результате значительного вклада оборванных связей, низких координационных чисел и наличия поверхностных состояний. Эти аспекты широко известны в физике поверхности и проявляют себя в виде реконструкций в двумерных пленках.

Уменьшение размерности и переход от объемных соединений к 2D пленкам и 1D кристаллам с характеристическими размерами порядка единиц нанометров приводит к существенному увеличению доли некоординированных атомов. Это, в свою очередь, определяет существенную модификацию функциональных характеристик или возникновение новых свойств, обусловленных, прежде всего, структурой наноматериала. Низкоразмерные наноструктуры могут быть синтезированы с использованием различных матриц, таких как цеолиты, мезопористые фазы или одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ). Среди прочих, ОСНТ являются атомно гладкими и химически инертными темплатами для создания квази-свободных неорганических 1D кристаллов с диаметром, сопоставимым с размером элементарной ячейки. Использование ОСНТ разного диаметра в качестве таких темплатов позволяет синтезировать широкий спектр одномерных нанокристаллов.

В последнее время активно исследовались структура и электронные свойства этих уникальных композитов. В результате было установлено, что атомная структура 1D кристаллов отличается от структуры соответствующих объемных фаз того же химического состава. Однако, даже если структура такого кристалла соответствует объемной фазе, их свойства во многих случаях значительно различаются. Это может проявляться, например, в возникновении энергетической щели в зонной структуре одномерного кристалла SnS или ее отсутствии в случаях SnTe или S.

Формирование кристаллов во внутренних каналах нанотрубок оказывает влияние на свойства самих ОСНТ. Контакт между 1D кристаллом и ОСНТ, обладающими различными химическими потенциалами, приводит к переносу заряда в результате выравнивания уровня Ферми всей системы. Так, например, формирование кристалла акцептора электронов в канале ОСНТ приводит к понижению уровня Ферми ниже дна зоны проводимости или даже ниже первой и второй сингулярностей ван Хофа, что значительно изменяет электронную проводимость ОСНТ. Аналогично, внедрение донора электронов увеличивает электронную плотность на стенках нанотрубки. Такое электростатическое/поляризационное взаимодействие может приводить к возникновению наведенного потенциала на стенках порядка 1 эВ.

Возможность контролируемого изменения электронной структуры нанотрубок путем внедрения различных соединений позволяет создавать самые миниатюрные из известных электронных устройств на основе единичных ОСНТ. В совокупности с возможностью направленной локальной деинтеркаляции кристалла из внутреннего канала ОСНТ это во многом определяет актуальность и практическую составляющую данных исследований.

В то же время согласно многим исследованиям, взаимодействие нанотрубки с внедряемым веществом не ограничивается выравниванием энергии Ферми. Однако природа и механизмы настоящего взаимодействия до сих пор однозначно не установлены, а контролируемое изменение электронной структуры ОСНТ оказывается

невозможным ввиду отсутствия количественной информации о связи атомной и электронной структуры допантов и композитов, формируемых на основе ОСНТ. Следует отметить, что поскольку структура одномерных кристаллов, формируемых в канале ОСНТ, во многом определяется их диаметром, следует ожидать также влияния этого параметра на электронные свойства композитов. В качестве предельного случая ОСНТ с бесконечным радиусом кривизны также целесообразно рассматривать взаимодействие аналогичных допантов с однослойным графеном.

В связи с этим в рамках работы предпринята попытка установить фундаментальные зависимости структуры и свойств нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур от химической природы и структуры модификаторов.

### **Цели и задачи работы**

Целью данной работы является разработка способов направленного изменения электронных свойств низкоразмерных углеродных наноструктур (графен, ОСНТ) путем поверхностной модификации.

Для достижения цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур (графен, ОСНТ) путем контактной модификации поверхности.
2. Исследование электронной структуры композитов в зависимости от
  - кристаллической структуры и природы модификатора,
  - степени поверхностной модификации низкоразмерных углеродных наноструктур,
  - размерности углеродного листа.
3. Исследование механизмов взаимодействия и возможности образования химической связи стенок ОСНТ с модификаторами в зависимости от размерности углеродного листа, химической природы и структуры модификатора.
4. Установление корреляций состава, структуры и свойств нанокompозитов на основе низкоразмерных углеродных наноструктур от химической природы и структуры модификаторов
5. Разработка способа синтеза квази-свободного графена на поверхности полупроводника.

В качестве **объектов исследования** были выбраны исходные низкоразмерные углеродные наноструктуры: графен, ОСНТ различного диаметра, а также нанокompозиты на их основе, полученные модификацией с помощью  $M\text{Hal}_x$  ( $M=\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ag}; \text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

**Научная новизна** работы сформулирована в виде следующих **положений, которые выносятся на защиту**:

1. Предложена и успешно реализована методика заполнения каналов ОСНТ из расплава, позволившая сформировать нанокompозиты  $X@\text{ОСНТ}$  с упорядоченной структурой и достичь высоких степеней заполнения нанотрубок. Впервые синтезированы нанокompозиты  $\text{TbBr}_3@\text{ОСНТ}$ ,  $\text{TbI}_3@\text{ОСНТ}$ ,  $\text{RbAg}_4\text{I}_5@\text{ОСНТ}$ .
2. Установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами нанокompозитов, формируемых внедрением кристаллов галогенидов металлов во внутренний канал ОСНТ. Выявлено химическое связывание внедренного нанокристалла и ОСНТ, реализуемое путем формирования обобществленных локализованных электронных состояний между  $d$ -орбиталями металла и  $2p_z$ -орбиталями углерода.

3. Показано отклонение электронной структуры  $X@OSNT$  от модели жестких зон. Внедрение галогенидов металлов во внутренние каналы нанотрубок приводит к акцепторному допированию ОСНТ и соответствующему переносу заряда (до  $0.047 e/C$ ). Показано, что электронная структура композитов определяется различием работ выхода электрона ОСНТ и материала модификатора.
4. На примере  $CuI@OSNT$  исследовано взаимодействие внедренного 1D кристалла с нанотрубками различных диаметров (1.3 – 2.0 нм). Показано, что атомная структура внедренного кристалла определяется диаметром ОСНТ. Установлено, что формирование химической связи путем перекрывания  $Cu3d$ - и  $C2p_z$ -орбиталей наблюдается вне зависимости от диаметра ОСНТ, а степень взаимодействия нанокристалла и нанотрубки возрастает с увеличением диаметра с 0.026 до 0.039  $e/C$  для трубок с диаметрами 1.5-2.0 нм.
5. На примере допированного графена, графита и ОСНТ было показано, что возникновение химической связи наблюдается только в случае одномерного кристалла, внедренного в канал ОСНТ. В случае двумерных пленок взаимодействие допанта и углеродного листа ограничивается переносом заряда за счет разности работ выхода.
6. На основании анализа широкого спектра нанокompозитов  $X@OSNT$  показано, что изменение электронной структуры ОСНТ при интеркаляции во внутренний канал определяется степенью перекрывания  $C2p_z$ -орбиталей и зависит от частичного заряда на внедренном нанокристалле. На основании данной модели установлены и объяснены основные корреляции электронной структуры ОСНТ с атомными параметрами и электронным строением внедряемых веществ:
  - степень заполнения ОСНТ и сужение энергетического зазора между сингулярностями ван Хофа пропорциональны несоответствию диаметров нанокристалла и нанотрубки ( $R^2=0.87 (E_{11}^M)$ ,  $R^2=0.85(E_{22}^S)$ );
  - уменьшение расстояния между сингулярностями ван Хофа (до 20%) и, соответственно, степень отклонения от модели жестких зон определяется величиной потенциала на трубке вследствие взаимодействия с внедренным кристаллом и различием работ выхода материалов;
  - сдвиг G-моды в КР-спектрах пропорционален переносу заряда на трубку вследствие уменьшения перекрывания  $C2p_z$  орбиталей.
7. На основании данных о контактном взаимодействии и химическом связывании низкоразмерных углеродных наноструктур с допантом предложен и осуществлен синтез нового неорганического материала - эпитаксиального квази-свободного графена на полупроводнике графен/Ge/Ni.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Предложенный в работе протокол исследования композитов на основе одностенных углеродных нанотрубок, основанный на анализе взаимодействия нанокристалла с ОСНТ методами рентгеновского поглощения, анализе работ выхода электронов методом РФЭС и электронных переходов методом оптической спектроскопии, позволяет однозначно описать электронную структуру композитов  $X@OSNT$  вне рамок модели жестких зон.
2. Закономерности изменения электронной структуры композитов  $X@OSNT$ , полученных внедрением во внутренний канал различных неорганических соединений, установленные в рамках работы, открывают возможности направленного изменения электронных свойств одностенных углеродных

нанотрубок и позволяют прецизионно управлять электронной структурой ОСНТ путем заполнения соответствующим материалом. В частности, при внедрении материалов с работой выхода электрона, равной работе выхода ОСНТ, это позволяет формировать квази-свободные одномерные кристаллы различных соединений. Возможность направленного изменения электронной структуры ОСНТ в совокупности с возможностью направленной локальной деинтеркаляции кристалла из внутреннего канала под действием электронного пучка позволяет создать *p-n*-переход внутри единичной нанотрубки, таким образом, обеспечив минимальное сечение канала для дизайна полупроводниковых устройств наноэлектроники.

3. Предложенный и осуществленный в работе синтез эпитаксиального графена на германии позволяет сформировать монослой квази-свободного графена на полупроводнике, что открывает возможности использования высококачественного эпитаксиального графена для массового изготовления электронных устройств, совместимых со стандартной кремниевой технологией.

Результаты, изложенные в настоящей работе, использованы при разработке задач специализированного практикума по исследованию неорганических веществ и материалов для магистрантов Химического факультета и Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова и специализированного практикума по диагностике материалов для магистрантов Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### **Публикации и апробация работы**

Материалы диссертационной работы опубликованы в 13 работах, в том числе в 4 статьях зарубежных журналов и в 9 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Результаты работы были представлены на конференции “Российская конференция по электронной микроскопии 2012” (Черноголовка, Россия), Annual World Conference on Carbon 2013 (Рио де Жанейро, Бразилия), 18th Microscopy of Semiconducting Materials Conference 2013 (Оксфорд, Великобритания), XII International Conference on Nanostructured Materials 2014 (Москва, Россия), The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes 2015 (Нагойя, Япония), 16th International Conference X-ray Absorbption Fine Structure 2015 (Карлсруэ, Германия), GraphITA 2015 (Болонья, Италия).

#### **Личный вклад автора**

В основу диссертации положены результаты научных исследований, проведенных непосредственно автором в период 2012–2015 гг. Работа выполнена в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах. Часть экспериментальных данных была получена в центрах синхротронного излучения BESSY II (Берлин, Германия) и SLS PSI (Цюрих, Швейцария), НИЦ “Курчатовский Институт” при участии к.х.н. А.А. Елисеева, Е. Клейменова, к.ф.-м.н. Я.В. Зубавичуса, А.В. Федорова, к.х.н. Л.В. Яшиной, Prof. Dr. A. Grüneis. Теоретическое исследование методом DFT было выполнено совместно с к.х.н. А.А. Вольховым. Исследование структуры нанокompозитов на основе ОСНТ было выполнено совместно с д.б.н. Н.А. Киселевым, к.ф.-м.н. А.С. Кумсковым, В.Г. Жигалиной, Dr. A.V. Chuvilin, к.ф.-м.н. А.Л. Васильевым, Prof. Dr. Jeremy Sloan, Prof. Dr. John Hutchison. При этом автор принимал непосредственное участие в подготовке и проведении измерений, а также обрабатывал экспериментальные данные. В

выполнении отдельных разделов работы принимали участие студенты Н.С. Фалалеев (Факультет наук о материалах МГУ) и И.И. Вербицкий (Химический факультет МГУ).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-01149-а), Минобрнауки РФ (соглашение № 14.585.21.0004) и Российского научного фонда (грант № 14-13-00747).

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 121 странице машинописного текста, иллюстрирована 55 рисунками и 17 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 160 ссылок. Работа состоит из трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Введение**

Во введении обоснована актуальность темы представленной работы, сформулирована цель, показана научная новизна и практическая значимость исследования.

### **2. Обзор литературы**

Аналитический обзор литературы по теме диссертации включает в себя два основных раздела. Первый раздел посвящен одностенным углеродным нанотрубкам, их структуре и электронным свойствам. В нем также рассматриваются различные методы получения нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок путем заполнения их внутренних каналов. Приводятся различные способы заполнения внутренних каналов нанотрубок, такие как заполнение в процессе роста, а также *ex-situ* заполнение каналов синтезированных ОСНТ. Рассмотрены преимущества и недостатки заполнения ОСНТ из газовой и из жидкой фазы, растворов и расплавов. Также в этом разделе приведены примеры направленного синтеза нанокристаллов во внутренних каналах ОСНТ путем проведения химических реакций, введения функциональных групп в структуру ОСНТ и декорирования нанотрубок. Помимо различных методов синтеза заполненных углеродных нанотрубок в данном разделе освещаются структура и свойства нанокompозитов типа 1D кристалл@ОСНТ, рассматриваются такие аспекты, как акцепторное и донорное допирование ОСНТ, создание *p-n* переходов во внутренних каналах ОСНТ, а также локальные взаимодействия между допантами и углеродными нанотрубками в составе нанокompозита.

Второй раздел обзора литературы посвящен эпитаксиальному графену на различных подложках. В этом разделе затрагиваются такие аспекты, как электронная структура квази-свободного графена, а также влияние подложки на уникальные свойства двумерного электронного газа графена. В этом разделе также рассмотрены способы допирования графена и возможности создания квази-свободного эпитаксиального графена на полупроводниковых подложках.

### 3. Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны использованные в работе материалы, оборудование, а также методы синтеза и последующей модификации низкоразмерных углеродных наноструктур. Описаны использованные способы получения исходных материалов: ОСНТ различного диаметра и эпитаксиального графена, а также их модификации: заполнения внутренних каналов и интеркаляции, соответственно. В этой части диссертации подробно описаны все использованные для исследования структуры и электронных свойств нанокompозитов методы.

#### ***Синтез нанокompозитов на основе ОСНТ.***

Одностенные углеродные нанотрубки были получены методами электродугового испарения графита ( $D= 1.3-1.6$  нм), а также каталитического осаждения из газовой фазы, причем последний позволил получить трубки большего диаметра ( $D= 1.6-2.0$  нм). Нанокompозиты на основе ОСНТ были получены методом капиллярного заполнения из расплава внедряемого соединения. Для его осуществления на первой стадии синтеза ОСНТ подвергались отжигу в токе сухого воздуха, что приводило к удалению замыкающих полусфер с концов нанотрубок и открытию их внутренних каналов. Затем открытые трубки смешивали с внедряемым соединением, смесь откачивали и запаивали в кварцевой ампуле. В ходе последующего отжига и контролируемого охлаждения происходило заполнение внутреннего канала ОСНТ расплавом внедряемого соединения и его последующая кристаллизация, что приводило к формированию квази-одномерного кристалла во внутреннем канале ОСНТ.

#### ***Синтез нанокompозитов на основе эпитаксиального графена.***

Образцы графена были получены методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллическую пленку Ni(111), сформированную методом молекулярно-лучевой эпитаксии на монокристалле W(110). Очистку поверхности монокристалла W(110) осуществляли в несколько циклов последовательного отжига кристалла в атмосфере кислорода и кратковременного отжига в сверхвысоковакуумных условиях. На монокристалл напыляли слой Ni толщиной 10 нм и отжигали при температуре 500 °C для формирования эпитаксиальной пленки Ni(111)/ W(110). Нагрев пленки в атмосфере пропилена приводил к формированию монослоя графена. Для уменьшения связи графенового листа с подложкой проводилась интеркаляция золота путем напыления монослоя Au на поверхность графена и последующего кратковременного отжига, что позволило сформировать образцы со структурой графен/Au(111)/Ni(111)/W(110). Электронную структуру полученного квази-свободного графена модифицировали путем напыления пленки CuVg на поверхность, что приводило к акцепторному допированию графена.

Для интеркаляции германия под графен использовали аналогичный подход, реализованный напылением  $7 \text{ \AA}$  Ge с последующим кратковременным отжигом при 450 °C.

#### **Методы исследования.**

В работе использован широкий круг аналитических методов, направленных на изучение:

1. *структуры нанокompозитов на основе ОСНТ и графена:* капиллярная конденсация азота при 77К, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, локальный рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская спектроскопия поглощения, дифракция медленных электронов;
2. *электронного строения нанокompозитов:* тонкая структура края рентгеновского поглощения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, КР-спектроскопия;

3. *зонной структуры наноконпозитов*: спектроскопия оптического поглощения, КР-спектроскопия при электрохимическом зарядении, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.

#### 4. Результаты и их обсуждение

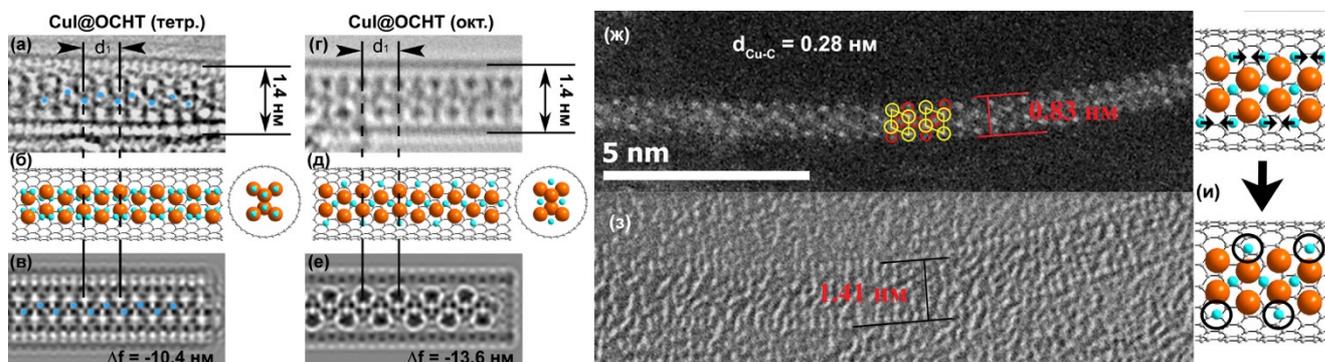
##### *Исходные одностенные углеродные нанотрубки и графен*

Исходные ОСНТ различных диаметров были исследованы методами спектроскопии оптического поглощения и КР-спектроскопии, что позволило определить их электронное строение, тип проводимости, а также наиболее вероятные хиральности. Анализ данных капиллярной конденсации азота при 77К, а также распределения пор по размерам подтвердил успешное открытие концов ОСНТ в результате отжига в токе сухого воздуха.

Синтез эпитаксиального графена контролировали на всех стадиях методом ДМЭ, малый размер дифракционных пятен показал высокое качество образцов графен/Ni(111), получаемых осаждением из газовой фазы. Для исследования связывания графена с металлической подложкой были проанализированы спектры рентгеновского поглощения края углерода до и после интеркаляции золота. В спектрах наблюдались изменения, свидетельствующие об ослаблении связи с подложкой в результате формирования монослоя золота под графеном. Наконец, исследование зонной структуры методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением показало, что после интеркаляции золота действительно образуется квази-свободный недопированный графен с линейной дисперсией зон в окрестности точки *K* зоны Бриллюэна.

##### *Наноконпозиты X@ОСНТ*

В ходе данной работы был получен широкий спектр наноконпозитов X@ОСНТ, заполненных галогенидами 3d и 4d металлов ( $X=MHal_x$ ,  $M=Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag$ ;  $Hal=Cl, Br, I$ ). На примере ОСНТ, заполненных галогенидами меди ( $CuHal@ОСНТ$ ;  $Hal=Cl, Br, I$ ), подробно рассмотрены типичные результаты, выявленные различными методами анализа и определяющие основные эффекты взаимодействия между внедренным нанокристаллом и ОСНТ, а также изменения электронной структуры, проявляющиеся вследствие внедрения нанокристалла. На основании данной части был составлен протокол исследования композитов на основе одностенных углеродных нанотрубок, основанный на анализе взаимодействия нанокристалла с ОСНТ методами рентгеновского поглощения, анализе работ выхода электронов методом РФЭС и



**Рис.1** Микрофотографии (а, г), расчетные модели структуры (б, д) и моделированные ПЭМ изображения (в, е) на их основе для CuI@ОСНТ. HAADF (ж) и STEM (з) данные для CuI@ОСНТ. Атомы Cu отмечены желтым, а I красным. Изменение структуры одномерного кристалла (и).

электронных переходов методом оптической спектроскопии позволяющий однозначно описать электронную структуру композитов X@ОСНТ вне рамок модели жестких зон. Данный протокол был впоследствии использован для установления корреляций между атомными параметрами и химическими свойствами остальных внедряемых соединений и полученных нанокompозитов.

Таблица 1 Результат исследования структуры и состава нанокompозитов CuHal@ОСНТ

Композит	Данные ПЭМВР и РСМА			Данные EXAFS	
	Степень заполнения	Степень кристаллизации	Соотношение Cu:Hal:C <sup>a</sup>	Связь	Координационное число
CuCl@ОСНТ	40%	20%	1:1.10:12	Cu–C	3.7
				Cu–Cl	1.2
CuBr@ОСНТ	60%	50%	1:1.06:12.5	Cu–C	1.5
				Cu–Br	2.0
CuI@ОСНТ	>90%	>90%	1:1.05:11	Cu–I	4.6

<sup>a</sup> атомное соотношение приведено для заполненных участков ОСНТ

Подробное исследование структуры композитов CuHal@ОСНТ (Hal=Cl, Br, I) методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (рис. 1) позволило установить степени заполнения ОСНТ и кристаллизации внедряемых веществ в их каналах. Анализ данных показал, что оба эти параметра зависят от природы внедряемого вещества и убывают в ряду CuI@ОСНТ - CuBr@ОСНТ – CuCl@ОСНТ. Также был исследован химический состав внедренных кристаллов методом РСМА (Таблица 1). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения позволили также определить и структуру внедренных кристаллов. Было установлено что анионы формируют гексагональную подрешетку, а катионы могут занимать как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты. Анализ микрофотографий также позволил определить расстояние от атомов меди кристалла до стенок ОСНТ, которое оказалось достаточным для взаимодействия внедренного кристалла со стенкой ОСНТ. Атомную структура нанокompозитов подтверждали методом EXAFS (спектроскопия рентгеновского поглощения), позволившим установить частичную координацию атомов меди к углероду в одномерных нанокompозитах (Таблица 1). Для анализа возможных взаимодействий между внедренным нанокристаллом и ОСНТ был проведен анализ ближней тонкой структуры краев рентгеновского поглощения на атомах углерода и меди. Изменения спектров в результате интеркаляции во внутренние каналы ОСНТ позволили установить возникновение новых электронных состояний в нанокompозитах. Сравнение энергии этих состояний для краев поглощения меди и углерода позволяет сделать вывод, что оба типа атомов вовлечены в

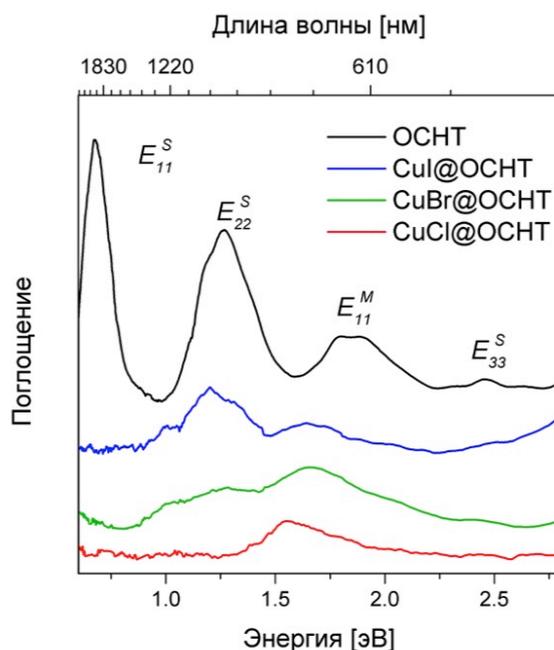
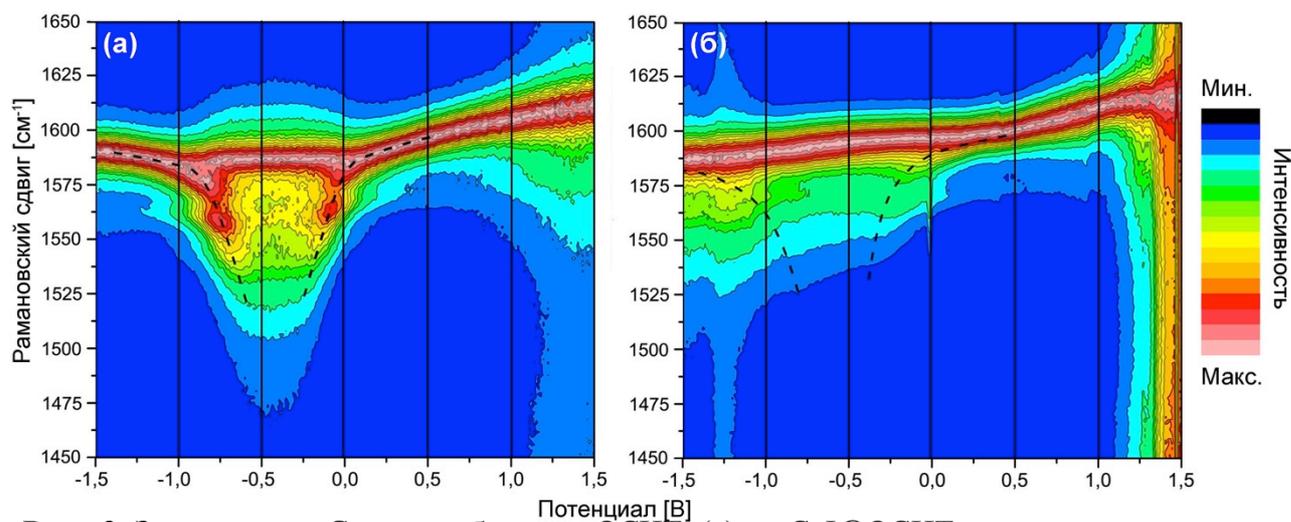


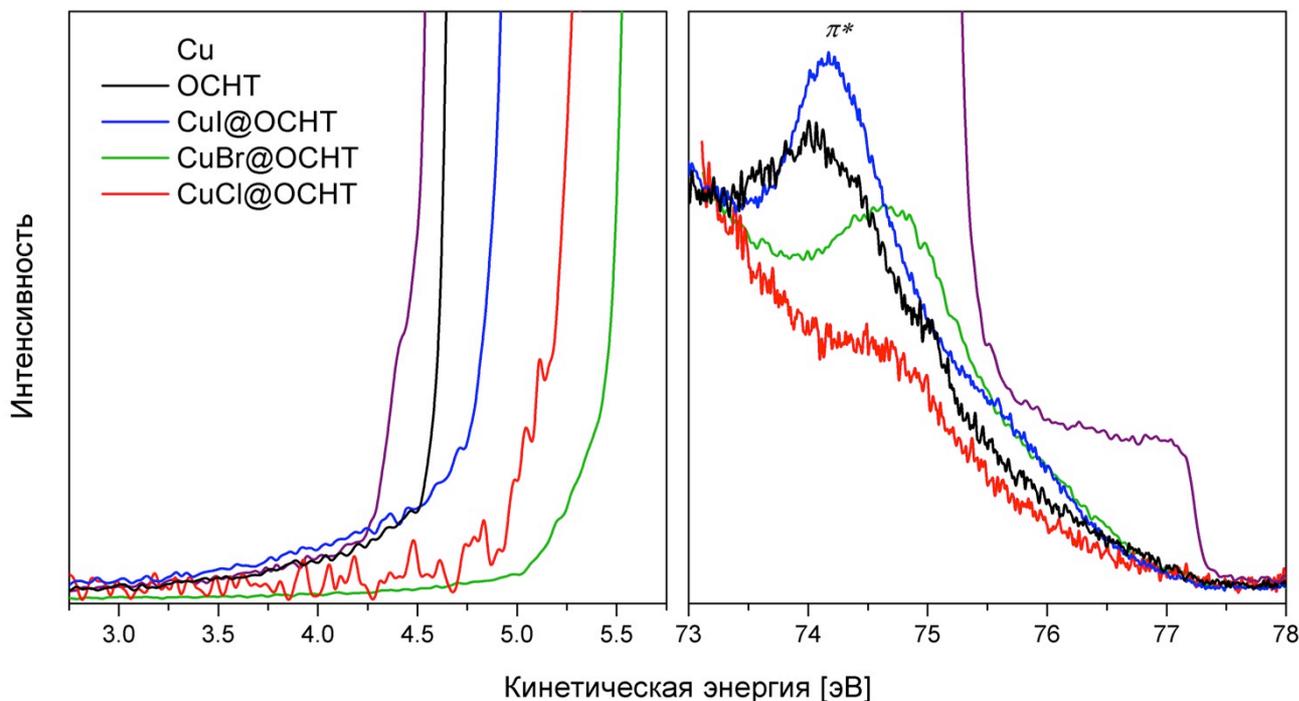
Рис. 2 Спектры оптического поглощения незаполненных ОСНТ и нанокompозитов CuX@ОСНТ.

формирование уровня, которое, скорее всего, реализуется посредством частичной гибридизации  $C2p_z$  и  $Cu3d$  орбиталей. Исследование характеристических потерь электронов на углеродном крае поглощения, выполненное в просвечивающем микроскопе с



**Рис. 3** Зависимость G-моды образцов ОСНТ (а) и  $CuI@OSNT$  при электрохимическом зарядении.

единичной заполненной ОСНТ, подтверждает что новое состояние возникает непосредственно в результате интеркаляции во внутренний канал ОСНТ. Изменения в электронной структуре ОСНТ в результате заполнения были исследованы методами спектроскопии оптического поглощения (рис. 2). Наиболее сильным отличием в

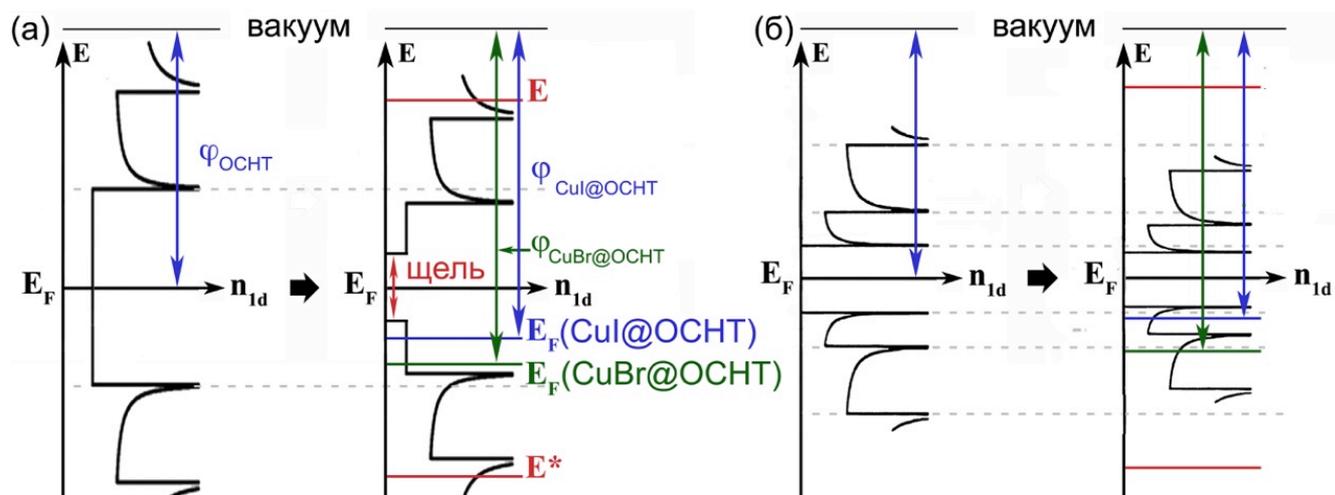


**Рис. 4** Фотоэлектронные спектры вторичных электронов (а) и валентной зоны (б) незаполненных ОСНТ, нанокomпозитов  $CuX@OSNT$  и  $Cu$ , полученные при энергии излучения  $h\nu = 77.3$  эВ.

спектрах ОСНТ после заполнения являются полное исчезновение перехода  $E_{11}^S$  для всех  $CuX@OSNT$ , а также уменьшение интенсивности пика  $E_{22}^S$  (вплоть до полного

исчезновения для CuCl@ОСНТ). Эти изменения в спектрах возникают вследствие изменения положения уровня Ферми у всех CuX@ОСНТ – ниже высшей заполненной или выше низшей незаполненной сингулярности полупроводниковых ОСНТ. Первый случай соответствует акцепторному допированию ОСНТ, т.е. понижению электронной плотности на ее стенках, а второй – донорному, т.е. заполнению сингулярностей ван Хова в зоне проводимости. Детальное исследование спектров оптического поглощения также показывает понижение энергии переходов  $E_{22}^S$  и  $E_{11}^M$ . Эти изменения соответствуют уменьшению расстояния между сингулярностями, причем эффект увеличивается в ряду CuI@ОСНТ < CuBr@ОСНТ < CuCl@ОСНТ с ростом электроотрицательности галогена и наиболее выражен для металлических ОСНТ.

Существенные изменения в электронной структуре композитов подтверждаются также данными КР-спектроскопии, иллюстрирующими сдвиг G-моды колебаний ОСНТ в область более высоких частот, что ранее было отнесено к акцепторному допированию ОСНТ. Для определения направления смещения уровня Ферми была изучена зависимость спектров КР от приложенного потенциала во время электрохимического заряжения наноконпозитов. Поскольку положение Коновской аномалии (рис. 3) отвечает полному экранированию колебаний C–C связи ОСНТ внешней электронной плотностью, сдвиг данной особенности при заполнении может быть использован для определения положения уровня Ферми по отношению к незаполненным ОСНТ. Обнаруженное смещение аномалии в сторону отрицательных потенциалов свидетельствует об акцепторном допировании ОСНТ в результате внедрения галогенидов меди во внутренние каналы. Этот вывод также подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентной зоны CuX@ОСНТ и вторичных электронов (рис. 4). Из полученных данных следует, что величина смещения уровня Ферми, а значит, и степень допирования, не одинаковы для различных галогенидов и уменьшаются в ряду CuI@ОСНТ – CuBr@ОСНТ – CuCl@ОСНТ (Таблица 2). Работа выхода ОСНТ при этом увеличивается в результате интеркаляции. Схематично изменение электронной структуры ОСНТ в результате интеркаляции CuHal представлено на рис. 5.



**Рис. 5** Изменение электронной структуры металлических (а) и полупроводниковых (б) ОСНТ в результате интеркаляции CuHal@ОСНТ. Красным отмечен новый уровень.

Таким образом, анализ структуры и электронного строения наноконпозитов CuX@ОСНТ позволил установить, что внедрение нанокристаллов галогенидов меди во внутренний канал ОСНТ приводит к ее акцепторному допированию и частичной

гибридизации с кристаллом. Также данные указывают на уменьшение расстояния между сингулярностями ван Хова, что указывает на ограниченную применимость модели жестких зон для описания электронных свойств подобного типа нанокompозитов.

Таблица 2 Положение  $\pi$ -зоны и работа выхода незаполненных ОСНТ, нанокompозитов  $\text{CuHal}@$ ОСНТ и  $\text{Cu}$  по данным РФЭС.

Образец	Положение $\pi$ -зоны от уровня Ферми [эВ]	Работа выхода [эВ]
Cu	–	4.4±0.10
ОСНТ	3.30±0.10	4.6±0.10
$\text{CuI}@$ ОСНТ	3.10±0.10 (-0.2)	4.8±0.10 (+0.2)
$\text{CuBr}@$ ОСНТ	2.70±0.10 (-0.6)	5.2±0.10 (+0.6)
$\text{CuCl}@$ ОСНТ	2.60±0.10 (-0.7)	5.25±0.10 (+0.65)

Подобный подход был использован для анализа структуры и электронного строения нанокompозитов  $\text{MHal}@$ ОСНТ ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Ag}; \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Анализ большого числа нанокompозитов позволил определить некоторые важные закономерности в строении нанокompозитов от параметров внедряемых соединений. Так, было показано, что степень заполнения ОСНТ при формировании нанокompозита зависит от несоответствия между размером кристалла и внутренним диаметром канала ОСНТ. Чем больше несоответствие, тем меньше степень заполнения. Было показано, что несоответствия параметров структуры также определяют энергию переходов между сингулярностями ван Хова (Рис. 6). При этом отклонения в значении энергии перехода после заполнения в некоторых случаях достигают величины  $\sim 20\%$ . Это говорит о неприменимости модели жестких зон к описанию свойств нанокompозитов на основе ОСНТ. Была установлена зависимость энергии разрешенных переходов от степени допирования и переноса заряда. В первом приближении энергия перехода между сингулярностями ван Хова описывается дисперсией электронных состояний в графене:

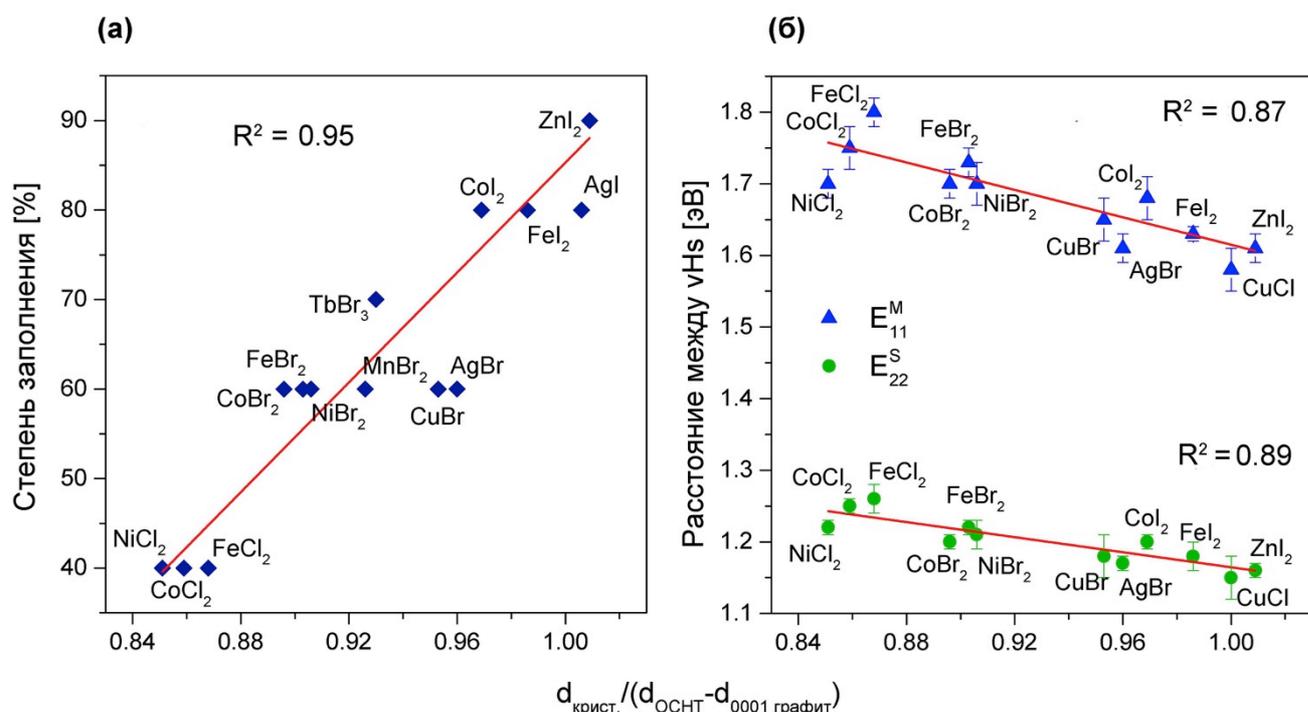


Рис. 4.23 Зависимость степени заполнения ОСНТ (а), а также расстояния между сингулярностями ван Хова (б) от соотношения диаметра внедренного кристалла и ОСНТ.

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)^2}; \quad (1)$$

где  $t$  – интеграл перекрытия и  $a$  – параметр решетки ( $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.46 \text{ \AA}$ ). Таким образом, изменение энергии перехода между сингулярностями ван Хова может иметь две причины: изменение длин C–C связей в результате искажения кристаллической решетки, либо изменения значения интеграла перекрытия  $C2p_z$  орбиталей после заполнения ОСНТ. В первом случае необходимое искажение решетки ОСНТ в соответствии с законом дисперсии должно составлять порядка 30% от первоначального значения, что представляется маловероятным и не подтверждается данными ПЭМВР. При этом аналогичное изменение интеграла перекрытия орбиталей вполне возможно. Следовательно, изменение энергий переходов между сингулярностями ван Хова, скорее всего, объясняется именно изменением интеграла перекрытия. Это, в свою очередь, может объясняться смещением электронной плотности на атомах углерода от центра ОСНТ в результате отталкивания, величина которого определяется эффективным зарядом на внедренном кристалле, возникающем, например, в результате нестехиометрии.

Для того, чтобы более детально изучить основные факторы, влияющие на структуру получаемых наноконпозитов, было проведено исследование зависимости структуры внедренного кристалла CuI от диаметра ОСНТ. Анализ данных просвечивающей микроскопии показал, что в случае ОСНТ с диаметрами 1.3 – 1.4 нм во внутреннем канале образуется одномерный кристалл с ГПУ подрешеткой анионов. При переходе к ОСНТ с диаметрами 1.5 – 2 нм наблюдается формирование кристаллов со структурой NaCl, тогда как использование трубок большего диаметра приводит к формированию кристаллов со структурой объемной фазы. Диаметр ОСНТ влияет не только на структуру внедренного кристалла, но и на электронные свойства наноконпозита. Методами КР-спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения было показано, что степень взаимодействия в наноконпозите увеличивается с диаметром ОСНТ. При этом степень переноса заряда также увеличивается с ростом диаметра ОСНТ и достигает  $0.039 e/C$  против  $0.026 e/C$  у трубок меньшего диаметра

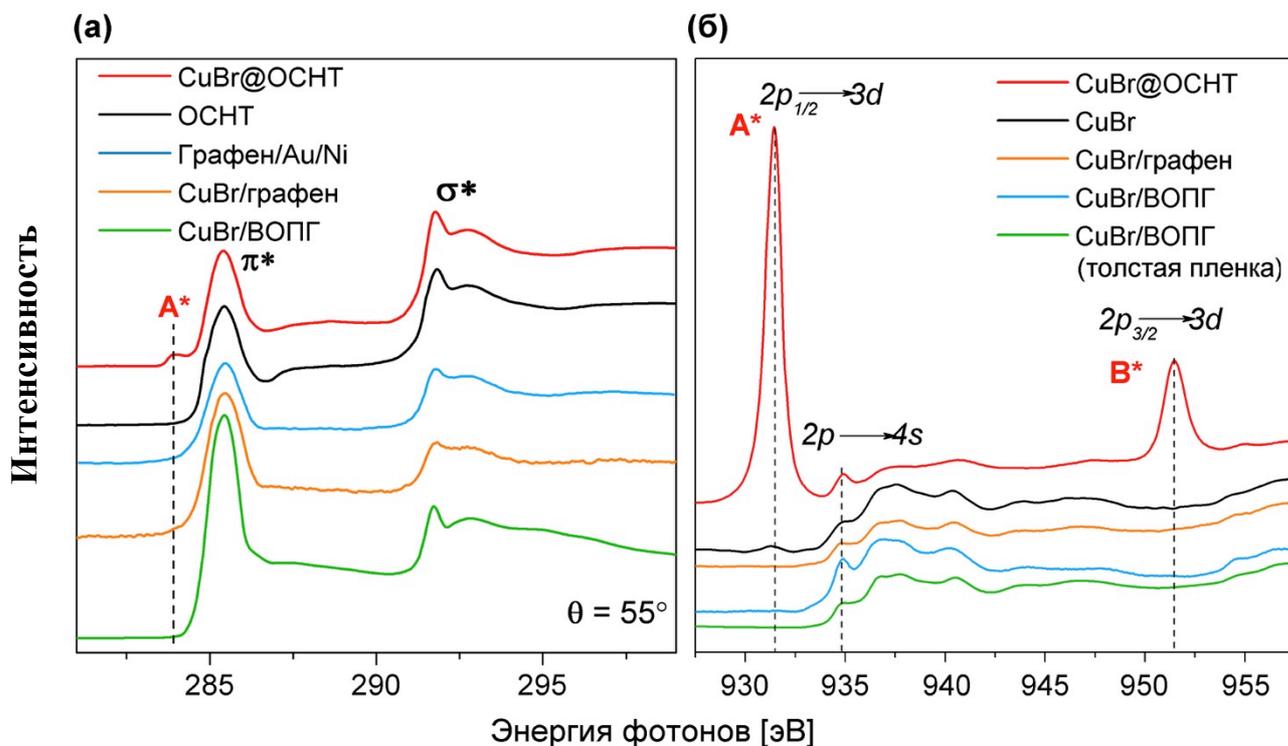
Таким образом, в ходе данной работы показано отклонение электронной структуры  $X@OСНТ$  от модели жестких зон, обусловленное формированием обобществленных электронных состояний между  $d$ -орбиталями металла и  $2p_z$ -орбиталями углерода, на которых происходит локализация электронной плотности. Внедрение галогенидов металлов приводит к акцепторному допированию ОСНТ и соответствующему переносу заряда. На примере  $CuI@OСНТ$  показано, что структура внедренного кристалла определяется диаметром ОСНТ, а формирование обобществленных электронных состояний между  $M3d$ - ( $M4d$ ) и  $C2p_z$ -орбиталями наблюдается вне зависимости от диаметра ОСНТ, при этом степень взаимодействия нанокристалла и нанотрубки, а также переноса заряда возрастает с увеличением диаметра. Анализ широкого спектра наноконпозитов  $X@OСНТ$  показал, что степень заполнения ОСНТ и сужение энергетического зазора между сингулярностями ван Хова пропорционально несоответствию диаметров нанокристалла и нанотрубки.

### **Наноконпозиты на основе графена**

Для того, чтобы исследовать связывание между кристаллом и углеродным листом, возникающее в результате гибридизации, в данной работе был проведен сравнительный анализ электронной структуры одномерных и двумерных

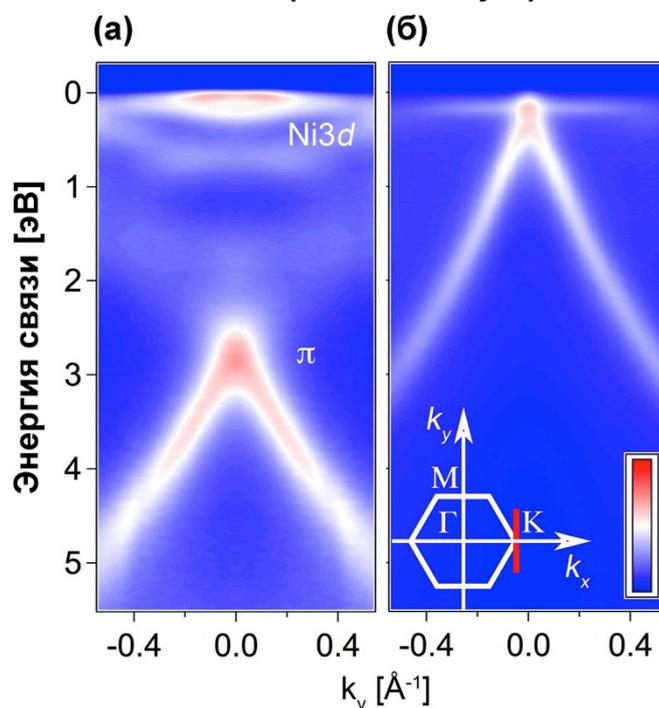
наноконпозитов на основе допированных CuBr одностенных нанотрубок и графена, соответственно. Было показано, что контактная модификация CuBr в двумерном случае, как и в случае ОСНТ, приводит к акцепторному допированию углеродного листа. Однако связывание между допантом и углеродным листом, осуществляемое посредством частичной гибридизации, присутствует только в одномерном случае (рис. 7). Полученные экспериментальные данные подтверждаются теоретическими расчетами, выполненными методом DFT.

Полученные в результате анализа большого массива данных выводы могут быть использованы для направленного изменения свойств ОСНТ путем выбора соответствующего допанта и ОСНТ подходящего размера. На основании всех полученных данных о контактном взаимодействии допанта и низкоразмерных углеродных структур можно предположить, что в двумерном случае взаимодействие в наноконпозите зависит лишь от разницы работ выхода углеродного листа и допанта. Это позволило предложить метод формирования квази-свободного графена ( $\phi=4,6$  эВ) путем интеркаляции Ge ( $\phi=4,76$  эВ) в пространство между углеродным листом и металлической подложкой. Данные фотоэлектронной спектроскопии, полученные при разных углах эмиссии фотоэлектронов, свидетельствуют об успешной интеркаляции германия и формировании терминированного слоя под графеном, который не растворяется в никеле. Экспериментально полученные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением дисперсии зон вблизи точки *K* (рис. 8) подтверждают, что после интеркаляции формируется квази-свободный, недопированный графен. Из данных видно, что точка Дирака графена лежит на уровне Ферми, и дисперсия зон в окрестности точки *K* линейная, что соответствует слабой связи с подложкой и отсутствию переноса заряда на графен.



**Рис. 7** Спектры рентгеновского поглощения СК-края (а) и  $\text{CuL}_{2,3}$ -края (б) исходных и допированных CuBr ОСНТ, графена и графита.

Таким образом, на примере допированного графена, графита и ОСНТ было показано, что возникновение химической связи наблюдается только в случае одномерного кристалла, внедренного в канал ОСНТ. В случае двумерных пленок взаимодействие допанта и углеродного листа ограничивается переносом заряда за счет разности работ выхода. Полученные данные о контактном взаимодействии и химическом связывании низкоразмерных углеродных наноструктур с допантом позволили предложить метод получения эпитаксиального квази-свободного графена на полупроводнике графен/Ge/Ni. Данный метод открывает новые возможности для внедрения графена в современную полупроводниковую технологию, что позволит использовать его уникальные свойства при создании устройств микроэлектроники.



**Рис. 8** Данные ФЭСУР графена на подложке Ni(111) до (слева) и после (справа) интеркаляции Ge.

### Выводы

1. Предложена и успешно реализована методика заполнения каналов ОСНТ из расплава, позволившая сформировать нанокомпозиты X@ОСНТ с упорядоченной структурой и достичь высоких степеней заполнения нанотрубок. Впервые синтезированы нанокомпозиты TbBr<sub>3</sub>@ОСНТ, TbI<sub>3</sub>@ОСНТ, RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>@ОСНТ.
2. Установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами нанокомпозитов, формируемых внедрением кристаллов галогенидов металлов во внутренний канал ОСНТ. Выявлено химическое связывание внедренного нанокристалла и ОСНТ, реализуемое путем формирования обобществленных локализованных электронных состояний между *d*-орбиталями металла и *2p<sub>z</sub>*-орбиталями углерода.
3. Показано отклонение электронной структуры X@ОСНТ от модели жестких зон. Внедрение галогенидов металлов во внутренние каналы нанотрубок приводит к акцепторному допированию ОСНТ и соответствующему переносу заряда (до 0.047 *e/C*). Показано, что электронная структура композитов определяется различием работ выхода электрона ОСНТ и материала модификатора.

4. На примере CuI@ОСНТ исследовано взаимодействие внедренного 1D кристалла с нанотрубками различных диаметров (1.3 – 2.0 нм). Показано, что атомная структура внедренного кристалла определяется диаметром ОСНТ. Установлено, что формирование химической связи путем перекрывания Cu3d- и C2p<sub>z</sub>-орбиталей наблюдается вне зависимости от диаметра ОСНТ, а степень взаимодействия нанокристалла и нанотрубки возрастает с увеличением диаметра с 0.026 до 0.039 e/C для трубок с диаметрами 1.5-2.0 нм. Изучение химической структуры и электронного строения наноконкомпозитов на основе графена, графита и ОСНТ показало, что возникновение химической связи наблюдается только в случае одномерного кристалла, внедренного в канал ОСНТ. В случае двумерных пленок взаимодействие модификатора и углеродного листа ограничивается переносом заряда за счет разности работ выхода электрона.
5. На основании анализа широкого спектра наноконкомпозитов X@ОСНТ показано, что изменение электронной структуры ОСНТ при интеркаляции во внутренний канал определяется степенью перекрывания C2p<sub>z</sub>-орбиталей и зависит от частичного заряда на внедренном нанокристалле. На основании данной модели установлены и объяснены основные корреляции электронной структуры ОСНТ с атомными параметрами и электронным строением внедряемых веществ:
  - степень заполнения ОСНТ и сужение энергетического зазора между сингулярностями ван Хофа пропорциональны несоответствию диаметров нанокристалла и нанотрубки ( $R^2=0.87 (E_{11}^M)$ ,  $R^2=0.85(E_{22}^S)$ );
  - уменьшение расстояния между сингулярностями ван Хофа (до 20%) и, соответственно, степень отклонения от модели жестких зон определяется величиной потенциала на трубке вследствие взаимодействия с внедренным кристаллом и различием работ выхода материалов;
  - сдвиг G-моды в КР-спектрах пропорционален переносу заряда на трубку вследствие уменьшения перекрывания C2p<sub>z</sub> орбиталей.
6. На основании данных о контактном взаимодействии и химическом связывании низкоразмерных углеродных наноструктур с допантом впервые предложен и успешно реализован синтез нового неорганического материала - эпитаксиального квази-свободного графена на полупроводнике графен/Ge/Ni.

#### Список публикаций по теме

1. A.A. Eliseev, L.V. Yashina, **N.I. Verbitskiy**, M.M. Brzhezinskaya, M.V. Kharlamova, M.V. Chernysheva, A.V. Lukashin, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, B. Freitag, A.V. Generalov, A.S. Vinogradov, Y.V. Zubavichus, E. Kleimenov, M. Nachttegaal. *Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X=Cl, Br, I) nanostructures* // Carbon, 2012, V.50, N.11, P.4021-4039.
2. A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, A.L. Chuvilin, **N.I. Verbitskiy** A.G. Ryabenko d, D.D. Zaytsev, A.A. Eliseev, N.A. Kiselev, *The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5–2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalyzed chemical vapor deposition* // Carbon, 2012, V.50, N.12, P.4696-4704.
3. O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachov, L.V. Yashina, A.V. Generalov, K. Borygina, **N.I. Verbitskiy**, A. Grüneis, D.V. Vyalikh, *Controlled assembly of graphene-capped nickel, cobalt and iron silicides*, // Scientific Reports, 2013, V 3, 2168.
4. A.V. Fedorov, **N.I. Verbitskiy** D. Haberer, C. Struzzi, L. Petaccia, D. Usachov, O.Y. Vilkov, D.V. Vyalikh, J. Fink, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis, *Observation of a*

- universal donor-dependent vibrational mode in graphene // Nature Communications* 2014, 5, 3257.
5. A. Kumskov, **N. Verbitskiy**, V. Zhigalina, L. Yashina, A. Eliseev, *Deformation of 1D Nanocrystals as a Function of Unit Cell Size and SWNTs Diameter.* // Annual World Conference on Carbon - Carbon 2013, Rio de Janeiro, 14-19 July, 2013, Book of abstracts, p 247.
  6. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, **N.I. Verbitskiy**, L.V. Yashina, A.L. Chuvilin, A.L. Vasiliev, A.A Eliseev, *The structure and electronic properties of copper iodide 1D nanocrystals within single walled carbon nanotubes,* // 18th Microscopy of Semiconducting Materials Conference (msm Xviii) 2013, vol. 471, 012035.
  7. A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, **N.I. Verbitskiy**, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, M. Brzhezinskaya, L.V. Yashina, *Doping Single-Walled Carbon Nanotubes by Introduction of Inorganic Compounds,* // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, 13-18 Jul 2014.
  8. N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, V.G. Zhigalina, A.A. Eliseev, A.L. Vasiliev, **N.I. Verbitskiy**, J. Sloan. “Continuous changing of 1D  $TbBr_x$  stoichiometry inside the SWCNTs under the electron beam”. Microscopy of Semiconducting Materials (MSM-XIX), March 29th - April 2nd, 2015. Cambridge, UK. P. 82-83.
  9. **N. Verbitskiy**, A.V Fedorov, G. Profeta, L. Petaccia, A. Nefedov, L.V Yashina, D.Yu Usachov, D.V Vyalikh, A.A Eliseev, T. Pichler, A. Grüneis, *Atomically precise semiconductor graphene and hBN interfaces by Ge intercalation* // The 16th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT15), Nagoya, Japan, 29 June – 3 July 2015, P172.
  10. **N. Verbitskiy**, V. Fedorov, G. Profeta, L. Petaccia, A. Nefedov, L.V Yashina, D.Yu Usachov, D.V Vyalikh, A.A Eliseev, T. Pichler, A. Grüneis, *Atomically precise semiconductor graphene and hBN interfaces by Ge intercalation* // Sixth Graphene and 2D Materials Satellite Symposium, Nagoya, Japan, 28 June 2015, P25.
  11. **N. Verbitskiy**, A.V. Fedorov, G. Profeta, A. Stroppa, L. Petaccia, B. Senkovskiy, A. Nefedov, Ch. Wöll, D.Yu. Usachov, D.V. Vyalikh, L.V. Yashina, A.A. Eliseev, T. Pichler, A. Grüneis, “*Atomically precise semiconductor graphene interfaces by Ge intercalation*” 16th International Conference X-ray Absorbption Fine Structure, Karlsruhe, Germany, 23 – 28 Aug 2015, p.65.
  12. **N. Verbitskiy** A.V. Fedorov, G. Profeta, A. Stroppa, L. Petaccia, B. Senkovskiy, A. Nefedov, Ch. Wöll, D.Yu. Usachov, D.V. Vyalikh, L.V. Yashina, A.A. Eliseev, T. Pichler, A. Grüneis, “*Atomically precise semiconductor graphene interfaces by Ge intercalation*” GraphITA, Bologna, Italy, 14 – 18 Sep 2015.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает глубокую благодарность своим научным руководителям: к.х.н., доц., **А.А. Елисееву** и д.х.н., проф., чл.-корр. РАН **А.В. Лукашину**. Автор признателен коллективу лаборатории неорганического материаловедения. Автор благодарит студентов **Н.С. Фалалеева** и **И.И. Вербицкого** за помощь в проведении экспериментов. Автор выражает благодарность д.х.н. **Л.В. Яшиной**, д.ф.-м.н. **А.С. Виноградову** и **Prof. Dr. A. Grüneis** за плодотворное обсуждение полученных результатов. За проведение теоретических расчетов автор выражает благодарность к.х.н. **А.А. Волыхову**. Автор благодарит **А.В. Федорова**, **О.Ю Вилкова**, к.ф.-м.н. **Д.В. Вялых**, **Е. Клейменова**, к.ф.-м.н. **Я.В. Зубавичуса**, и **Dr M.M. Brzhezinskaya** за помощь в подготовке и проведении синхротронных экспериментов. Автор также выражает благодарность д.б.н. **Н.А. Киселеву**, к.ф.-м.н. **А.С. Кумскову**, **В.Г. Жигалиной**, **Dr A.V. Chuvilin**, к.ф.-м.н. **А.Л. Васильеву**, **Prof. Dr. Jeremy Sloan**, **Prof. Dr. John Hutchison** за помощь в проведении исследований методом просвечивающей электронной мекроскопии и интерпретации результатов.

Самую искреннюю благодарность автор выражает друзьям и близким за моральную поддержку.