

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

На правах рукописи

ВЕРБИЦКИЙ НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ

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

Специальность

02.00.21 – химия твердого тела

02.00.01 – неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н., доц. Елисеев А.А.

д.х.н., чл.-корр. РАН Лукашин А.В.

Москва – 2015

Оглавление

Оглавление	2
1. Введение	4
2. Обзор литературы	10
2.1 Одностенные углеродные нанотрубки и нанокompозиты на их основе	10
2.1.1 Заполнение в процессе роста	13
2.1.2 Заполнение <i>ex situ</i>	14
2.1.3 Направленный синтез во внутренних каналах ОСНТ	21
2.1.4 Введение функциональных групп.....	22
2.1.5 Декорирование ОСНТ.....	23
2.1.6. Структура нанокompозитов типа 1D кристалл@ОСНТ	24
2.1.7. Электронное строение нанокompозитов типа 1D кристалл@ОСНТ	31
2.2 Квази-свободный графен и нанокompозиты на его основе	37
2.2.1 Эпитаксиальный графен и влияние подложки	38
2.2.2 Допирование графена.....	40
3. Экспериментальная часть.....	43
3.1 Синтез нанокompозитов X@ОСНТ	43
3.1.1 Синтез ОСНТ	43
3.1.2 Открытие внутренних каналов ОСНТ	43
3.1.2 Заполнение внутренних каналов ОСНТ.....	43
3.2 Синтез нанокompозитов на основе графена.....	44
3.2.1 Синтез эпитаксиального графена	44
3.2.2 Интеркаляция Au.....	45
3.2.3 Интеркаляция Ge	45
3.2.4 Напыление CuBr	45
3.3 Методы исследования	46
3.3.1 Капиллярная конденсации азота при 77 К.....	46
3.3.2 ПЭМ высокого разрешения	46
3.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния	47
3.3.4 Спектроскопия оптического поглощения	47
3.3.5 Рентгеновская спектроскопия поглощения	47
3.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	48
3.3.7 Дифракция медленных электронов.....	48
3.3.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением.....	49

3.3.9 DFT моделирование.....	49
4. Обсуждение	50
4.1 Анализ атомной и электронной структуры исходных углеродных низкоразмерных наноструктур.....	50
4.1.1 Одностенные углеродные нанотрубки	50
4.1.2 Графен на Ni и Au.....	54
4.2 Анализ атомной и электронной структуры композитов X@ОСНТ	57
4.2.1 Анализ атомной и электронной структуры композитов CuX@ОСНТ (X=Cl, Br, I) – Атомная структура композитов CuX@ОСНТ (X=Cl, Br, I)	57
4.2.2 Взаимодействие внедренного кристалла со стенкой ОСНТ.....	64
4.2.3 Электронные свойства композитов CuX@ОСНТ (X=Cl, Br, I).....	68
4.2.4 Спектроэлектрохимические исследования композитов CuX@ОСНТ (X=Cl, Br, I).....	71
4.3 Анализ атомной и электронной структуры композитов X@ОСНТ	78
4.4 Анализ атомной и электронной структуры композитов CuI@ОСНТ в зависимости от диаметра ОСНТ	83
4.4.1 Композиты 1D CuI@ОСНТ ($D_m=1.31-1.40$ нм)	83
4.4.2 1DCuI@ОСНТ ($D_m = 1.5-2.0$ нм).....	83
4.4.3 3DCuI@ОСНТ ($D_m \geq 2.0$ нм)	84
4.4.4 Электронные свойства нанокompозитов 1DCuI@ОСНТ и 3DCuI@ОСНТ.....	85
4.5 Анализ влияния размерности углеродных наноструктур на взаимодействие с допантами. ..	89
4.5.1 Моделирование взаимодействия графена и CuBr.....	91
4.5.2 Моделирование взаимодействия ОСНТ и CuBr	94
4.6 Формирование квази-свободного графена на Ge	99
5. Выводы	103
6. Список сокращений и условных обозначений	105
7. Список литературы	106
8. Благодарности.....	120

1. Введение

В течение последних десятилетий исследование свойств 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 в энергетическом спектре. Эти аспекты широко известны в физике поверхности и проявляют себя в виде реконструкций в двумерных пленках.

Дальнейшее уменьшение размерности, а именно переход от 2D пленок к 1D кристаллам с диаметром порядка нескольких нанометров, приводит к еще большему увеличению вклада некоординированных атомов. Это может приводить к возникновению новых свойств, обусловленных прежде всего структурой наноматериала. Подобные 1D кристаллы могут быть синтезированы с использованием различных матриц, таких как цеолиты, мезопористые фазы [1], [2], [3] и одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) [4]. Среди прочих ОСНТ являются атомно гладкими и химически инертными темплатами для создания квази-свободных неорганических 1D кристаллов с диаметром, сопоставимым с размером элементарной ячейки [5]. Использование ОСНТ разного диаметра в качестве таких темплатов позволяет синтезировать широкий спектр новых 1D кристаллов [4], [6], [7].

В последнее время активно исследовались структура и электронные свойства этих уникальных наноматериалов. В результате было установлено, что атомная структура полученных 1D кристаллов отличается от структуры соответствующих объемных фаз того же химического состава [7]. Однако, даже если структура 1D кристалла соответствует объемной фазе, его свойства во многих случаях значительно отличаются [4], [8]. Это может проявляться, например, в возникновении энергетической щели в одномерном кристалле SnS [9], или ее отсутствии в случаях SnTe [4] или S [10]. Одномерные кристаллы характеризуются также и другими необычными свойствами, по сравнению с соответствующей объемной фазой. Так, например, для композитов GeTe@ОСНТ, наблюдается возможность обратимого фазового перехода GeTe в канале ОСНТ, а также значительное понижение температуры плавления, что делает его наименьшим из известных изменяющих фазу материалов [11].

Формирование кристаллов во внутренних каналах ОСНТ также оказывает влияние на свойства углеродных нанотрубок. 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 приводит к понижению уровня Ферми ниже дна зоны проводимости, или даже ниже первой и второй сингулярностей ван Хофа [12], что значительно изменяет электронную проводимость ОСНТ. Кроме того, такое электростатическое/поляризационное взаимодействие

может приводить к возникновению наведенного потенциала на стенках ОСНТ порядка 1 эВ, как было показано для ОСНТ, заполненных AgI [13]. В данном случае полиморфизм одномерных кристаллов AgI приводил к различному распределению заряда, а следовательно силе и направлению взаимодействия.

С другой стороны ОСНТ стабилизирует внедренные 1D кристаллы. Так в случае SnTe и GeTe 1D кристаллы, внедренные во внутренние каналы ОСНТ, устойчивы при нормальных условиях [4] не смотря на то, что в объемной фазе они активно взаимодействуют с кислородом воздуха. Поверхность 3D кристаллов начинает активно окисляться при парциальном давлении кислорода уже порядка 10^{-5} мбар [14], [15]. Инкапсуляция фоточувствительного AgBr во внутренний канал ОСНТ значительно повышает его устойчивость и предотвращает разложение на свету. Однако разрушение ОСНТ ведет к восстановлению фоточувствительности [16].

При всем при этом, несмотря на активные исследования в этой области, некоторые фундаментальные аспекты все еще не были освещены. Один из таких вопросов – как одномерный кристалл может оставаться стабильным в квази-свободном состоянии? Ограничивается ли влияние ОСНТ пространственными ограничениями, накладываемыми на кристалл или имеет место химическое взаимодействие? Возможное связывание между 1D кристаллом и темплатом (ОСНТ) оказывает огромное влияние на электронную структуру этих кристаллов.

В данной работе, на примере внедренных в ОСНТ галогенидов 3d и 4d металлов исследуется взаимодействие между одномерным кристаллом и нанотрубкой. Анализ большого количества нанокомпозитов на основе заполненных ОСНТ позволил установить фундаментальные зависимости структуры и свойств, получаемых таким образом нанокомпозитов от химической природы и структуры внедряемых соединений и диаметра используемых для синтеза ОСНТ. Сравнительный анализ нанокомпозитов на основе одномерных ОСНТ и двумерного графена показал определяющую роль размерности на связывание углеродного листа с допантом. Также, на основании полученных данных о взаимодействии низкоразмерных углеродных наноструктур с различными материалами предложен способ формирования эпитаксиального графена на полупроводнике.

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 $MHal_x$ ($M=Cu, Fe, Co, Ni, Zn, Ag$; $Hal=Cl, Br, I$).

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 $X@ОСНТ$ с упорядоченной структурой и достичь высоких степеней заполнения нанотрубок. Впервые синтезированы нанокompозиты $TbBr_3@ОСНТ$, $TbI_3@ОСНТ$, $RbAg_4I_5@ОСНТ$.
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 $X@ОСНТ$ 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 $C2p_z$ -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 нанокомпозитов X@ОСНТ 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 высоко-качественного 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 10 работах, в том числе в 4 статьях зарубежных журналов и в 6 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 Absorption 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. Волыховым. 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 120 страницах машинописного текста, иллюстрирована 53 рисунками и 18 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.

2. Обзор литературы

2.1 Одностенные углеродные нанотрубки и нанокомпозиты на их основе

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) были открыты в 1993 году и в данный момент являются одной из самых интересных и многообещающих наноструктур [17], [18]. Большой интерес к ним вызван в связи с их уникальной атомарной структурой, а так же выдающимися химическими и электронными свойствами, такими как тепло- и электропроводность, а так же в связи с их механическими свойствами – высокие показатели модуля Юнга, сжимаемости и растяжения, высокая устойчивость на излом. ОСНТ проявляют максимальный фактор геометрической анизотропии среди всех известных наноструктур. Уникальные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) определяются не только их необычной трубчатой структурой, но и тем фактом, что они практически лишены каких-либо структурных дефектов [19]–[21].

ОСНТ представляют собой свернутый в полый цилиндр графеновый лист без каких-либо швов. Все атомы углерода в ОСНТ имеют sp^2 -гибридизацию и, соответственно, угол связи между атомами составляет 120° , а длина связи C–C $a_{C-C}=0.142$ нм. (рис 2.1).

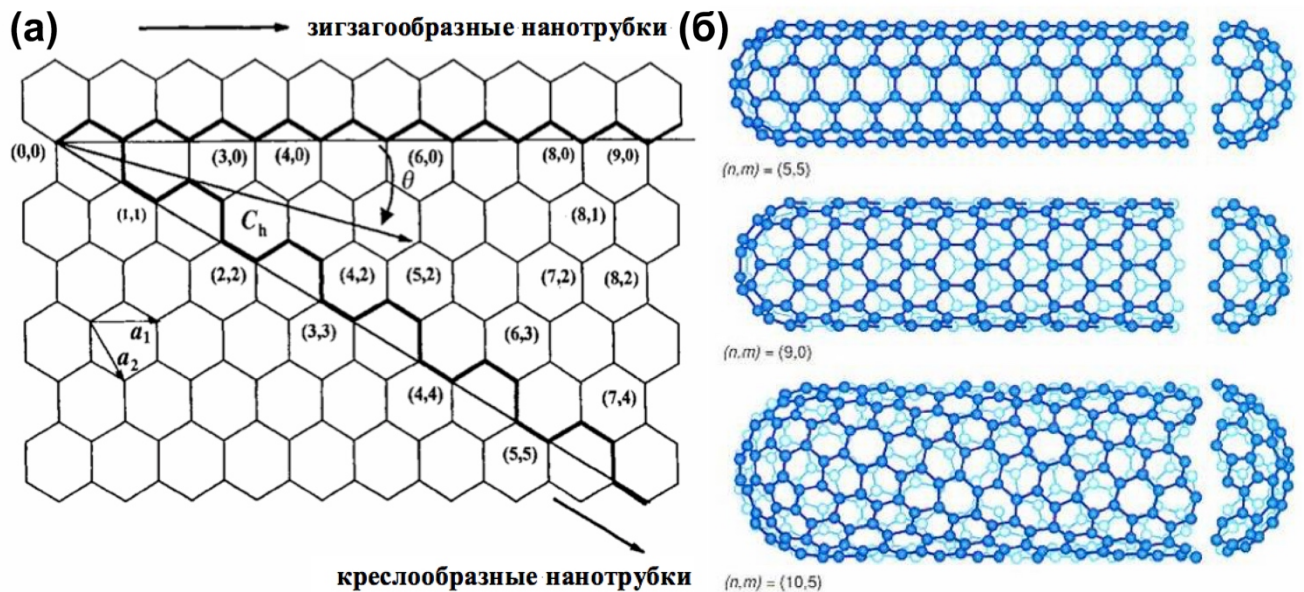


Рис. 2.1 Вектор хиральности $C_h = na_1 + ma_2$ и угол хиральности θ (а). ОСНТ с различным вектором свертки графитового слоя (б).

Структура бездефектной ОСНТ полностью описывается вектором хиральности (C_h) – вектором, вдоль которого происходит свертка графенового листа. Как видно из рис. 2.1, вследствие гексагональной симметрии графенового листа набор неприводимых друг к другу векторов ограничивается сектором в 30° . В зависимости от вектора хиральности все ОСНТ относятся к нескольким типам – зигзагообразные ($\theta = 0^\circ$, $C_h = (n, 0)$), креслообразные ($\theta = 30^\circ$, $C_h = (n, n)$) и хиральные ($0 < \theta < 30^\circ$, $C_h = (n, m)$).

Электронные свойства ОСНТ полностью определяются их вектором хиральности [21]. Креслообразные ОСНТ и зигзагообразные с вектором хиральности $(n, 0)$, $n = 3k$ (где k – целое число) – обладают металлическим типом проводимости, а при $n \neq 3k$ – полупроводниковым. В результате граничных условий, накладываемых на графеновый лист при формировании ОСНТ в их плотности электронных состояний присутствуют особенности – сингулярности ван Хова (рис 2.2).

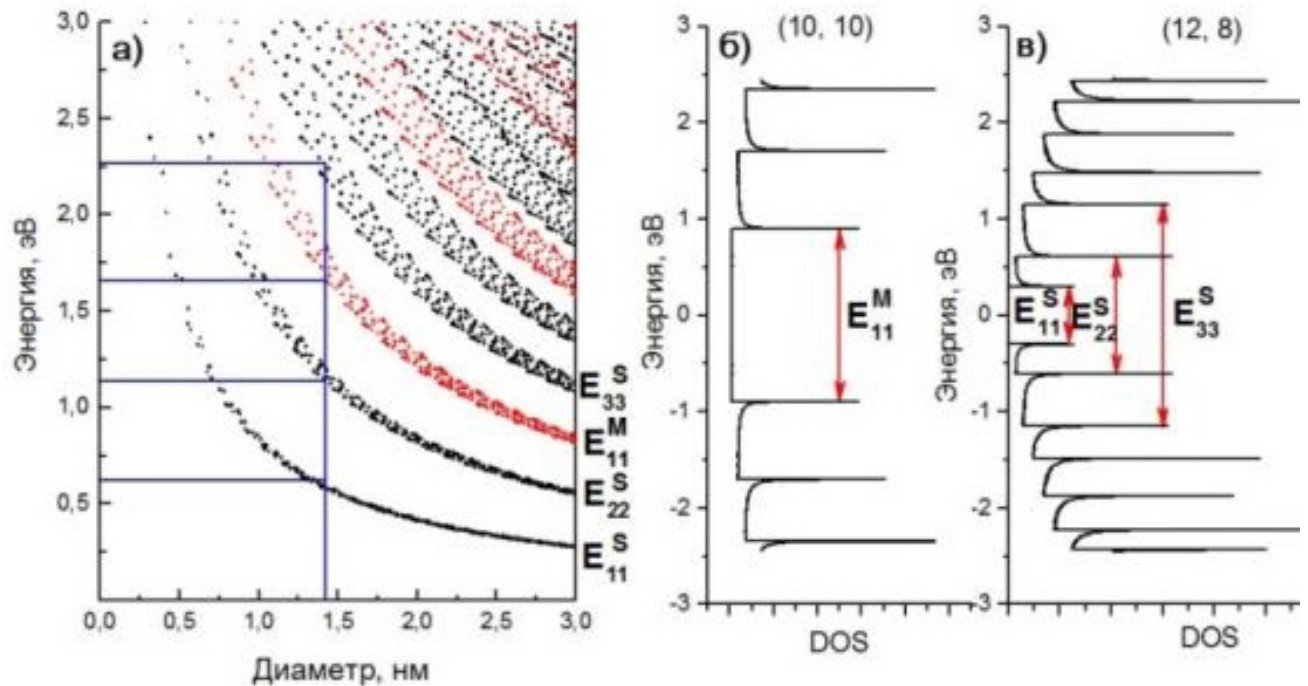


Рис. 2.2 График Катауры (а). Плотность электронных состояний металлической (б) и полупроводниковой (в) ОСНТ.

На рис. 2.7 показаны электронные плотности состояний для (10,10) и (12,8) ОСНТ. Можно видеть, что на уровне Ферми для металлической нанотрубки имеется конечная плотность состояний, а для полупроводниковой – энергетическая щель. Расстояния между сингулярностями ван Хова зависят от диаметра нанотрубок и формируют разрешенные энергетические переходы, характерные для трубок определенной хиральности.

Благодаря уникальной атомной структуре и электронным свойствам УНТ занимают важное место как перспективный объект в разработке элементов наноэлектроники (устройства памяти, эмиттеры, нанопровода и пр.), наноэлектротехнических систем, наполнителей нанокompозитов (нацеленных на увеличение прочности и функциональности объемных материалов), зонды для сканирующей зондовой микроскопии и т.д. Одной из важнейших областей технологического применения ОСНТ стала разработка нового поколения полевых транзисторов [22].

Модификация нанотрубок позволяет напрямую регулировать их электронные свойства. Одним из простейших способов управляемой модификации ОСНТ является заполнение каналов нанотрубки соответствующими соединениями [23]. Введение вещества в нанотрубку может привести как к полному изменению зонной структуры нанотрубки (в случае если инкапсулируемое вещество активно взаимодействует со стенками нанотрубки, например фторированные ОСНТ), или же только к смещению электронной плотности в приближении модели жестких зон [24], [25]. В простейшем случае, если донор электронов с уровнем Ферми расположенным выше чем уровень Ферми ОСНТ вводится в металлические нанотрубки, то электронная плотность на стенках нанотрубок, а так же проводимость нанокompозита, повышаются, в то время как электронный акцептор с уровнем Ферми расположенным ниже чем уровень Ферми ОСНТ будет снижать электронную плотность на ОСНТ, а также может индуцировать переход нанокompозита в полупроводниковое состояние [26]–[28]. Таким образом, подход, основанный на переносе электронов при введении электронодонорных или электроноакцепторных соединений (металлы, полупроводники, диэлектрики) в каналы одностенных углеродных нанотрубок, позволяет контролировать электронную структуру ОСНТ, а так же создавать p-n переходы внутри одной нанотрубки, если каналы частично заполнены.

Синтез заполненных нанотрубок был впервые описан Ajayan и Iijima в 1993 году, они использовали многостенные нанотрубки как «молекулярные контейнеры» для свинца [29]. Эти экспериментальные результаты подтвердили теоретические предположения о существовании достаточно сильных капиллярных сил внутри углеродных нанотрубок, которые могут удерживать газы или жидкости внутри каналов [30]. Позже другие исследователи разработали и применили этот подход для заполнения углеродных нанотрубок различными галогенидами металлов M^I ($M^I = \text{Li, Na, K, Cs, Rb, Ag}$), $M^{II}I_2$ ($M^{II} = \text{Ca, Cd, Co, Sr, Ba, Fe, Pb, Hg}$), $M^{III}I_3$ ($M^{III} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd}$), $(\text{Te/Sn})I_4$, Al_2I_6 , $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$, M^ICl ($M^I = \text{Na, Cs, Ti}$), $M^{II}Cl_2$ ($M^{II} = \text{Cd, Fe, Co, Pd}$), $M^{III}Cl_3$ ($M^{III} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb}$), $M^{IV}Cl_4$ ($M^{IV} = \text{Hf, Th, Zr, Pt}$), Al_2Cl_6 , $(\text{Th/V})Cl_6$, элементарными соединениями ($\text{S, Se, Te, I}_2, \text{Cs, Re, Bi, Pt, Au, Ru, Fe, Ag}$), фуллеренами ($\text{C}_{60}, \text{C}_{70}, \text{C}_{80}$), эндофуллеренами (Gd@C_{82}), $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$, оксидами ($\text{Re}_x\text{O}_y, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Sb}_2\text{O}_3, \text{CrO}_3, \text{PbO, UO}_2, \text{ZrO}_2, \text{MoO}_2, \text{NiO, CdO, La}_2\text{O}_3$), металлами ($\text{Pd, Pt, Cu, Ag, Au}$), гидроксидами (KOH, CsOH), и халькогенидами ($\text{SnSe, HgTe and CdBr}_{2-x}\text{Te}_x$) [24], [26], [31]–[39].

В настоящий момент используется несколько методов заполнения нанотрубок различными соединениями, которые разделяются на две большие группы: заполнение нанотрубок во время их роста (так называемый метод *in situ*) и инкапсуляция из газовой или жидкой фазы в полости заранее приготовленных углеродных нанотрубок (метод *ex situ*) [38].

2.1.1 Заполнение в процессе роста

Простейшим из всех методов инкапсуляции нанотрубок, предложенных на сегодняшний день, является заполнение ОСНТ в процессе каталитического роста (*in situ*). В настоящее время применяются два метода использующих стратегию *in situ* для введения неорганических соединений в нанотрубки: химическое осаждение из газовой фазы углеводородов (CCVD) и синтез посредством дугового разряда [38].

Синтез углеродных нанотрубок, заполненных различными соединениями, с помощью дугового разряда выполняется с использованием графитового электрода, анода, содержащего внедряемое вещество (обычно металлы вводятся с помощью этого метода) и катализатора. Впервые этот способ был использован для приготовления одностенных углеродных нанотрубок [17], [18]. В некоторых работах также описывается синтез заполненных многостенных углеродных нанотрубок с помощью дугового разряда. В большинстве случаев часть вещества, введенного в нанотрубки, находится в форме карбида (Cr, Mn, Fe, Ni, Pd, Y, Gd, Dy, Yb, La, Ce). Использование элементов не образующих карбиды или точный контроль специфических условий синтеза позволят внедрять простые вещества (Se, Ge, Sb, Cr, Mn, Co, Cu, Re, Au, Sm, Gd, Dy, Yb) [40], [41]. Так же было показано, что присутствие серы в графитовом аноде в каталитических количествах имеет ключевое значение для формирования заполненных нанотрубок [42]. Скорее всего сера обеспечивает формирование жидкой фазы на поверхности растущей УНТ (из-за эвтектики металл-сера), которая в свою очередь гарантирует инкапсуляцию выбранного соединения в каналы нанотрубок. Тем не менее, большой температурный градиент в области катода, который ведет к неоднородному заполнению нанотрубок, делает контроль процесса наполнения невозможным. Другим недостатком этого метода является тот факт, что он не позволяет заполнить нанотрубки переходными металлами, так как образуются твердые растворы металл-углерод или различные карбиды. Для того чтобы избежать образования карбидов может быть применен метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CVD). В этом случае пиролиз источника углерода должен сопровождаться одновременной сублимацией или разложением металлосодержащего соединения (обычно карбонилы или металлоцены) [38]. Чаще всего нанотрубки заполняют переходными металлами (Fe, Co, Ni, Cu), используемыми в качестве катализаторов роста ОСНТ [43]. Использование метода CCVD для приготовления нанокмполитов со структурой «1D кристалл@ОСНТ» не всегда удобно из-за необходимости точно контроля температур и ограниченного числа комбинаций источник углерода – гость. Таким образом, методы CCVD и дугового разряда дополняют друг друга в плане первоначального выбора соединений.

Методы *in situ* не позволяют заполнять нанотрубки каким-либо нестабильным или сложным по химическому составу соединением (оксиды металлов, соли), так как эти методы

требуют поддержания относительно высокой температуры и восстановительных условий на протяжении всего синтеза. Главным недостатком стратегии *in situ* заполнения ОСНТ является его низкая эффективность: выход заполненных нанотрубок не превышает нескольких процентов. Эти недостатки способствовали разработке *ex situ* методов заполнения ОСНТ, представленных ниже.

2.1.2 Заполнение *ex situ*

Заполнение синтезированных нанотрубок является наиболее универсальным подходом к формированию заполненных нанотрубок. Эта техника позволяет заполнять одностенные углеродные нанотрубки практически любыми химическими соединениями как из газовой, так и из жидкой фазы (в зависимости от агрегатного состояния инкапсулируемого соединения в момент контакта с нанотрубкой) [38], [44]. Данный метод содержит несколько этапов, первый из которых – открытие концов ОСНТ.

2.1.2.1 Открытие концов ОСНТ

Для того чтобы заполнить нанотрубки способом *ex situ* необходима предварительная стадия открытия концов нанотрубок, для чего используется два основных подхода: термическая обработка в окислительной газовой среде (сухой воздух или кислород), или обработка жидкими окислителями, такими как концентрированные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{SO}_4$), пероксид водорода, перманганат калия, тетраоксид осмия или смесь HF--BF_3 [29], [45], [46]. Концентрированные кислоты позволяют удалить каталитические частицы и различные примеси (аморфный углерод, полиароматические соединения и частицы графита).

Фактически окисление затрагивает как концы нанотрубок, так и их стенки. Например, обработка ОСНТ кислотой, приводит к появлению дефектов в стенках (один дефект на каждые 5 нм нанотрубки) [47]. В отличие от многостенных нанотрубок частичное окисление одностенных нанотрубок ведет к образованию отверстий, через которые соединение может проникать в трубки так же, как и через концы. Сравнительное изучение различных методов для открытия ОСНТ показало, что термическое окисление является более эффективным способом, чем обработка кислотами [23]. В первую очередь, это связано с отсутствием побочных продуктов, образующиеся во время кислотной обработки [45]. Окисление на воздухе порядка 30 мин при температуре 300-500°C по-видимому является оптимальным (рис. 2.3). При подобном способе обработки открытие нанотрубок практически полное, а потеря массы образца обычно не превосходит 40% [47].

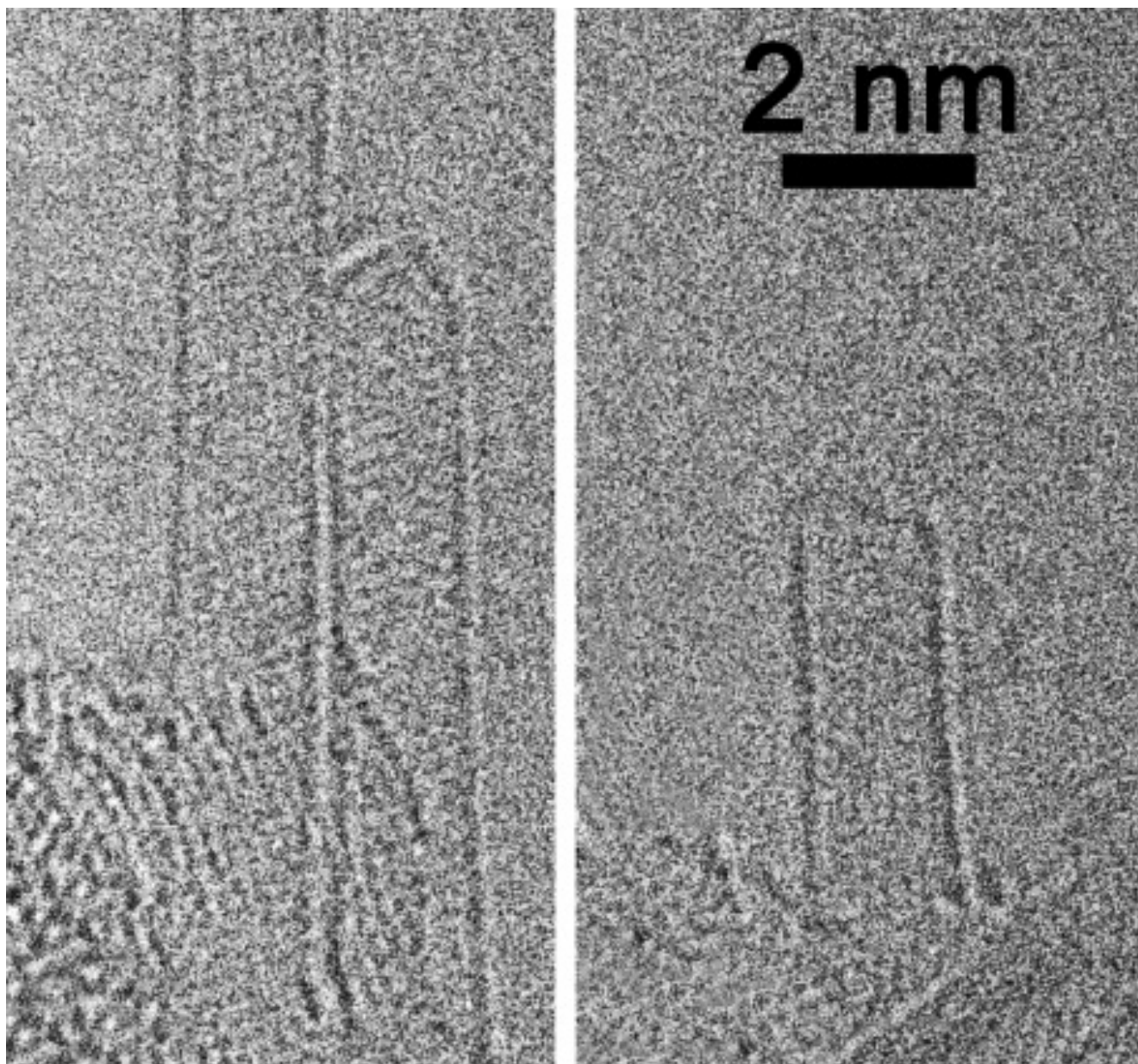


Рис.2.3 Изображение закрытых и открытых нанотрубок, после окисления на воздухе при 500°C, полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения.

2.1.2.2 Заполнение из газовой фазы

Несмотря на многочисленные исследования заполненных многостенных нанотрубок, о заполнении ОСНТ известно куда меньше [44], [48]. Как правило, заполнение нанотрубок из газовой фазы производится в вакууме при высоких температурах. Закрытые трубки нагреваются до температуры испарения (или сублимации) вводимого вещества или выше. Для того чтобы синтезировать нанокompозит «1D кристалл@ОСНТ» необходимо использовать минимальную температуру чтобы избежать деинкапсуляции. Во время отжига нанотрубок происходит капиллярной конденсации газообразной фазы вводимого вещества и таким образом вещество попадает в нанотрубку, где и кристаллизуется при последующем охлаждении.

Двухэтапный метод широко используется для заполнения нанотрубок различными фуллеренами (например C_{60} , рис.2.4), которые имеют высокое сродство к поверхности нанотрубок и высокое давление паров ($\sim 3 \times 10^{-4}$ Торр при 500°C) [49], [50]. Инкапсуляция фуллеренов происходит через концы и дефекты в стенках ОСНТ [51]. Процесс инкапсуляции сильно зависит от температуры и времени обработки нанотрубок, парциальное давление паров

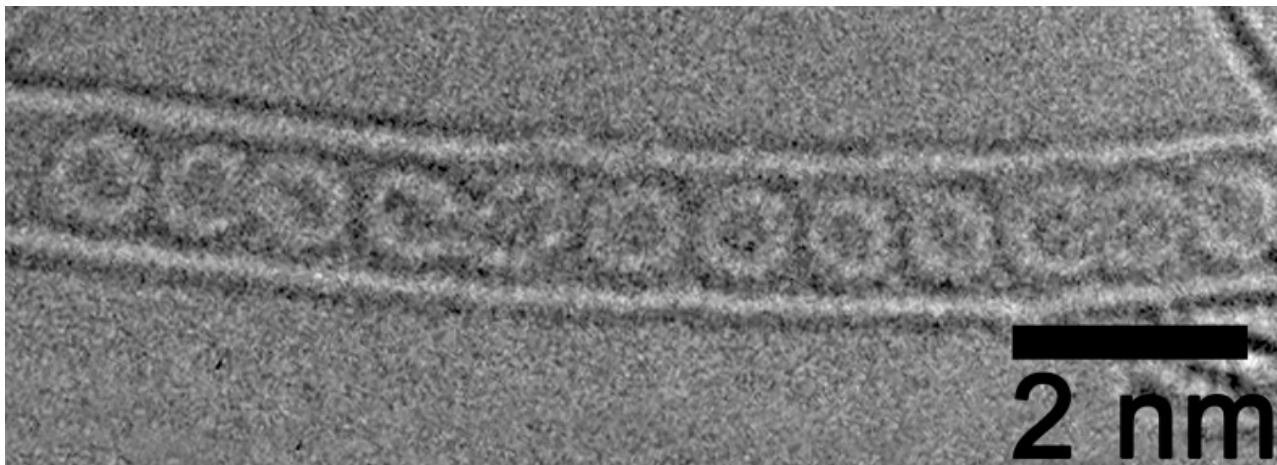


Рис.2.4 Изображение ОСНТ заполненной фуллеренами C_{60} из газовой фазы, полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения

вводимого соединения также играет существенную роль [49]. Этот процесс может занимать до двух дней, тем не менее, он позволяет достичь полного и гомогенного заполнения ОСНТ. ОСНТ могут быть заполнены из газовой фазы не только фуллеренами, но и эндофуллеренами ($M_x@C_x$) [52], [53]. Как правило, эндофуллерены синтезируют заранее посредством дугового разряда с небольшим добавлением металла в графитовый анод [53]. Затем смесь открытых ОСНТ и эндофуллеренов отжигают при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в вакуумированной трубке в течение нескольких дней [53]. Этот метод использовался для заполнения ОСНТ различными фуллеренами (C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{84} , C_{78} , C_{90}), допированными фуллеренами (Cs, K, FeCl_3), эндофуллеренами ($\text{N}@C_{60}$, $\text{La}_2@C_{80}$, $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{Er}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@C_{80}$, $\text{Dy}_3\text{N}@C_{80}$, $\text{Gd}@C_{82}$, $\text{La}@C_{82}$, $\text{La}_2@C_{82}$, $\text{Dy}@C_{82}$, $\text{Sm}@C_{82}$, $\text{Sc}_2@C_{84}$, $\text{Gd}_2@C_{92}$) [38].

Принципиальным недостатком этого подхода является ограниченный выбор соединений внедрения. Во-первых, температура испарения (сублимации) вещества должна быть ниже 1000°C , чтобы исключить возможность протекания реакции с углеродом и закрытия концов нанотрубки. Во-вторых, соединения (как правило, летучие оксиды или соли) должны сублимироваться в молекулярной форме, что тоже ограничивает число подходящих веществ. Другой серьезный недостаток этого метода состоит в том, что кластеры, формируемые конденсацией из газовой фазы, как правило, обладают дискретной структурой, блокируя внутренний объем трубок, что затрудняет формирования композитов с непрерывным заполнением.

2.1.2.3 Заполнение из суспензии или раствора

Заполнение нанотрубок из растворов было впервые применено в 1994 году для введения наночастиц NiO и UO_{2+x} в многостенные нанотрубки [54]. В течение последующих лет этот метод был использован для введения в многостенные углеродные нанотрубки частиц Ag, Au, Pt, Pd и т.д. [31], [35], [55]. В 1998 году этот метод был применен группой исследователей из университета Оксфорда для введения наночастиц Ru во внутренние каналы ОСНТ [56].

В данный момент для заполнения ОСНТ из жидкой фазы наиболее часто используются водные растворы хлоридов или нитратов (таких как RuCl_3 , AgNO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) [37], [38], [57] (Рис. 2.5). Другим популярным растворителем является азотная кислота, которая используется из-за низкого поверхностного натяжения ($43 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$). Её использование также позволяет избежать отдельной процедуры открытия нанотрубок [47]. Как правило, после пропитки раствором ОСНТ подвергают термической обработке, или гидрогенизации в токе H_2 при 150-450°C в течение нескольких часов; это приводит к образованию наночастиц металла или оксида внутри ОСНТ.



Рис. 2.5 Изображение ОСНТ заполненных наночастицами Fe полученными из раствора $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ при комнатной температуре с последующим отжигом при 300°C, получено с помощью ПЭМ высокого разрешения

Стоит отметить, что заполнение ОСНТ неорганическими соединениями с использованием суспензий или растворов может быть применено для широкого круга веществ (таких как металлы, оксиды, хлориды, фуллерены и эндофуллерены). Тем не менее, этот метод имеет ряд ограничений и недостатков [47]. Во-первых, из-за природы процесса, каналы ОСНТ могут быть загрязнены растворителем, продуктом его взаимодействия со стенками нанотрубки и/или с внедряемым веществом. Во-вторых, инкапсулированное соединение распределяется по каналу

нанотрубки неравномерно и заполнение происходит не полностью из-за находящихся во внутреннем канале ОСНТ молекул растворителя. Дальнейшее удаление растворителя приводит к образованию газообразных продуктов, способствующих деинтеркаляции внедренных нанокристаллов. Данный метод позволяет получать единичные кластеры в каналах ОСНТ размером от 2 до 100 нм, с максимальной степенью заполнения 25-30% [47]. Следует так же упомянуть, что наночастицы полученные таким образом, зачастую являются поликристаллами, в то время как с практической точки зрения монокристаллические наночастицы представляют гораздо большую ценность.

2.1.2.4 Заполнение из расплава

Непрерывное и равномерное заполнение ОСНТ методом *ex situ* было успешно реализовано из расплавов. Эта техника дает в 2-3 раза большие степени заполнения по сравнению с методом внедрения из суспензий или растворов [38], [44], [58]. Данный метод основан на проникновении расплава в каналы ОСНТ под воздействием капиллярных сил. Процесс инкапсуляции обычно проводится в условиях вакуума при температурах на 10-100°C выше температуры плавления внедряемого вещества, после чего систему медленно охлаждают, позволяя вводимым частицам кристаллизоваться. Как правило этим методом внедряются галогениды металлов, а так же вещества с низкой температурой плавления. Основными требованиями к объектам внедрения в данном методе являются низкое поверхностное натяжение ($<170 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) и низкая температура плавления ($<1100^\circ\text{C}$) (см. Таблица 2.1) [23].

Впервые *ex situ* способ введения расплавов в каналы нанотрубок был представлен в 1993 году для заполнения многостенных углеродных нанотрубок частицами PbO [29]. Степень заполнения составила 90%, что существенно превосходит показатели других методов. Позже было продемонстрировано, что этот подход может быть успешно применен для заполнения ОСНТ с предварительным открытием концов нанотрубок [59].

Ex situ инкапсуляция неорганических веществ из расплавов была использована для заполнения ОСНТ различными галогенидами металлов $\text{M}^{\text{I}}\text{I}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Ag}$), $\text{M}^{\text{II}}\text{I}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Co}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Hg}$), $\text{M}^{\text{III}}\text{I}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$), $(\text{Te}/\text{Sn})\text{I}_4$, Al_2I_6 , $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$), $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Ti}$), $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Pd}$), $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$), $\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_4$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Hf}, \text{Th}, \text{Zr}, \text{Pt}$), Al_2Cl_6 , $(\text{Th}/\text{V})\text{Cl}_6$), простыми веществами (S, Se, Te, I₂, Cs, Re, Bi, Pt, Au, Ru, Fe, Ag), фуллеренами (C₆₀, C₇₀, C₈₀), эндофуллеренами (Gd@C₈₂), смесью $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$, оксидами (Re_xO_y, V₂O₅, Sb₂O₃, CrO₃, PbO, UO₂), гидроксидами (KOH, CsOH), и халькогенидами (SnSe, HgTe and CdBr_{2-x}Te_x) [6], [38], [44], [60]–[63].

В таблице 2.1 приведены значения коэффициентов поверхностного натяжения и температуры плавления некоторых инкапсулированных веществ, а так же температуры интеркаляции и степени заполнения [38], [44], [59], [60]. Согласно данным просвечивающей

электронной микроскопии (ПЭМ), степень заполнения внутренних каналов нанотрубок составляет от 50% до 90%.

В большинстве случаев инкапсулированные наночастицы находятся в форме одномерных нанокристаллов внутри ОСНТ. На основе микрофотографий ПЭМ (Рис. 2.6 а,с) были предложены структурные модели одномерных нанокристаллов (Рис. 4 b,d) [58], [64].

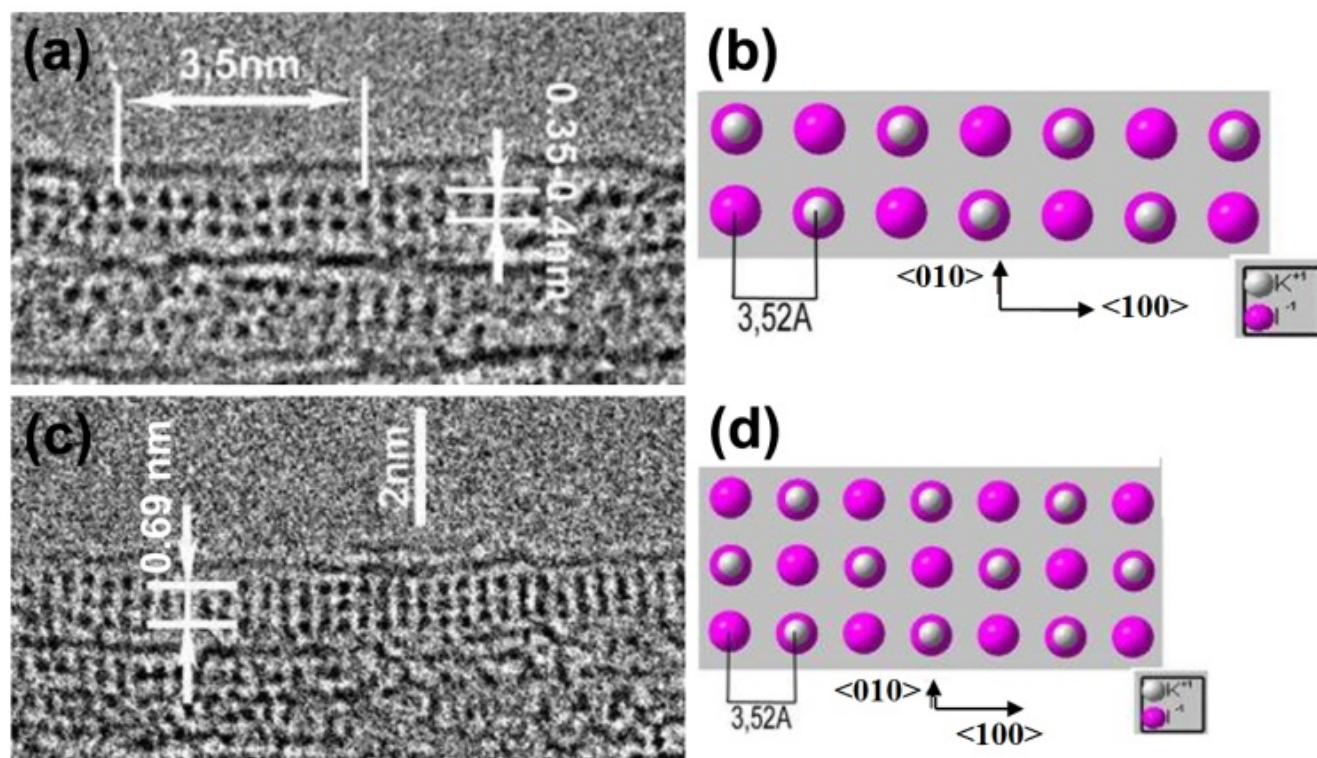


Рис. 2.6 Изображения нанокристаллов KI внутри каналов ОСНТ (а,с) и атомная модель 1D кристаллов (b,d), полученные с помощью ПЭМ высокого разрешения.

Таблица 2.1. Значения коэффициентов поверхностного натяжения и температур плавления внедряемых веществ, температуры интеркаляции нанокмпозитов «1D-кристалл@ОСНТ» (внедрение из расплава) и степени заполнения.

Материал	γ [мН·м ⁻¹]	T _{пл.} [°C]	T _{инт.} [°C]	Степень заполнения [%]
AgCl	113–173	560	560–660	40-50
AgBr	151	432	532–590	40-50
AgBr _{0.2} Cl _{0.8}	173	410	510	40-50
AgI	171	455	555	80-90
Al	860	660	—	
BaI ₂	130	740	840	< 10
Bi ₂ O ₃	200	825		
CaI ₂	83	784	884	< 10
Cs	67	29		

Материал	γ [мН·м ⁻¹]	T _{пл.} [°C]	T _{инт.} [°C]	Степень заполнения [%]
CsI	69	627	727	30-40
CuCl	—	430	530	30-50
CuBr	—	492	590	60-80
CuI	—	606	705	>90
EuCl ₃	—	850	860	20-40
FeCl ₂	—	674	774	
FeBr ₂	—	684	784	
FeI ₂	—	587	687	50-60
CoBr ₂	—	678	778	
Ga	710	30	—	
GdCl ₃	92	609	659	20-40
Hg	490	−38	—	
HF	117			
HNO ₃	43			
K	117	336		
KCl	93	771	870	
(KCl) _x (UCl ₄) _y	44-65	335, 562	435, 662	< 10
KI	70	681	781	60-80
LaCl ₃	109	860	910	20-40
LiI	94	449	549	20-30
NaI	81	661	761	10-20
NdCl ₃	102	784	834	20-40
Pb	470	327	—	
PbO	132	886		80-90
Re ₂ O ₃	32	220	250	50-60
Rb	77	39		
RbI	70	647	747	60-70
S	61	115	165	20-30
Se	97	221	320	20-40
Te	190	450	520	20-40
SnTe	—	807	907	60-70

Материал	γ [мН·м ⁻¹]	T _{пл.} [°C]	T _{инт.} [°C]	Степень заполнения [%]
TbCl ₃	–	588	638	20-40
SmCl ₃	–	686	706	20-40
UCl ₄	27	590	690	< 10
V ₂ O ₅	80	690		
YbCl ₃	–	854	904	20-40
ZrCl ₄	1.3	437	487	50-70

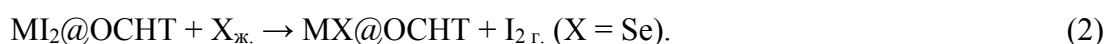
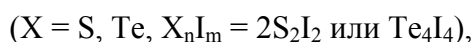
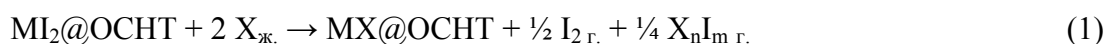
Ex situ заполнение из расплава имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами – возможность использовать большее число соединений для заполнения ОСНТ, простота подхода, равномерность заполнения, высокая степень заполнения (порядка 90%) и высокая кристалличность синтезированных наночастиц. Также преимуществом является отсутствие каких-либо растворителей или побочных продуктов (оксиды, карбиды), загрязняющих систему «1D-кристалл@ОСНТ». Это делает *ex situ* метод заполнения одностенных углеродных нанотрубок из расплава наиболее эффективным для синтеза систем «1D-кристалл@ОСНТ» из всех разработанных на данный момент.

2.1.3 Направленный синтез во внутренних каналах ОСНТ

Несмотря на свою эффективность, заполнение из расплавов имеет ряд ограничений. Этот метод не может быть применен к соединениям с поверхностным натяжением превышающим 170 мН·м⁻¹ и температурой плавления выше 1100°C. Это существенно ограничивает возможности прямого введения в каналы ОСНТ многих металлов (из-за высоких значений коэффициента γ их расплавов) и ковалентных соединений (таких как оксиды и халькогениды) из-за высокой температуры плавления. С другой стороны, инкапсуляция наночастиц металлов в полупроводниковые ОСНТ или полупроводников в металлические трубки ожидаемо должна давать наиболее заметные изменения в электронной структуре одностенных углеродных нанотрубок [33], [65], [66]. Более того, низкоразмерные широкозонные полупроводники типа A^{II}B^{VI} и A^{IV}B^{VI} с радиусом экситонов порядка нескольких нанометров (например CdS – 4.8 нм) интересны как для изучения квантово-размерных эффектов, так и для применения в светоизлучателях, сенсорах, солнечных батареях и т.д. [67].

Хотя прямое заполнение нанотрубок полупроводниковыми материалами, имеющими высокие температуры плавления невозможно, такие материалы могут быть синтезированы во внутреннем канале ОСНТ в несколько этапов [33]. На первой стадии \каналы нанотрубок заполняются легкоплавкими галогенидами металлов (ZnI₂, CdI₂, PbI₂) с использованием

капиллярного метода при температурах превышающих температуры плавления на 100°C ($T_{\text{пл.}} = 446, 388$ и 412°C , соответственно). Полученные композиты $\text{MI}_2@\text{ОСНТ}$ подвергаются сульфидированию, селенированию или теллурированию при обработке расплавами халькогенов:



Медленное охлаждение халькогенидов, синтезированных в каналах ОСНТ, приводит к их кристаллизации в форме одномерных кристаллов. Предполагается, что атомы халькогенов переносятся в одностенные нанотрубки, заполненные йодидами (MI_2), а газообразные молекулы I_2 и $\text{X}_n \text{I}_m$ образующиеся в реакциях (1) и (2) покидают внутренние каналы ОСНТ через дефекты в стенках [33]. Это предположение согласуется с наблюдаемым разрушение одномерных кристаллов внутри каналов ОСНТ при облучении системы пучком высокоэнергетических электронов, которое приводит к выходу внедренного вещества через дефекты в стенках нанотрубок, с последующим разложением на поверхности [68].

Данный метод, основанный на проведении химической реакции во внутренних каналах ОСНТ, был успешно применен для синтеза одномерных кристаллов полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (Рис. 2.7) с высокими температурами плавления (вплоть до 1750°C) и запрещенными зонами от 0.3 до 3.7 эВ [33].

2.1.4 Введение функциональных групп

Химическая модификация активированных углей и углеродных волокон хорошо изучено. Разработано несколько методов введения кислородсодержащих групп на их поверхность [69], [70].

Поведение кислотных групп на поверхности нанотрубок, обработанных HNO_3 , было изучено в работе [71]. Концентрация таких групп на нанотрубках выше, чем на обработанном в аналогичных условиях графите. Окисление нанотрубок в смеси H_2SO_4 - HNO_3 дает большую плотность функциональных групп на поверхности, чем в HNO_3 [72].

Помимо окисления в литературе также описано фторирование нанотрубок элементарным фтором что приводит к прикреплению фтора к атомам углерода, в результате чего они переходят в состояние sp^3 -гибридизации. При этом происходит перестройка зонной структуры как металлических, так и полупроводниковых нанотрубок с образованием материала с большой запрещенной зоной [73]. Согласно данным элементного анализа, максимальная степень

фторирования нанотрубок соответствует формуле C_2F . В работе [74] было проведено иодирование ОСНТ и было показано, что ковалентное прикрепление иода к внешней поверхности ОСНТ не приводит к изменению электронных свойств нанотрубок.

2.1.5 Декорирование ОСНТ

Помимо интеркаляции и введение функциональных групп, трубки также можно модифицировать без образования новой химической связи. Для получения таких композитных наноструктур чаще всего используют методы мягкой химии. Однако предлагают и новые пути. Так, американские исследователи [75] разработали контролируемый метод «сборки» с использованием силы электростатического поля (ESFDA – electrostatic force directed assembly). Он основан на создании потока заряженных наночастиц, осаждаемых на одностенные и многостенные углеродные нанотрубки, размещенные на медной сетке, к которой приложено высокое напряжение. В процессе можно контролировать плотность упаковки наночастиц на поверхности нанотрубок, а также добиваться осаждения частиц нужного размера. Более того, метод позволяет наносить смесь металлических и полупроводниковых наночастиц (авторы показали это на примере SnO_2 и Ag), и не только на УНТ, но и на нанопроволоках, наностержнях, более крупных частицах.

Китайские исследователи предлагают весьма оригинальный вариант темплатного метода, широко применяемого в синтезе нанотрубок (с использованием анодного оксида алюминия) [76]. Вместо стандартного синтеза УНТ в нанопорах, с последующим осаждением металла, на первой стадии использовали осаждение наночастиц платины на внутреннюю поверхность пор. Для этого темплейт погружали в раствор H_2PtCl_6 , после чего проводили соответствующую термообработку. Таким образом, дисперсность и размер наночастиц Pt были определены до синтеза нанотрубок. Нанотрубки в порах синтезировали модифицированным методом химического осаждения из газовой фазы. Были получены нанотрубки с равномерно распределенными на внешней поверхности наночастицами платины размером ~ 5 нм. Тем не менее, наиболее распространенными по-прежнему являются химические методы, когда прекурсор металла осаждают на поверхность УНТ, а затем переводят в наночастицы металла с помощью восстановителя. В некоторых работах применяют электрохимическое восстановление – так, в [77] Pt-наночастицы формировали на одностенных УНТ и фуллеренах путем электроосаждения в растворе H_2PtCl_6 . Заметные успехи, достигнутые в последнее время, обусловлены разработкой новых способов функционализации, в частности, в работе американских исследователей с использованием перманганата калия на поверхности углеродных нанотрубок получены наночастицы платины с узким распределением по размерам 2.0-3.5 нм [78].

Необходимо отметить, что, поскольку в этих работах нанотрубки были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы при сравнительно невысокой температуре (700°C), они имели массу дефектов, и это облегчало образование функциональных групп на их поверхности. Важную роль дефектов в формировании наночастиц платины на УНТ подтверждают и в работах [79], [80].

2.1.6. Структура нанокомпозитов типа 1D кристалл@ОСНТ

Наноструктуры «1D-кристалл@ОСНТ» вызывают огромный интерес с точки зрения как теоретических исследований так и их возможных применений. Так как эта область исследований активно развивается только последние 20 лет, то информации о свойствах подобных композитов крайне мало. То же касается моделирования структур и электронных свойств заполненных нанотрубок [65], [66]. Экспериментальные исследования в основном сфокусированы или на изменении запрещенной зоны ОСНТ, путем заполнения их электронодонорными или электроноакцепторными соединениями, или на изменении атомарной и электронной структуры инкапсулированных соединений под действием сильной деформации материалов внутри ОСНТ [81].

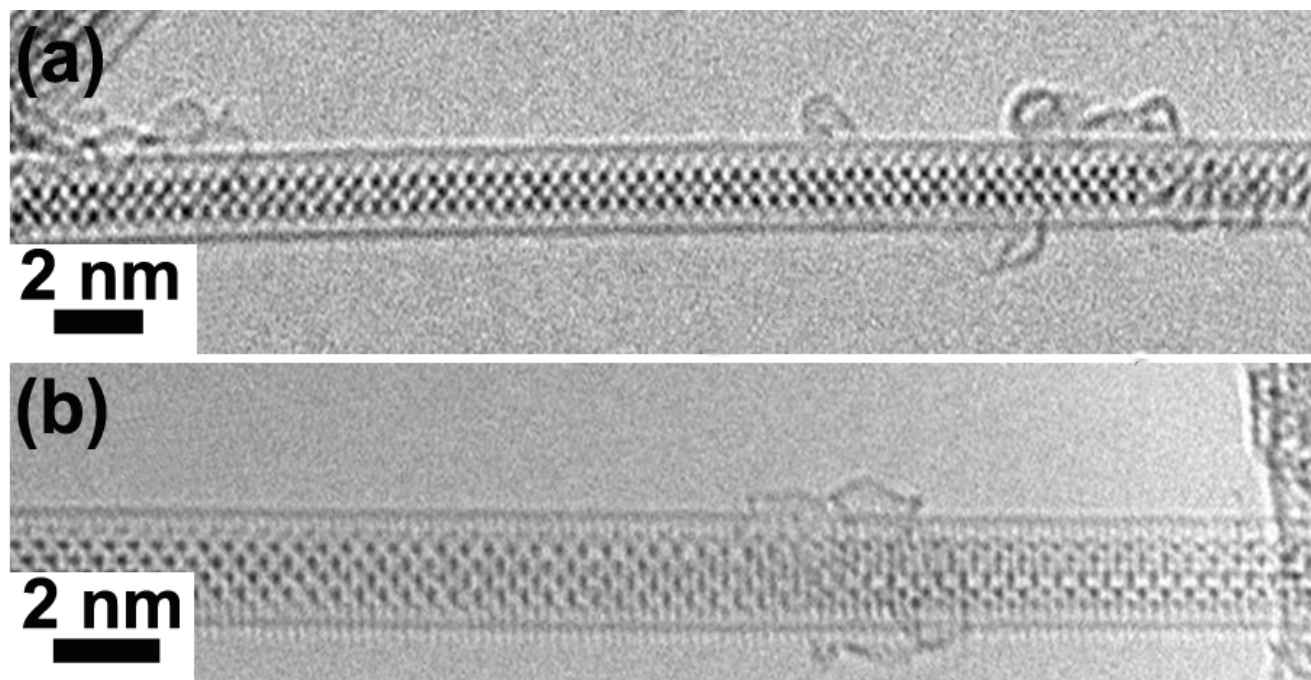


Рис. 2.7 Изображение композита $\text{PbTe}_{x}\text{I}_{2-2x}\text{@SWNT}$ (два типа наблюдаемых проекций) полученное с помощью ПЭМ высокого разрешения.

Нанокомпозиты «1D-кристалл@ОСНТ» лучше всего изучены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). Так как сам композит представляет из себя одномерный кристалл внутри нанотрубки, ПЭМ показывает как кристаллографически упорядоченное расположение атомов так и атомные колонки (Рис. 2.5). Впервые метод

просвечивающей электронной спектроскопии был применен для изучения одномерных кристаллов KI@ОСНТ [39], [82]. В этих системах наблюдались 1D-кристаллы KI содержащие 2x2 или 3x3 атома в сечении, в зависимости от диаметра трубки. Заполненные фуллеренами ОСНТ также рассматривают как наноккомпозит «1D-кристалл@ОСНТ» [83].

Следует отметить, что в ОСНТ различных диаметров внедряемое вещество может формировать кристаллы отличающиеся количеством атомов в поперечном сечении или симметрией [6], [36], [61], [84]. Структура подобных нанокристаллов отличается от объемных веществ симметрией, длинами и углами связей.

Нарушение геометрических параметров одномерных нанокристаллов очевидно вызвано стерическими ограничениями вызываемыми стенками нанотрубки, а так же подстройкой структуры нанокристалла под внутренний диаметр ОСНТ [36], [44]. Для некоторых систем пространственное ограничение, накладываемое на интеркалированное вещество, ведет к образованию 1D-кристаллов, со структурой, которая не свойственна объемным соединениям. Например, 3D-AgBr – кубический, в то время как 1D-AgBr, образующийся в ОСНТ, имеет гексагональную структуру, которая отсутствует на равновесной фазовой диаграмме для объемного вещества при н.у. В определенных ситуациях образуются совершенно новые структуры, с новыми свойствами (включая симметрию пятого порядка) [25], [85]–[87].

Структура одномерных кристаллов в ОСНТ во многом определяются кристаллографической ориентацией нанокристалла по отношению к оси нанотрубки (продольная ось одномерных кристаллов может соответствовать различным кристаллографическим направлениям объемного материала); уменьшением координационного числа атомов в инкапсулированном неорганическом веществе; разницей между параметрами кристаллической решетки для одномерных и объемных кристаллов; а так же формированием нанокристаллов с кристаллической решеткой нетипичной для объемных материалов [36], [38], [44].

Ориентация нанокристаллов связана с диаметром нанотрубки: внедряемое вещество стремится сохранять стехиометрию даже при минимальных размерах канала, что во многом определяет выбор кристаллографических осей [87]. Параметры решетки нанокристалла вдоль оси нанотрубки менее искажены, поскольку в данном направлении кристалл не испытывает практически никаких стерических затруднений. Тем не менее, некоторые работы отмечают растяжение/сжатие одномерной кристаллической решетки вдоль оси ОСНТ. В частности этот эффект наблюдался для KI, CuI, Ag, Sb₂O₃, нанокристаллов KI, а так же фуллереновых цепочек (C₆₀)_n [58], [82], [88]. Наблюдаемое искажение решетки может достигать 14%. Растяжение (или сжатие) параметров решетки вдоль оси ОСНТ, скорее всего, вызвано сжатием/растяжением элементарной ячейки в поперечном направлении; тогда как объем ячейки остается неизменным.

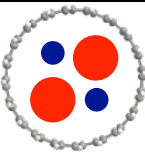
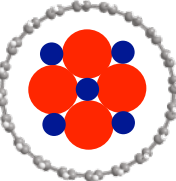
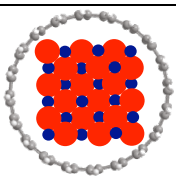
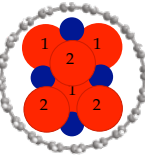
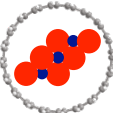
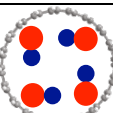
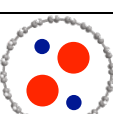
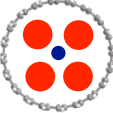
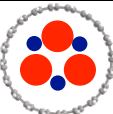
Анализ возможных конфигураций одномерных кристаллов, находящихся в ОСНТ, показал, что структура кристалла больше всего зависит от диаметра нанотрубок (Таблица 2.2). На данный момент зарегистрировано несколько геометрий кристаллов в каналах ОСНТ, необычных для объемных веществ. Так как большинство таких кристаллов тяжело описать с помощью традиционных пространственных групп, используют следующие обозначения:

1. Элементарная ячейка одномерно кристалла обозначает $(A_xB_y)_n/L$, где n отвечает числу молекулярных единиц, а L числу слоев в элементарной ячейке.
2. Чтобы описать решетку одномерного кристалла добавляют дополнительное обозначение симметрии на основе решеток Бравэ с поворотными осями C_n (или осями инверсии S_n) расположенными вдоль трубки, буквой P будем обозначают примитивную решетку, C - базоцентрированную и F - гранецентрированную структуру.
3. Когда соотношение диаметров анион/катион для одномерного кристалла велико, доступно некоторое число вакантных катионных позиций в структуре, и катионы могут легко мигрировать внутри канала. В этом случае катионные позиции не могут быть просто определены, и обозначения симметрии применимы только к подрешетке анионов. Тем не менее, несколько детальных исследований, выполненных с имитацией изображения микроскопии, позволяют различить катионные формы одномерного кристалла.
4. Для ряда кристаллов можно наблюдать формирование спиральных структур. Наиболее распространенными примерами являются $I_2@ОСНТ$, $RbI@ОСНТ$ и $H_2O@ОСНТ$ [86], [89]–[91]. Для этих кристаллов используют обозначение $1/N(A_xB_y)_n/L$, где N это число элементарных ячеек на период поворота, $N=\phi/360$, где ϕ - угол поворота (искажения) для элементарной ячейки.

Наиболее интересные структурные изменения наблюдаются в ОСНТ с малым диаметром, где параметр решетки сравним с диаметром нанотрубки. Более того, структурные отклонения чаще всего наблюдаются для сложных объемных структур. Очевидно, правила упаковки для невзаимодействующих атомов внутри канала ОСНТ должны соответствовать простым геометрическим соображениям (Таблица 2.3). Эти структуры типичны для инертных металлов, кристаллизующихся в ОСНТ. Тем не менее, из-за недостатка информативных исследований методом высокоразрешающей ПЭМ, в литературе можно найти лишь несколько примеров [35], [51].

Другой простой случай это ионные кристаллы, такие как галогениды щелочных металлов, например KI . Все проекции кристаллов KI разрешаются в простую кубическую

Таблица 2.2. Структурные параметры нанокмпозитов «1D-кристалл@ОСНТ» полученных с помощью ПЭМ высокого разрешения

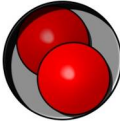
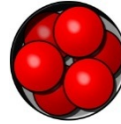
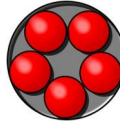
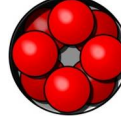
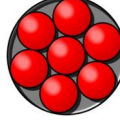
Соединение	d_1 ОСНТ [нм]	Тип упаковки	Формула ячейки	Гр. симм. крист.	d_2 крист. [нм]	Растяжение [%]		$d_2/(d_1-d_{001}$ графит)
						$\perp$ ОСНТ	$\parallel$ ОСНТ	
KI	1,4		$(\text{MI})_{4/2}$ Helix 1/20	$P\bar{4}$	1,06	+14	+14	0,995
RbI	1,4				1,00	+6,4	-1,8	0,957
CsI	1,4				1,11	+7,1	+2,9	1,042
LiI	1,6		$(\text{MI})_{9/2}$	F4 (fcc)	1,13	+25	+25%	0,893
KI	1,6				1,31	+7,4	+4,9%	1,036
CsI	1,6				1,25	+9,3	+2,3	0,988
NaI	2,5		$(\text{NaI})_{36/2}$	$P\bar{4}$	2,00	+4	+4,7	0,924
AgBr	1,4		$(\text{MHal})_{6/2}$	$P\bar{2}mm$	0,98	-2	+4,9	0,920
AgI	1,4				1,11	-4,5	-0,7	1,042
CuBr	1,4				1,00	0,0	+2,1	0,957
CuI	1,4				1,06	-2,8	+2,3	0,995
BaI ₂	1,4			P2	1,21	-	-	1,136
PbI ₂	1,6							
HgTe	1,36		$(\text{HgTe})_{4/2}$	$P\bar{4}$	0,99	-	-	0,966
SnSe	1,4		$(\text{MChal})_{4/2}$	$P\bar{4}$	0,91	-	-	0,854
SnTe	1,35				0,84	+10,3	-16,7	0,828
SnTe	1,35		$(\text{SnTe})_{5/2}$	C4	1,08	+4,8	-7,0	1,064
CdS	1,4		$(\text{CdS})_{6/2}$	$P\bar{6}$	0,86	+6,4	+9,5	0,832

решетку (001) расположенную вдоль оси канала трубки. Этот структурный мотив меньше всего подвержен ограничению нанотрубкой: в трубках малого диаметра (ниже 1.5 нм) формируются

$(MX)_4/2$ *fcc* кристаллы (2x2), для трубок диаметром 1.5-1.7 нм типичны кристаллы $(MX)_9/2$ *fcc* (3x3), тогда как для трубок с большим диаметром образуются объемные решетки типа NaCl. В таком случае, большинство структурных изменений связаны изменениями межатомных расстояний и увеличением объема ячейки. Стоит отметить, что интеркалированный в ОСНТ CsI так же имеет тип решетки NaCl, несмотря на то, что объемная структура имеет *bcc* симметрию.

Степень кристалличности и структура одномерного нанокристалла сильно зависит от соотношения между структурными параметрами инкапсулируемого вещества и от внутреннего диаметра канала ОСНТ. Например, для ряда $AgHal@ОСНТ$ (Hal = Cl, Br, I) степень кристалличности наночастиц введенных в канал ОСНТ, увеличивается при переходе от хлоридов к йодидам, предположительно из-за увеличения радиуса галогена от Cl к I [$r(Cl^-) = 1.67 \text{ \AA}$, $r(Br^-) = 1.82 \text{ \AA}$, $r(I^-) = 2.06 \text{ \AA}$]; что ведет к увеличению длины связи M-Hal в этом ряду [12], [92].

Таблица 2.3 Геометрия невзаимодействующих упаковок атомов внутри одномерной полости

D/d		D/d		D/d	
1,00 – 2,00		2,15 – 2,41		2,70 – 3,00	
2,00 – 2,15		2,41 – 2,70		3,00 – 3,30	

Структура нанокристалла может меняться в зависимости от изменения диаметра нанотрубки (например и $PbI_2@ОСНТ$) [6], [84]. На данный момент экспериментально установлено что бромиды серебра $(MHal)_6/2$ могут менять свою симметрию с $P\bar{2}1m$ в трубках с хиральностями (19, 0) и (18, 0) на $P\bar{2}1$ в трубках с хиральностями (17,0) из-за сжатия и растяжения осей $\langle 111 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$ соответственно [93].

Таким образом, общий эффект ограничения следует рассматривать относительно отношения «размер нанокристалла/диаметр ОСНТ». Согласно известным данным, можно выделяют следующие случаи несоразмерности нанокристалла и диаметр ОСНТ:

1. $d_{\text{крист.}}/(d_{\text{ОСНТ}} - d_{\text{графит}}(00l)) < 0,8$

Кристаллы очень нестабильны и подвержены фазовым превращениям, которые приводят к более устойчивым конфигурациям. Эти структуры можно наблюдать в качестве интермедиатов во время деинтеркаляции, вызванной облучением пучком электронов [68].

2. $0,9 < d_{\text{крист.}}/(d_{\text{ОСНТ}} - d_{\text{графит}}(00l)) < 1$

Это наиболее распространенный случай. Кристаллическая решетка слегка растягивается, чтобы лучше соответствовать диаметру канала ОСНТ. Обычно это связано с уменьшением параметра решетки вдоль оси трубки при постоянном объеме элементарной ячейки. Образование хиральных структур может появляться вследствие сильного взаимодействия между кристаллом и ОСНТ. В некоторых случаях решетка может увеличиваться как вдоль, так и поперек трубки, это является доказательством сильного взаимодействия между кристаллом и ОСНТ.

3. $d_{\text{крист.}}/(d_{\text{ОСНТ}} - d_{\text{графит}}(00l)) \approx 1$

Диаметр нанотрубки хорошо соответствует размеру кристалла, кристалл стабилен даже под воздействием облучения пучком электронов [68]. Может происходить небольшое изменение параметров ячейки, в то время как объем остается неизменным.

4. $1 < d_{\text{крист.}}/(d_{\text{ОСНТ}} - d_{\text{графит}}(00l)) < 1,1$

Наблюдается небольшое ограничение для кубической и гексагональной фаз. Параметр одномерного кристалла может быть уменьшен на величину до 10% в поперечном сечении, это сопровождается искажением кристаллической решетки и увеличением параметра вдоль ОСНТ. В таком случае нанотрубка может деформироваться. Кристаллы слоистых структур могут оставаться стабильными даже при больших соотношениях диаметров ввиду способности ОСНТ к деформации, как это наблюдалось для $\text{PbI}_2@OСНТ$ [6]. Для симметричных кристаллов так же наблюдалась небольшая деформация нанотрубки [64].

5. $1,2 < d_{\text{крист.}}/(d_{\text{ОСНТ}} - d_{\text{графит}}(00l))$

Кристаллы очень нестабильны и подвержены фазовым превращениям, которые приводят к более устойчивым конфигурациям. Эти структуры можно наблюдать в качестве интермедиатов во время деинтеркаляции, вызванной облучением пучков электронов [68].

Большинство структур одномерных кристаллов внутри ОСНТ оказались метастабильными [44]. Это было продемонстрировано для наночастиц галогенидов металлов (таких как AgBr , AgI , CoCl_2). После удаления оболочки углеродной нанотрубки, эти частицы теряли форму нанопроволок [94]. Сообщалось также о динамическом поведении наночастиц ZrCl_4 , Re_xO_y и CuI в канале ОСНТ под воздействием пучка электронов [23], [84], [95]. Наночастицы ZrCl_4 образуют кластеры, частицы Re_xO_y равномерно вращаются внутри НТ, в то время как одномерные кристаллы CuI деинкапсулируются на поверхность нанотрубки и разлагаются с образованием металлической меди. Изучение $1D\text{-CuI}@OСНТ$ методом ПЭМ высокого разрешения в режиме реального времени пролило свет на 2 феномена: (1) кристаллы CuI вращаются и колеблются в канале нанотрубки; (2) CuI выходит из нанотрубки через макро-

дефекты [68]. В ряде изображений (некоторые показаны на Рис. 2.8) небольшой фрагмент одномерного кристалл CuI (порядка 5.1 нм в длину) двигался и вращался внутри нанотрубки. К концу процесса сканирования кристалл разрушился. Причиной движения кристалла и его выхода из нанотрубки послужила генерация заряда на стенках ОСНТ в совокупности с генерацией OH^- ; эти частицы взаимодействовали со стенками ОСНТ, что приводило к возникновению дефектов в графеновом слое. Наблюдаемые эффекты позволили предложить технику контролируемой деинкапсуляции нанокристаллов. В случае ее применения, для частичного удаления кристалла, метод обеспечивает формирование р-п-перехода в пределах единичной ОСНТ.

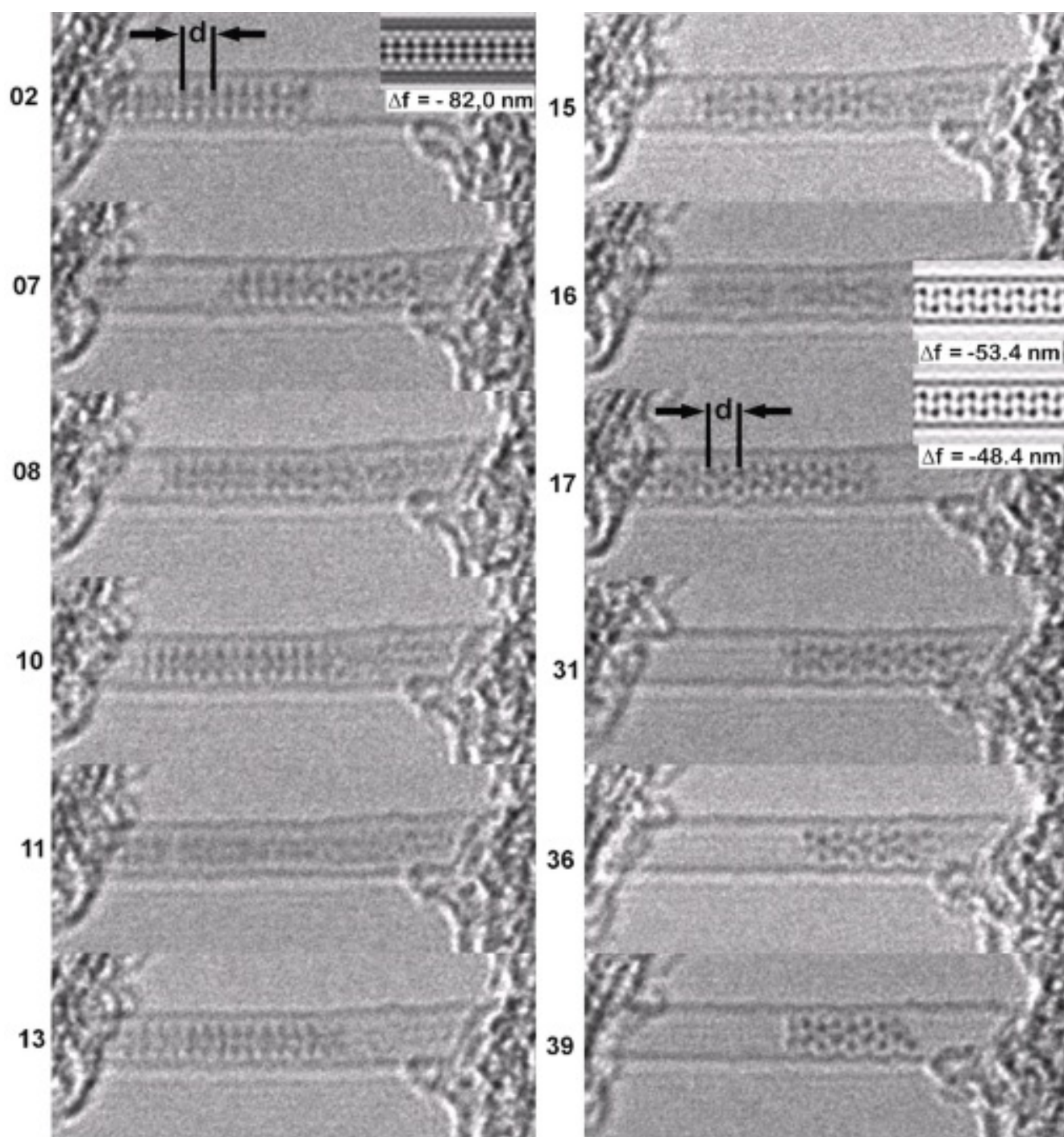


Рис. 2.8 Колебания и вращения 1D-CuI нанокристаллов в ОСНТ.

2.1.7. Электронное строение нанокompозитов типа 1D кристалл@ОСНТ

Для 1D кристаллов внедренных в нанотрубку, взаимодействие кристалла с темплатом может сыграть решающую роль и в дальнейшем влиять на структурные и электронные свойства такой системы. Взаимодействие 1D-кристалл–ОСНТ может включать в себя образование локальных химических связей, искажение структуры и геометрии связей индуцированное трубкой, а так же нелокальные эффекты (напр. перенос заряда). Если нет локальных химических связей, образованных между одномерным кристаллом и нанотрубкой, перенос заряда может быть описан в приближении жестких зон, которое рассматривает взаимодействие с точки зрения эффекта допирования с соответствующим увеличением (*n*-допирование) или понижением (*p*-допирование) уровня Ферми ОСНТ. Изменения уровня допирования изменяет фундаментальные свойства, такие как разрешенные оптические переходы, фононный спектр, объемная проводимость, уровень локальной зарядовой электронейтральности (charge neutrality level, CNL) и коллективная динамика носителей заряда. В первом приближении, перенос заряда может быть предсказан по разнице работ выхода ОСНТ и кристалла, или по равновесной дистанции от наружных атомов одномерного кристалла до ОСНТ, как было недавно продемонстрировано для графена [96]. Однако у такого предсказания есть два слабых места. Во-первых, работа выхода 1D-кристалла явно отличается от работы выхода объемного вещества, тем не менее, она может быть легко получена из квантово-химических расчетов. Во-вторых, геометрия одномерного кристалла может измениться, как только он будет внедрен в ОСНТ. Следует отметить, что точное *ab initio* моделирование нанокompозита «1D-кристалл@ОСНТ» осложнено неопределенностью периода, что требует ретрансляции фрагмента, состоящий из большого числа атомов. Уровень допирования может быть определен экспериментально следующими методами: прямое измерение работы выхода, спектроскопия оптического поглощения, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС или XPS) / ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС или UPS), КР-спектроскопия, спектроскопия ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (БТРСП или XANES), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ или EELS), а так же методом квантово-химических расчетов *ab initio*. Возможность переноса заряда между интеркалированным веществом и стенками ОСНТ в основном зависит от зонной структуры внедряемого вещества. Если оно химически не связано с нанотрубкой, то оказывается возможным управлять электронной плотностью на стенках ОСНТ путем внедрения узкощелевых полупроводников с желаемой работой выхода и шириной запрещенной зоны. Чтобы оценить эффективность переноса электронов, можно использовать разницу работ выхода ОСНТ и внедряемого вещества, принимая во внимание плотность состояний на дне зоны проводимости полупроводника и на стенках нанотрубки (Рис. 2.9).

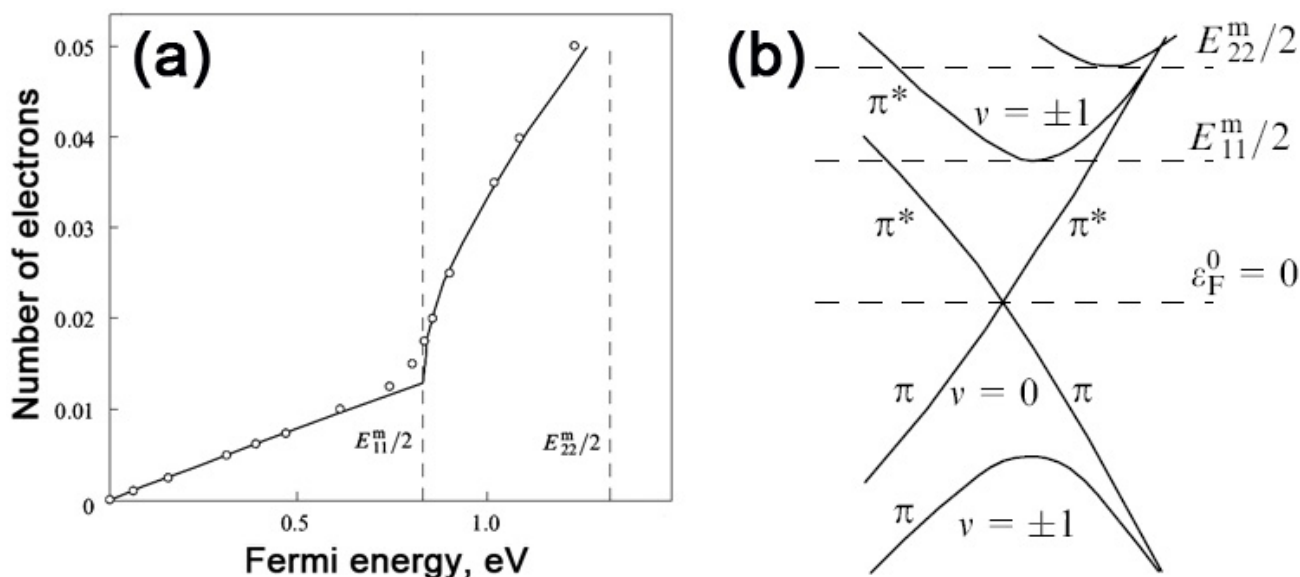


Рис. 2.9. (а) Заряд на атом углерода и смещение уровня Ферми (9, 9) ОСНТ, (б) электронная структура ОСНТ (9, 9) вблизи точки К зоны Бриллюэна.

2.1.7.1. Акцепторное допирование ОСНТ

Допирование ОСНТ акцепторами электронов может быть осуществлено путем заполнения нанотрубок различными неорганическими соединениями, например, такими как Se [97], Te, FeCl₃ [98], [99], FeCl₂, FeBr₂, FeI₂ [100], AgCl, AgBr, AgI [92], CoBr₂ [101] и т.д. Акцепторное допирование приводит к соответствующему сдвигу линии *C1s* в сторону меньших энергий связи в фотоэмиссионных спектрах, к смещению в сторону увеличения частоты G-моды в спектрах КР и к появлению нового незаполненного состояния в NEXAFS *СК*-спектре (Рис. 2.10). Как и при допировании донорами электронов (см ниже), исчезает пик S1 в спектре оптического поглощения, а уровень Ферми сдвигается в валентную зону, о чем свидетельствует исчезновение оптических переходов и появления дополнительного пика в *C1s* спектре поглощения.

Исчезновения первого оптического перехода в в оптических спектрах ОСНТ связано со снижении уровня ферми ниже первой сингулярности ван Хова. Механизм предложенный для акцепторного поведения галогенидов включает образование нового уровня, который появляется из-за локального взаимодействия, а так же из-за связывания π -электронов проводимости ОСНТ с электронами атомов внедренных кристаллов. Это ведет к соответствующему понижению уровня Ферми для ОСНТ. Более того, сообщается о зависимости эффективности переноса заряда от хиральности нанотрубок [12]. Такое поведение и механизм применимы к большинству акцепторных допантов.

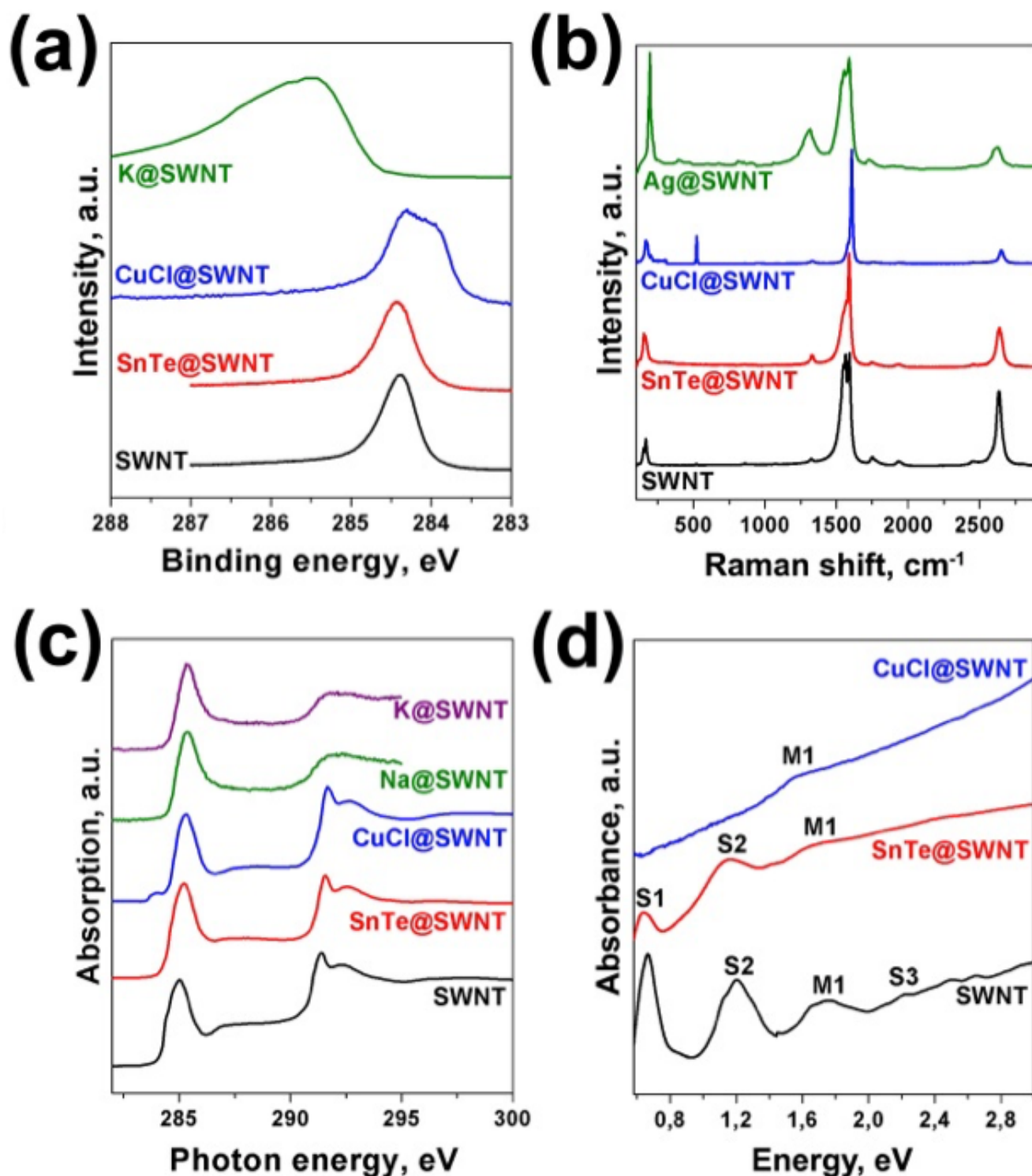


Рис. 2.10. Спектры: фотоэмиссии C1s (a), КР(b), рентгеновского поглощения СК-края (c), оптического поглощения (d) для чистых и интеркалированных различными соединениями ОСНТ: К, Na – донорное допирование, CuCl – акцепторное допирование, SnTe – Отсутствие взаимодействия [12], [32], [102]–[105].

2.1.7.2. Донорное допирование ОСНТ

Донорное допирование ОСНТ осуществляется путем заполнения нанотрубок металлами или металлоорганическими соединениями [65], [102]. Допирование щелочными металлами

предоставляет наибольшие возможности для управления электронными свойствами ОСНТ. В ряде публикаций [65], [102] сообщалось о донорном эффекте металла, интеркалированного из газовой фазы. Постепенная интеркаляция калия была достигнута путем вакуумного осаждения металла на пучки ОСНТ [65].

Однако нужно заметить, что в этом случае происходит не только заполнение каналов ОСНТ, но и заполнение пространства между нанотрубками в пучке. Во избежание этой проблемы, был предложен изящный подход, который включает в себя заполнения ОСНТ из газовой фазы большими металлоорганическими соединениями, такими как ферроцен (FeCp_2) [59] и цероцен (CeCp_2) [103], с их последующей трансформацией при нагреве. Например, отжиг в вакууме переводит инкапсулированный цероцен в наноструктурный церий внутри трубки; в то же время кольца циклопентадиена образуют внутреннюю стенку нанотрубки, таким образом, трубка становится двустенной. Следствием увеличения электронного допирования наружных нанотрубок становится небольшое повышение уровня Ферми [103].

Для нанопроволок редкоземельных элементов внутри ОСНТ был реализован другой подход [104]. Наночастицы ErCl_3 , внесенные в нанотрубки при высокой температуре в вакууме, были изучены в методами комбинированной рентгеновской спектроскопии поглощения и резонансной фотоэмиссионной спектроскопии. Было выявлено, что образование проволоки происходит спонтанно при нагревании. Интеркалированная соль подвергается химической трансформации при нагревании в вакууме, что ведет к образованию эрбиевых нанопроволок внутри ОСНТ. Данные РФЭС для соли и ОСНТ указывают на то, что окружение и гибридизация изменяются при отжиге. Во время отжига ОСНТ допированных хлоридом эрбия (III), который изначально ведет себя как акцептор, трубки превращаются в *n*-допированные ОСНТ из-за конверсии соли в металлический Er.

2.1.7.3. *p-n* переход в ОСНТ

Локальное изменение электронной структуры и работы выхода электрона нанокомпозитов открывает возможности создания миниатюрных элементов нанoeлектроники на основе единичных ОСНТ. Во многом это определяется возможностью контролируемого создания энергетического барьера или *p-n*-перехода внутри единичной нанотрубки, путем заполнения различных частей нанотрубки донором или акцептором. В работе [105] были продемонстрированы конечные одномерные гетеропереходы электронодонора и электроноакцептора, реализованные в пределах внутреннего пространства единичной ОСНТ. Cs/I и Cs/ C_{60} внутри ОСНТ оказываются стабильными на воздухе. Туннельные токи через *p-n* переход были обнаружены только для Cs/I@ОСНТ, что объясняется разницей в структурах обедненного слоя. На основе потенциальных расчетов было выявлено, что в Cs/I@ОСНТ и

Cs/C₆₀@ОСНТ образуются симметричные и асимметричные обедненные слои, соответственно. Измерения при низкой температуре так же доказывают формирования асимметричных обедненных слоев в Cs/C₆₀@ОСНТ.

2.1.7.4. Локальные взаимодействия между ОСНТ и допантом

Вследствие инертности трубок образование химических связей 1D-кристалл-ОСНТ затруднено. Тем не менее, довольно часто сообщается о наличии относительно слабые локальных взаимодействий одномерного кристалла со стенкой ОСНТ. Это было продемонстрировано для ряда металлсодержащих композитов таких как Ba [106] или Ag [107]. В таких случаях в спектре NEXAFS СК-края наблюдается возникновение новых энергетических уровней с энергией, отвечающим нижнему π -резонансу для Ba или между π - и σ -резонансом Ag.

В случае Ba, при меньшем допировании, наблюдается чисто ионный перенос заряда от бария к нанотрубкам, схожий с переносом заряда в допированных щелочными металлами ОСНТ. Однако, при высоком уровне допирования описание электронной структуры композитов в рамках модели жестких зон оказывается невозможным и требует рассмотрения гибридизации состояний Ba и C в композите. В этом состоит отличие от нанотрубок интеркалированных щелочными металлами, где наблюдается чисто ионный перенос заряда. При высоком содержании Ba ковалентное взаимодействие приводит к большему увеличению межатомных расстояний по сравнению с ожидаемым для Ba²⁺. Подавление π -плазмона и расщепление π^* -состояний ведет к появлению дополнительного пика в *C1s* спектре. Кроме того, для полностью допированных образцов энергия плазмона оказывается примерно в два раза выше, чем для ОСНТ допированных щелочными металлами, хотя предел оптической проводимости имеет тот же порядок.

Таким образом инкапсуляция электрон-донорных и электрон-акцепторного соединения в каналы ОСНТ приводит к изменениям в электронной структуре, как из-за переноса заряда между стенкой нанотрубки и внедренным веществом, так и из-за химического взаимодействия между ними. Это взаимодействие реализуется через гибридизацию $2p_z$ -орбитали углерода с *p*- или *d*-орбиталью допанта, образуя новые локализованные состояния. Абсолютные позиции энергий этих состояний остаются фактически одинаковыми для разных наполнителей, но суммарный перенос заряда увеличивается с увеличением сродства к электрону интеркалируемого вещества.

Таким образом, путем интеркаляции неорганических соединений в одностенные углеродные нанотрубки, можно напрямую изменять электронные свойства ОСНТ. А именно, заполнение нанотрубок донорами электронов (такими как металлы или металлоорганические соединения) может привести к увеличению электропроводности композита «1D-

кристалл@ОСНТ», что вызвано увеличением электронной плотности на поверхности нанотрубки в приближении жестких зон. С другой стороны, введение акцептора электронов ведет к переносу электронной плотности со стенок ОСНТ на 1D-кристалл, что снижает уровень ферми и может приводить к появлению щели в плотности состояний. Чтобы контролировать эффективность переноса заряда путем инкапсуляции, нужно учитывать работу выхода и значение ширины запрещенной зоны внедряемого вещества, а так же брать в расчет плотность состояний на дне зоны проводимости полупроводника и на стенках нанотрубки. Более того, необходимо учитывать возможное химическое взаимодействие между интеркалятом и нанотрубками. Инкапсуляция невзаимодействующих широкозонных полупроводников с работами выхода близкими к работам выхода ОСНТ не приводит к переносу заряда, приводя таким образом к появлению квазисвободных одномерных кристаллов внутри канала ОСНТ.

Данный подход позволяет контролировать электронную структуру ОСНТ и разработать совершенно новые наносистемы, такие как квантовые нити, одиночные нанотрубки с *p-n* переходами и нанокабели (при внедрении проводника в полупроводящие нанотрубки) [108], [109]. В данном контексте, наноконкомпозиты основанные на ОСНТ являются многообещающими для применения в нанoeлектронике. В одном из недавних исследований была продемонстрирована возможность разработать эффективные электроды для симметричных сверхпроводников, основанных на композитах $\text{CrO}_3\text{@ОСНТ}$ [110]. Нанотрубки заполненные нанокристаллами электрон-одонорного соединения показывают низкие фотоэлектрические работы выхода, что может быть использовано для производства полевых излучателей для современных электролюминесцентных трубок и рентгеновских минитрубок. Вышеописанные эксперименты – лишь небольшой пример того, какими уникальными свойствами интеркалированных ОСНТ можно воспользоваться, а действительная применимость таких наноконкомпозитов должна оцениваться более детально. Фундаментальные и практические продвижения в этой сфере требуют дальнейшей разработки техники интеркаляции для различных соединений, определения корреляций атомной и электронной структуры наноконкомпозитов от химической природы и структуры внедряемых соединений и диаметра используемых для синтеза ОСНТ, равно как развития и аналитических и теоретических подходов для изучения наноконкомпозитов данного класса.

Кроме того, на данный момент недостаточно изучен вопрос взаимодействия внедренного кристалла со стенками ОСНТ. Как было показано выше, на зонную структуру наноконкомпозита влияет множество факторов – изначальные свойства ОСНТ, природа внедряемого соединения, структура внедренного кристалла, диаметр ОСНТ. Также в литературе не освещен вопрос влияния связывания между допантом и графеновым листом в

зависимости от размерности последнего, что и определяет постановку цели и задачи настоящей работы

2.2 Квази-свободный графен и наноккомпозиты на его основе

Графен представляет собой монослой sp^2 -гибридизованных атомов углерода, образующих двумерную гексагональную решетку. Его можно представить как единичный лист кристалла графита, отделенный от объемного кристалла. Поскольку в графите слои взаимодействуют друг с другом достаточно слабо, то постоянная решетки графена такая же как в графите. Зона Бриллюэна графена представляет собой шестиугольник с тремя типами точек высокой симметрии - Γ , K и M . Формирование электронной структуры графена можно представить следующим образом - в свободном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$. При образовании графена происходит sp^2 -гибридизация $2s$, $2p_x$ и $2p_y$ атомных орбиталей. Три гибридные орбитали ответственны за связь атомов в слое равнозначными ковалентными σ -связями. Четвёртая негибридная $2p_z$ -орбиталь направлена перпендикулярно слою и образует π -связи. Формирование дисперсий с позиций ЛКАО подробно рассмотрено в работах [111]–[113]. Участие четырёх орбиталей каждого из двух атомов элементарной ячейки приводит к формированию восьми ветвей дисперсионных зависимостей: 6 σ - и 2 π -ветви. Характерной особенностью зонной структуры графена является вид дисперсии π -зоны вблизи точек K зоны Бриллюэна. В приближении сильной связи легко показать, что дисперсии здесь имеют коническую форму [114] (**Рис. 2.11**). Энергетическое положение вершины конуса совпадает с уровнем Ферми. В самой точке K имеется энергетическое вырождение состояний валентной зоны и зоны проводимости. По этой причине графен является бесщелевым полупроводником, в отличие от объёмного графита, относящегося к полуметаллам.

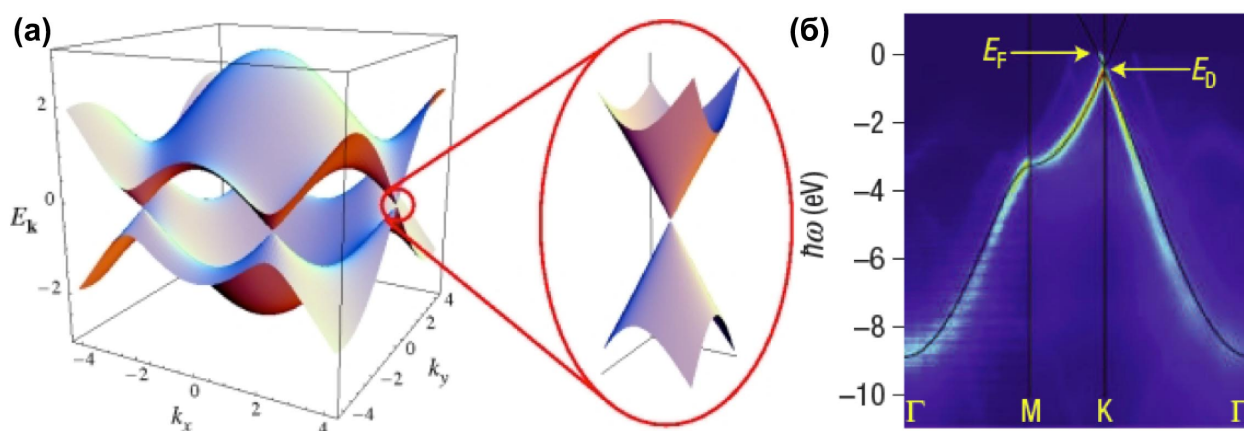


Рис. 2.11 Зонная структура графена в пределах первой зоны Бриллюэна. На врезке показан конус Дирака вблизи точки K (а). Дисперсия зон графена вблизи точки K , наблюдаемая методом фотоэмиссии с угловым разрешением [118] (б).

2.2.1 Эпитаксиальный графен и влияние подложки

Существуют различные методы синтеза графена, однако пленки наилучшего качества, с максимальным размером монокристаллических областей получают методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) на чистой монокристаллической поверхности металлов [115]. Наиболее распространенный синтез эпитаксиального графена проводят на монокристаллической пленке Ni [116] путем экспозиции чистой монокристаллической поверхности в атмосферу углеводородов в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере. В условиях низкого давления на большинстве поверхностей, включая Ni формируется монослой графена. Следует отметить, что поскольку в данной работе все образцы графена синтезировали на подложках Ni(111), то, в литературном обзоре рассматривается синтез и взаимодействия именно с этой подложкой.

Можно выделить два механизма роста графена на поверхности металлов:

- *сегрегационный*, в процессе которого углерод при повышенных температурах растворяется в объеме металла, а потом, с понижением температуры, сегрегирует на поверхность с образованием графена;
- *поверхностный рост*, в процессе которого углерод осаждается на поверхность в результате дегидрирования углеводородов и агрегирует, образуя графеновый слой.

Во втором случае имеет место самоограничение роста на стадии монослоя, поскольку для большинства углеводородов металл является катализатором дегидрирования, а значит и источником углерода. Как только поверхность металла покрывается графеном, не остается активных центров и процесс роста прерывается.

При сегрегационном росте происходит понижение поверхностной энергии металла при его покрытии графеном. В этом случае движущей силой роста является понижение свободной энергии системы. При дальнейшем осаждении углерода, т.е. формировании последующих графеновых слоев, уменьшения энергии не происходит, и движущая сила роста исчезает. Таким образом, синтез монослоя графена осуществить легче, чем вырастить заданное количество слоев, поскольку образование монослоя понижает свободную энергию системы, а значит этот процесс термодинамически выгоден, в то время как энергетическое различие между разным количеством слоев настолько мало, что термодинамически контролировать дальнейший рост оказывается невозможно.

РФЭС исследование роста графена в результате CVD на тонких пленках Ni(111) на подложках W(110) показало, что рост графена самопроизвольно прекращается после образования одного монослоя [116]. Следует отметить, что синтез проводят при низком давлении углеводородсодержащего прекурсора (10^{-6} мбар полипропилена) и чистой поверхности Ni(111), т.е. отсутствии растворенного в объеме углерода. При экспонировании

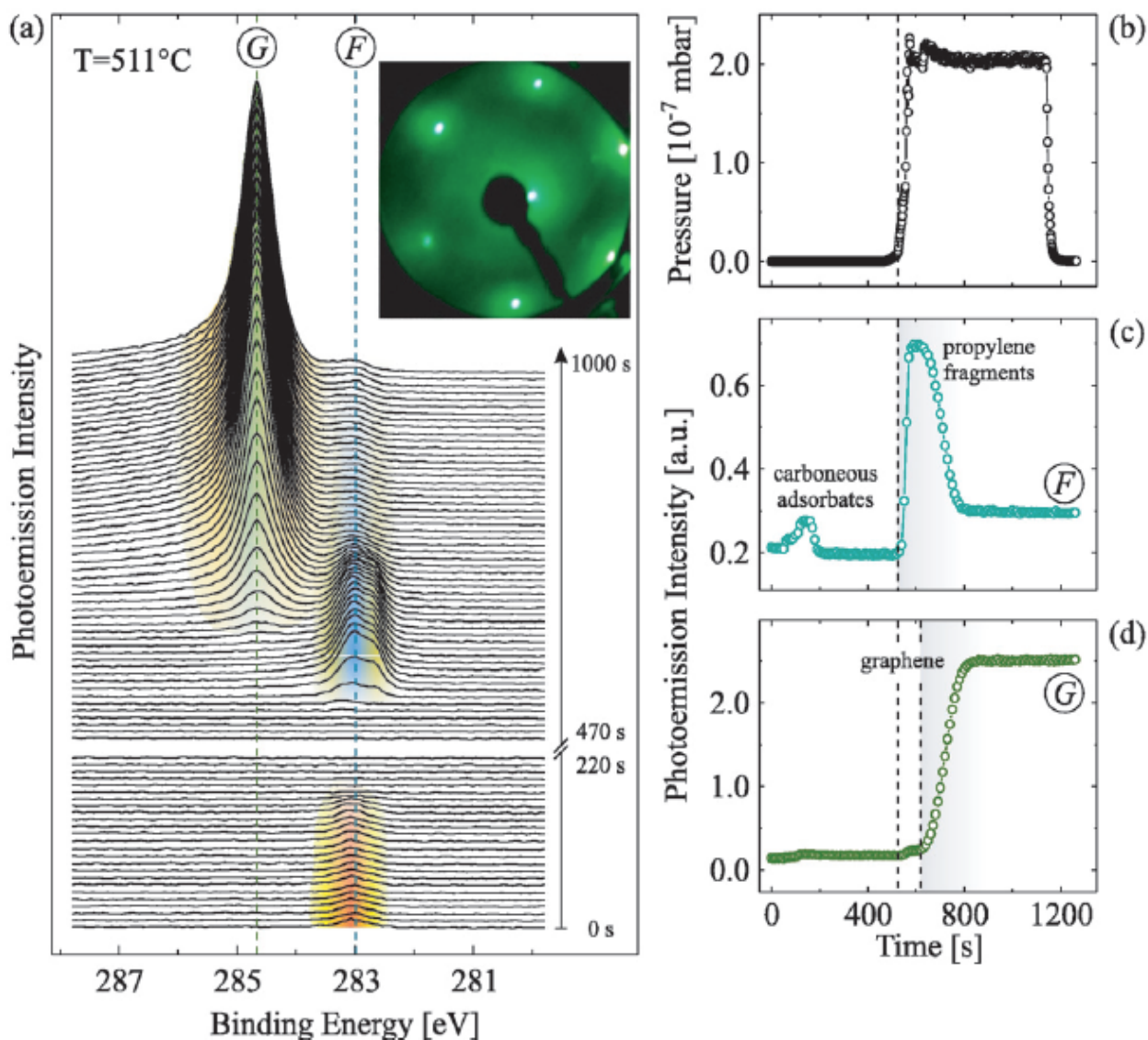


Рис. 2.12. (а) Динамика интенсивности фотоэмиссии в C1s регионе в процессе роста графена. F и G соответствуют компонентам C₃H₆ и графена, соответственно. На вставке приведено изображение ДМЭ после роста графена. (b) Парциальное давление C₃H₆. [120]

подложки в атмосферу полипропилена в C1s спектре РФЭС появляется компонента с энергией связи 283 эВ, а интенсивность компоненты графена, расположенной при ~284.7 эВ начинает расти с задержкой в ~100 секунд (рис. 2.12). Пик при 283 эВ, наблюдаемый только при температурах синтеза менее 600°C, относят к продуктам распада полипропилена и фазе карбида никеля. По мере роста графена интенсивность этого пика уменьшается и он исчезает. При более высоких температурах синтеза (669°C) графен существует на поверхности только пока поддерживается атмосфера углеводорода. Компонента графена полностью исчезает через ~400 секунд после прекращения подачи прекурсора. Взаимодействие эпитаксиального графенового листа с металлической подложкой значительно влияет на его свойства, выражаясь в гибридизации, корrugации, переносе заряда и пр. [117], [118], [119], [120]. В итоге данное взаимодействие с подложкой влияет на уникальный релятивистский 2D электронный газ графена, а процедура переноса синтезированного графена на другие подложки (полупроводники, диэлектрики) неотвратимо приводит к загрязнению и дефектам в графеновом листе [121]. Это приводит к необходимости разработки методов

уменьшения связи эпитаксиального графена с подложкой путем интеркаляции под него различных атомов – металлов ([120], [122], [123], [124], [125], [126]), полупроводников ([127], [128], [129]), кислорода [130], водорода [131] и пр., что позволяет влиять на его электронную структуру, и в некоторых случаях приводит к формированию квази-свободного графена. Таким образом, подложка оказывает решающее влияние на электронную структуру графена. Так, например, было показано, что графен может быть синтезирован на подложках Ge методами молекулярной эпитаксии [132], ХОГФ [133], и что образцы графена на поверхности терминированного водородом Ge [134] или оксида германия [135] обладают подвижностью носителей зарядов, превосходящей таковую у квази-свободного графена. На настоящий момент наилучшими характеристиками обладают устройства на основе эпитаксиального графена на поверхности гексагонального нитрида бора (*h*BN) [136].

2.2.2 Допирование графена

Как уже было сказано выше подложка оказывает значительное влияние на структуру и свойства графена, поэтому ее выбор и модификацию можно рассматривать как способ направленного изменения свойств. Однако, помимо этого есть множество других способов влияния на электронную структуру графенового листа.

Одним из методов направленного изменения электронной структуры графена является напыление вещества на его поверхность (или их интеркаляция между графеном и подложкой). Так, например, напыление щелочных металлов приводит к значительному донорному допированию [137] и появлению новых фононов. Таким же образом может быть реализовано акцепторное допирование графена, как это было показано в случае напыления CuI [138] и AlBr₃ [139].

Свойства эпитаксиального графена могут также быть изменены путем замещения атомов углерода в решетке графена на другие атомы, например азота [140] или бора [141], что приводит к донорному допированию и формированию N-графена, или акцепторному допированию и формированию B-графена, соответственно. Следует отметить, что внедрение гетероатомов в решетку графена приводит не только к смещению уровня Ферми, но также и формированию новых энергетических уровней в его электронной структуре.

Следует отметить, что для использования потенциала графена, его уникальных свойств, необходима его имплементация в современную полупроводниковую технологию. Таким образом, реальное применение этого уникального материала в устройствах ограничено возможностью получать монокристаллические пленки графена большой площади на полупроводниковых и диэлектрических подложках. Как уже было сказано выше, среди прочих методов синтеза именно ХОГФ на металлических монокристаллических пленках позволяет добиться максимального качества графенового листа на большой площади. До сегодняшнего

момента устройства на основе графена с наилучшими характеристиками были получены с использованием именно эпитаксиального графена. Однако, взаимодействие графена с металлической подложкой, которое выражается в гибридизации, ведет к существенной модификации двумерного электронного газа графена, а последующие процедура трансфера эпитаксиального графена на другие подложки неизбежно приводят к загрязнению и дефектам, что также не лучшим образом сказывается на его электронных свойствах. В связи с этим были предприняты попытки синтеза графена на полупроводнике «снизу вверх», а именно путем интеркаляции полупроводника под эпитаксиально выращенный графен. Данный подход может позволить избежать процедуры трансфера и сделать возможным использование эпитаксиального графена, в полупроводниковой технологии. В частности, были предприняты попытки получения таким образом образцов графена на Si [127]. На рис. 2.13 представлены данные фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением образца графена на Ni(111) в процессе постадийной интеркаляции кремния. Как мы видим из данных, данный подход позволяет добиться формирования квази-свободного графена. На последней стадии интеркаляции зонная структура графена имеет вид, характерный для квази-свободного графена, который например наблюдался после интеркаляции золота: точка Дирака находится на уровне Ферми, и не наблюдается гибридизации с подложкой. Однако недостатком данного метода является наличие большого числа силицидов никеля различной стехиометрии, которые образуются в результате интеркаляции, что приводит к быстрой деградации структуры.

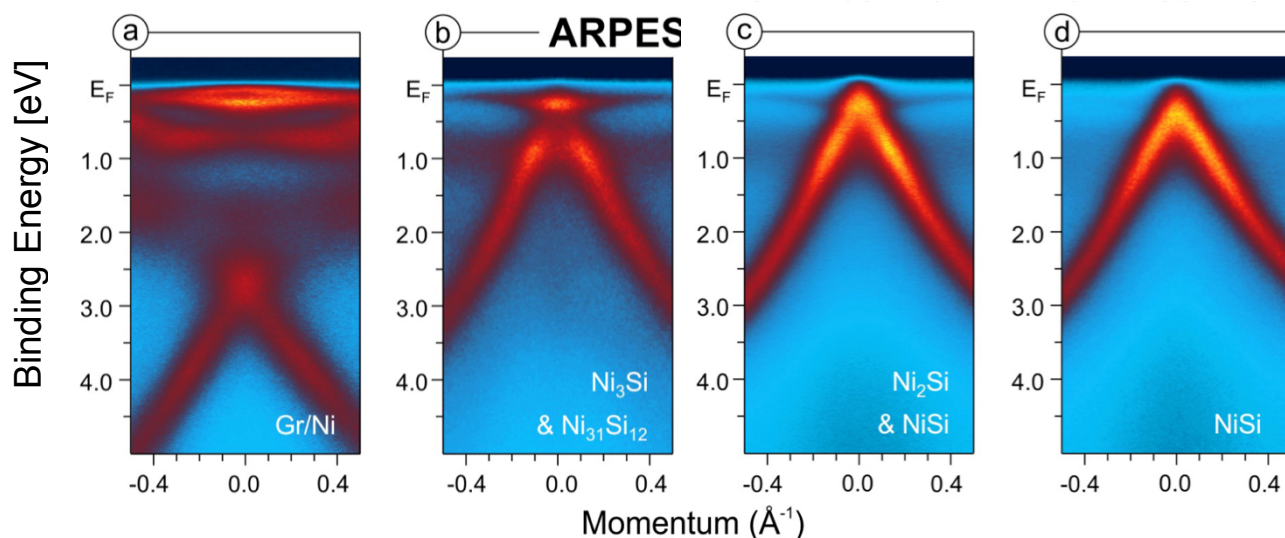


Рис. 2.13 Электронная структура графена на Ni(111) в процессе интеркаляции Si, полученная методом ФЭСУР.

Таким образом, практическое применение графена требует разработки подходов к формированию стабильного эпитаксиального графена на поверхности полупроводника. В данной работе было исследована возможность формирования таких структур с использованием

германия, обладающего работой выхода электрона близкой к таковой для графена, и более устойчивого по отношению к взаимодействию с никелем.

3. Экспериментальная часть

3.1 Синтез нанокompозитов X@ОСНТ

3.1.1 Синтез ОСНТ

ОСНТ со средним диаметром 1.31-1.4 нм были синтезированы методом электродугового испарения графита с использованием порошкового катализатора Y/Ni. Очистка после синтеза проводилась отжигом в атмосфере O_2 при температуре 350-450 °С и последующим промыванием в HCl для удаления из образца остатков катализатора. ОСНТ со средним диаметром 1.5-2.0 нм были получены методом ХОГФ с использованием катализатора.

3.1.2 Открытие внутренних каналов ОСНТ

На первом этапе синтеза нанокompозитов X@ОСНТ трубки были подвергнуты отжигу в токе сухого воздуха при температуре 500°С для удаления замыкающих полусфер с их концов.

3.1.2 Заполнение внутренних каналов ОСНТ

Навеску открытых ОСНТ смешивали с внедряемым материалом в мольном соотношении 1:10. Полученную смесь вакуумировали до достижения давления 10^{-5} мбар и отпайвали в кварцевой ампуле. Далее образец в ампуле нагревали со скоростью 1°С/мин до температуры, на 100°С превышающей точку плавления соответствующей соли, и выдерживали при этой температуре в течение 6 часов. Затем образец охлаждали со скоростью 0.02°С/мин до температуры на 20°С ниже температуры плавления внедряемого материала, а затем со скоростью 0.1°С/мин до температуры на 100°С ниже температуры плавления соответствующего соединения. Дальнейшее охлаждение до комнатной температуры осуществлялось со скоростью 1°С/мин. В таблице 3.1 приведены параметры синтеза нанокompозитов TbBr₃@ОСНТ, TbI₃@ОСНТ и RbAg₄I₅@ОСНТ.

Таблица 3.1 Параметры синтеза нанокompозитов TbBr₃@ОСНТ, TbI₃@ОСНТ и RbAg₄I₅@ОСНТ.

Образец X@ОСНТ	Мольное отн-е X : ОСНТ	T _{инт} [°С]	Скорость нагрева [°С/мин]	Время выдержки при T _{инт} . [мин]	Режим охлаждения	
					T _{охл.} [°С]	Скорость охл. [°С/мин]
TbI ₃ @ОСНТ	1:1	1046	1	360	966	0.1
					926	0.02
					846	0.1
					25	1

TbBr ₃ @ОСНТ	1:1	928	1	360	848	0.1
					808	0.02
					728	0.1
					25	1
RbAg ₄ I ₅ @ОСНТ	1:1	742	1	360	662	0.1
					622	0.02
					542	0.1
					25	1

3.2 Синтез нанокompозитов на основе графена

3.2.1 Синтез эпитаксиального графена

Синтез образцов проводился методом ХОГФ на подложках Ni(111)/W(110) с последующей интеркаляцией золота в СВВ камере (базовое давление 1×10^{-10} мбар), причем на каждой стадии качество образца контролировали методом дифракции медленных электронов (ДМЭ), что будет обсуждаться подробнее далее. На первой стадии на монокристалл W (110) наносили тонкий слой Ni, на котором затем проводили процесс ХОГФ в результате которого на поверхности Ni формировался монослой эпитаксиального графена. Далее осуществляли интеркаляцию золота, в результате чего получался образец графен/1MLAu/Ni(111)/W(110).

Для синтеза графена использовали коммерчески доступные полированные монокристаллы W с атомно-гладкой поверхностью (110). Для успешного проведения синтеза эпитаксиального графена поверхность W(110) должна быть как можно чище, для чего монокристалл подвергался многократному отжигу:

- $T \approx 2200^\circ\text{C}$ до установления давления $\sim 1 \times 10^{-9}$ мбар;
- Отжиг в атмосфере O₂, 5×10^{-8} мбар, $T \approx 1900^\circ\text{C}$, 30 мин;
- Несколько кратковременных отжигов $T \approx 2500^\circ\text{C}$, 15 сек, в безкислородной атмосфере

Нагрев осуществляли электронным пучком (e-beam heating). Количество необходимых циклов зависело от многих факторов, стадия очистки считалась законченной после появлении ожидаемой картины ДМЭ, что свидетельствовало о наличии чистой ориентированной поверхности W(110)

На следующей стадии синтеза на подготовленной подложке W(110) выращивали эпитаксиальную пленку Ni(111) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Для этого

использовали источник, в котором стержень высокочистого никеля нагревался электронным пучком, до возникновения термоэмиссии. На подложки W(110) напыляли пленку Ni толщиной ~ 50 Å со скоростью ~ 2.5 Å/мин. Скорость напыления контролировали по кварцевому измерителю толщины, а также по току эмиссии в источнике. Давление в камере в процессе осаждения Ni не поднималось выше 1×10^{-9} мбар. Следует отметить, что напыление осуществлялось на холодную подложку, в результате чего на нем образовывалась аморфная пленка Ni, однако при нагреве до $\sim 450^\circ\text{C}$ она упорядочивалась, приобретая ориентацию (111), что подтверждали с помощью ДМЭ.

Графен был синтезирован в ходе ХОГФ на полученной монокристаллической пленке Ni(111). Процесс проводили в течение ~ 5 мин при давлении прекурсора $\sim 5 \times 10^{-6}$ мбар и температуре подложки ~ 550 – 600°C . Прекурсором для синтеза графена служил высокочистый полипропилен (C_3H_6). В ходе крекинга прекурсора на поверхности Ni(111) получается образец графен/Ni(111)/W(110).

3.2.2 Интеркаляция Au

Интеркаляцию золота, необходимую для уменьшения взаимодействия графена с подложкой и получения квази-свободного графена осуществляли путем напыления золота на поверхность и последующего отжига, а результате которого происходила интеркаляция монослоя между графеном и Ni. Следует отметить, что проникновение атомов Au в пространство между графеном и подложкой происходит через дефекты и границы доменов графена. Количество осаждаемого на поверхность Au контролировали по кварцевому измерителю толщины пленок, а также по спектрам РФЭС.

3.2.3 Интеркаляция Ge

Интеркаляцию германия осуществляли путем напыления монослоя Ge на поверхность графена в СВВ условиях и последующего отжига. Ge напыляли методом молекулярно-лучевой эпитаксии из вольфрамового тигля. Количество напыленного Ge контролировали кварцевым измерителем толщины пленок. Осаждение прекращали по достижении толщины 7 Å. Далее образец графена на Ni(111) со слоем Ge на поверхности подвергали нагреву до температуры 450°C и выдерживали в течении получаса, в результате чего происходила интеркаляция атомов Ge под графен.

3.2.4 Напыление CuBr

CuBr на поверхность квази-свободного графена и графита был напылен методом молекулярно-лучевой эпитаксии из Ta тигля при комнатной температуре. Количество

напыляемого материала контролировалась при помощи кварцевого измерителя толщины пленок. В результате синтеза были получены образцы допированного графена и графита со структурой CuBr/графен/1МС Au и CuBr/ВОПГ

3.3 Методы исследования

3.3.1 Капиллярная конденсации азота при 77 К

Исследования поверхности и пористости ОСНТ и композитов X@ОСНТ осуществляли методом капиллярной конденсации азота на анализаторе поверхности NOVA 4200E (QuantaChrome, США) при 77К (рабочий газ – N₂). Полученные изотермы адсорбции-десорбции были использованы для оценки величины удельной поверхности образцов по методу BET (Brunauer-Emmett-Teller), а также для оценки величины микро- и мезопористости и функции распределения пор по размерам по методу BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Расчет удельной площади поверхности и функции распределения пор по размерам проводили с помощью программы NovaWin-2.1.

3.3.2 ПЭМ высокого разрешения

Для проведения микроскопических исследований образец композитов X@ОСНТ переносили в пробирку, добавляли ацетон, затем смесь диспергировали в ультразвуковой ванне, при этом мощность ультразвука была подобрана таким образом, чтобы исключить влияние УЗ обработки на структуру самих нанотрубок. Полученную суспензию с помощью дозатора наносили на 3-мм электронно-микроскопическую медную сетку с углеродной пленкой. Образцы были исследованы на просвечивающих электронных микроскопах высокого разрешения FEI 80-300 Titan при ускоряющих напряжениях 80-300 кВ (FEI Company, Нидерланды), JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 300 кВ и JEOL ARM 200F при ускоряющем напряжении 200 кВ. В ряде случаев одновременно со светлоструйным режимом производилась регистрация изображения методом HAADF STEM.

Исследование образцов методом энергодисперсионной просвечивающей электронной микроскопии, а также локального рентгеноспектрального микроанализа проводили на аналитическом просвечивающем микроскопе Zeiss Libra 200, оснащенном корректором хроматических aberrаций.

Оценку степеней заполнения каналов ОСНТ внедряемыми соединениями проводили анализом длины заполненных и незаполненных участков на полученных изображениях ПЭМ на общей длине не менее 1 мкм.

3.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследование ОСНТ и композитов X@ОСНТ методом спектроскопии комбинационного рассеяния было осуществлено на спектрометре Renishaw InVia с использованием лазеров с длинами волн 514 нм (Ar, 50 мВт), 633 нм (HeNe, 17 мВт) и 785 нм (NIR, 300 мВт) с варьируемой с помощью ND (neutral density) фильтров мощностью в интервале 0,00005-100%. Подготовку образцов для измерений проводили путем суспензирования в гептане с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 минут с последующим накапыванием на кремниевую подложку. Исследование образцов осуществлялось в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM (100× объектив) при комнатной температуре на воздухе. Фокусное расстояние составляло 250 мм, размер пучка лазера изменялся в пределах от 1 до 300 мкм. В качестве детектора использовали CCD-камеру (10246x528 пикселей). Калибровку шкалы осуществляли с использованием стандартного образца – монокристаллического кремния ($520,5 \text{ см}^{-1}$). Для экспериментального исследования спектров КР заряженных ОСНТ использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с платиновыми рабочим и вспомогательным электродами и серебряным псевдоэлектродом сравнения с использованием 0,2М раствора LiClO_4 в 1,2-диметоксиэтаноле в качестве электролита. Для изготовления рабочего электрода, модифицированного ОСНТ или соответствующим нанокомпозитом, на электрод наносили суспензию нанотрубок в диметоксиэтаноле. Ячейку собирали в сухом боксе в атмосфере аргона. К электродам прикладывали потенциал от -1,5В до 1,5 В с помощью электрохимической системы Solartron 1285. Потенциодинамическое приложение потенциала осуществлялось со скоростью развертки 0,5 мВ/сек с непрерывной записью КР-спектров. Положение резонансных линий определяли путем описания экспериментальных спектров набором функций Гаусса и Лоренца (pseudo-Voigt) методом наименьших квадратов в программе “WiRE 3.1”.

3.3.4 Спектроскопия оптического поглощения

Оптические спектры пропускания регистрировали на спектрометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм. Шаг сканирования составлял 3 нм, ширина щели – 0,1-4 нм. Образцы для измерения оптических спектров готовили путем суспензирования в 1,2-дихлорэтаноле с помощью ультразвуковой обработки в течение 10 минут.

3.3.5 Рентгеновская спектроскопия поглощения

Для образцов X@ОСНТ были проведены исследования тонкой структуры C1s - спектров поглощения NEXAFS (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) на Российско-Германском

канале вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя BESSY II (г. Берлин), с возможностью съемки с высоким разрешением энергии. Для измерений порошки образцов втирали в рифлёную поверхность чистой подложки из индия размером 7х7 мм. $C1s$ - спектры поглощения измеряли путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец. Спектры поглощения нормировались на интенсивность возбуждающего излучения, которую измеряли путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности золота. Спектры поглощения получены при угле падения возбуждающего излучения 10-90°.

Для образцов $CuX@OCHT$ также были проведены измерения EXAFS на канале вывода и монохроматизации СИ излучения в РНЦ "Курчатовский институт". При этом в качестве монохроматора использовался кристалл $Si(111)$.

3.3.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Изучение образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было проведено с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) для специализированного электронного накопителя BESSY II (г. Берлин, Германия). Фотоэлектронные спектры для всех образцов были измерены в режиме регистрации нормальной фотоэмиссии, используя сферический анализатор Phoibos 150 (фирма-производитель Specs) при давлении 2×10^{-10} Торр. $C1s$ -спектры были получены при использовании энергии фотонов $h\nu = 485$ эВ. Спектры валентной зоны и вторичных электронов были получены при использовании энергии фотонов $h\nu = 77$ эВ. Калибровка анализатора по энергии была осуществлена по фотоэлектронным спектрам $Au4f_{5/2} - 83.96$ эВ, $Cu2p_{3/2} - 932.62$ эВ с точностью 0.05 эВ. Калибровке монохроматора производилб путем записи основных фотоэлектронных линий $C1s$ -спектров, возбуждаемых излучением, которое отражалось от дифракционной решетки в первом и втором порядках дифракции. Полученные спектры были описаны функциями Гаусса/Лоренца с одновременным учетом параметров фона.

3.3.7 Дифракция медленных электронов

Картины ДМЭ образцов графена были получены при помощи дифрактометра Omicron Spectaleed, с использованием электронного излучения с энергией 70-100 эВ для лучшей поверхностной чувствительности. Измерения проводились в СВВ условиях.

3.3.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

Исследования электронной структуры образцов графена проводились на канале вывода UE112_PGM-1-1² источника синхротронного излучения BESSY II. Спектры были записаны при помощи анализатора Scienta R8000 с вертикальной щелью, с разрешением 1 мэВ по энергии и угловым разрешением 0.15°. Спектры записывались при энергии возбуждения 40 эВ и линейной поляризации света. Измерения проводили в окрестности точки *K* первой зоны Бриллюэна в направлении перпендикулярном *ГК*. Измерения были выполнены при температуре образца 20К.

3.3.9 DFT моделирование

Для моделирования применялся программный пакет VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [142]–[144]. Моделирование выполняли в рамках теории функционала плотности (DFT) при помощи метода присоединённых плоских волн в приближении обобщенного градиента плотности (GGA). Применялись двумерные периодические граничные условия. Для соответствия требованиям программного пакета, который предусматривает трехмерные граничные условия, в третьем измерении был добавлен разделяющий слой вакуума толщиной 10 Å. Использовано разбиение первой зоны Бриллюэна сеткой 3x3x1 по методу Монхорста-Пака [145], [146]. Выбрана величина пороговой энергии 400 эВ. Использован критерий сходимости 10⁻⁴ эВ для цикла самосогласования электронной структуры и 10⁻³ эВ для цикла итерации атомной геометрии. Основные электроны атомов моделировались при помощи стандартных псевдопотенциалов программного пакета. Для атомов меди использован псевдопотенциал, где предвалентные *p*-электроны рассматриваются наряду с валентными. В расчете была использована полная оптимизация геометрии вместе с оптимизацией параметров элементарной ячейки.

Были выполнены расчеты с разным числом слоев бромида меди, от 3 до 6. Стартовая геометрия выбрана исходя из объёмной структуры бромида меди и известной структуры графена. Исходили из предположения, что слои CuBr на графене кристаллизуются по поверхности (111). Таким образом, структура CuBr формируется из чередующихся подслоев брома и меди. Двумерная элементарная ячейка отвечала гексагональной симметрии и включала 25 (5x5) примитивных ячеек структуры графена, каждая из которых содержит 2 атома углерода. Для каждого слоя бромида меди (под слоем понимаются два подслоя, брома и меди) в элементарную ячейку входило по 9 атомов (3x3) брома и меди. Начальный параметр элементарной ячейки составлял 12.31 Å, что отвечает неискаженному слою графена и растянутому по сравнению с объёмной структурой слою CuBr. Начальное расстояние между подслоями в структуре CuBr по данным объёмной структуры принималось равным 3.35 Å.

4. Обсуждение

4.1 Анализ атомной и электронной структуры исходных углеродных низкоразмерных наноструктур

4.1.1 Одностенные углеродные нанотрубки

Анализ данных ПЭМВР показывает, что образец исходных незаполненных ОСНТ состоит из пучков нанотрубок с диаметрами 1.3 – 1.6 нм, при этом в смеси преобладают ОСНТ диаметра 1.4 нм. В соответствии со спектрами оптического поглощения, приведенными на рис. 4.1, пики резонансного возбуждения незаполненных ОСНТ находятся в регионах 0.6–0.8 эВ (переход E_{11}^S), 1.0–1.4 эВ (E_{22}^S), 1.7–2.0 эВ (E_{11}^M) и 2.3–2.5 эВ (E_{33}^S), что согласно графику Катауры соответствует переходам между сингулярностями ван Хова металлических (E_{11}^M) и полупроводниковых ОСНТ (E_{11}^S , E_{22}^S , E_{33}^S) с диаметрами 1.4-1.6 нм [147].

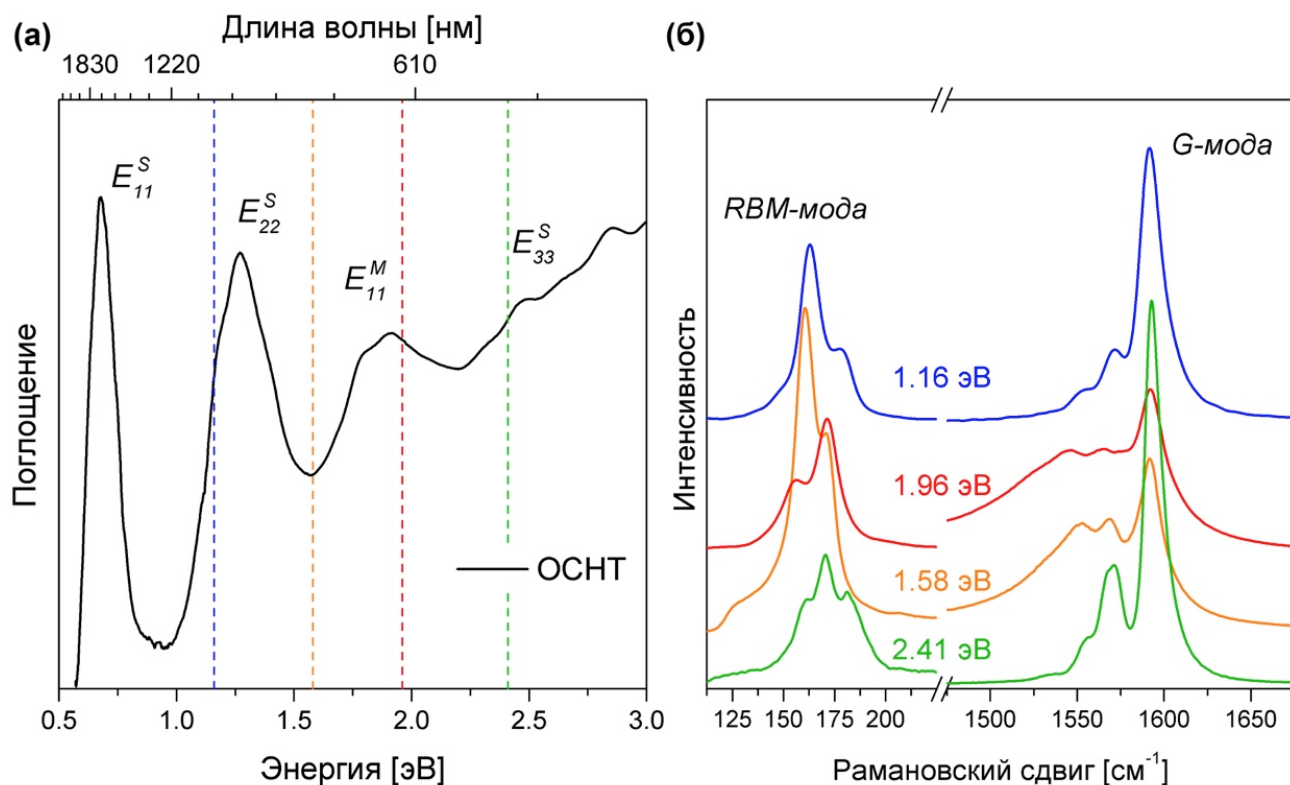


Рис. 4.1 Спектр оптического поглощения (а) и КР-спектры (б) образца незаполненных ОСНТ измеренные при разных длинах волн возбуждающего излучения.

Достаточно высокая чистота ОСНТ и наличие четко выраженных полос поглощения позволяет провести их исследование с помощью резонансной спектроскопии комбинационного рассеяния для установления набора диаметров, типа проводимости и хиральностей ОСНТ. Исходя из наличия лазеров с длинами волн 514 нм (2.41 эВ), 633 нм (1.96 эВ), 785 нм (1.58 эВ) и 1024 нм (1.16 эВ), отмеченных на рис. 4.1, возможно резонансное возбуждение:

- перехода E_{22}^S всех полупроводниковых трубок лазером с длиной волны 1024 нм (1.16 эВ);

- перехода E_{11}^M металлических ОСНТ с диаметром 1.5-1.6 нм лазером с длиной волны 785 нм (1.58 эВ);
- перехода E_{11}^M металлических ОСНТ с диаметром ~1.4 нм лазером с длиной волны 633 нм (1.96 эВ);
- перехода E_{33}^S всех полупроводниковых ОСНТ лазером с длиной волны 514 нм (2.41 эВ).

КР-спектры исходных ОСНТ, полученные при возбуждении лазерами с данными длинами волн приведены на рис. 4.1б. Типичный КР-спектр ОСНТ обладает характерными особенностями – наличием RBM-моды в низкочастотной области спектра ($100-200\text{ см}^{-1}$), возникающей вследствие радиальных колебаний атомов углерода перпендикулярно оси ОСНТ (A_{1g}); D-моды, возникающей в результате наличия дефектов в структуре и позволяющей судить о качестве образца ($1300-1350\text{ см}^{-1}$); и G-моды ($1500-1700\text{ см}^{-1}$), возникающей вследствие осцилляции C–C связи (E_{2g}).

Положение пиков RBM-моды позволяет определить диаметр возбуждаемых ОСНТ, связывая частоту пика и диаметр выражением:

$$\varpi_{RBM} = A/d + B; \quad (4.1)$$

где ϖ_{RBM} – частота пика, d – диаметр соответствующей ОСНТ, а $A=232\text{ нм}\times\text{см}^{-1}$ и $B=6.5\text{ см}^{-1}$ – константы. Таким образом, были рассчитаны диаметры возбуждаемых типов ОСНТ.

G-мода ОСНТ состоит из пиков G^- и G^+ , соответствующих тангенциальным колебаниям и колебаниям вдоль оси ОСНТ, соответственно. При этом у металлических ОСНТ интенсивность G^- значительно выше чем у полупроводниковых, что позволят определять тип проводимости по профилю G-моды. Результаты данного анализа приведены в таблице 1 и хорошо соотносятся с данными ПЭМВР. Исследования методом КР-спектроскопии позволили определить диаметры, тип проводимости и возможные хиральности исследуемых ОСНТ (Таблица 4.1)

Образец чистых незаполненных трубок был также исследован методом РФЭС. Данный анализ основывается на разнице в энергии связывания основного уровня $C1s$ для металлических и полупроводниковых ОСНТ. В работе [148] было показано, что энергия связи в металлических ОСНТ на 0.1 эВ меньше чем в полупроводниковых. Более того $C1s$ спектр ОСНТ характеризуется значительной асимметрией, при чем гораздо большей для металлических ОСНТ чем для полупроводниковых. Эта разница в энергии связи может объяснить большую ширину $C1s$ спектра ОСНТ по сравнению со спектром высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), а именно – $C1s$ спектр ОСНТ является суммой двух пиков соответствующих металлическим и полупроводниковым ОСНТ. Основываясь на этом был проведен анализ и описание спектра основного $C1s$ уровня двумя пиками, соответствующими

Таблица 4.1. Параметры исследуемых ОСНТ, полученные из анализа КР-спектров.

E_{ex} [эВ]	ω_{RBM} [см ⁻¹]	ω_G [см ⁻¹]	$d_{ОСНТ}$ [нм]	Тип	Возможные хиральности
1.16	162*	1555, 1571, 1591	1.50	<i>n</i> -ОСНТ	(19,0)*, (18,2)*, (17,3), (16,5), (15,7), (13,9), (12,10)
	178		1.36	<i>n</i> -ОСНТ	(17,0), (16,2), (15,4)
1.58	161*	1552, 1568, 1591	1.50	<i>m</i> -ОСНТ	(15,6)*, (14,8), (11,11)*
	172		1.40	<i>m</i> -ОСНТ	(18,0), (17,2), (16,4)
1.96	157	1546, 1564, 1592	1.55	<i>n</i> -ОСНТ	(20,1), (19,3), (17,4), (16,6), (15,8), (14,10)
	172*		1.40	<i>m</i> -ОСНТ	(18,0), (17,2), (16,4), (13,7)*, (14,5), (10,10)
2.41	161	1556, 1566, 1570, 1593	1.50	<i>n</i> -ОСНТ	(19,0), (18,1)*, (17,3)*, (16,5), (12,10)
	171*		1.40	<i>n</i> -ОСНТ	(17,1), (16,3), (14,6), (12,8), (11,9)*
	182		1.34	<i>n</i> -ОСНТ	(17,0), (16,2), (13,6), (12,7), (10,9)

*Основной тип возбуждаемых ОСНТ

металлическим и полупроводниковым ОСНТ. При этом параметры для пика *m*-ОСНТ были выбраны соответствующими параметрам пика ВОПГ. В результате анализа разница в энергиях связи для металлических и полупроводниковых ОСНТ составила 0.175 эВ. *C1s* спектр незаполненных ОСНТ приведен на рис 4.2 ($h\nu = 330$ эВ.), а параметры использованных для описания пиков представлены в таблице 4.2. Также в образце присутствует некоторое количество sp^3 -углерода, что выражается в наличии широкого пика при более высоких энергиях связи. Это может быть результатом присутствия аморфного углерода в образце и дефектов в ОСНТ. Как известно, углеродные нанотрубки закрыты с обоих концов фуллереноподобными полусферами, что делает их заполнение в таком виде невозможным. Среди прочих известных методов открытия концов ОСНТ в данной работе был использован отжиг в токе сухого воздуха. Об успешности данного метода можно судить по данным капиллярной конденсации азота при 77 К (ВЕТ) и последующему анализу распределения пор по

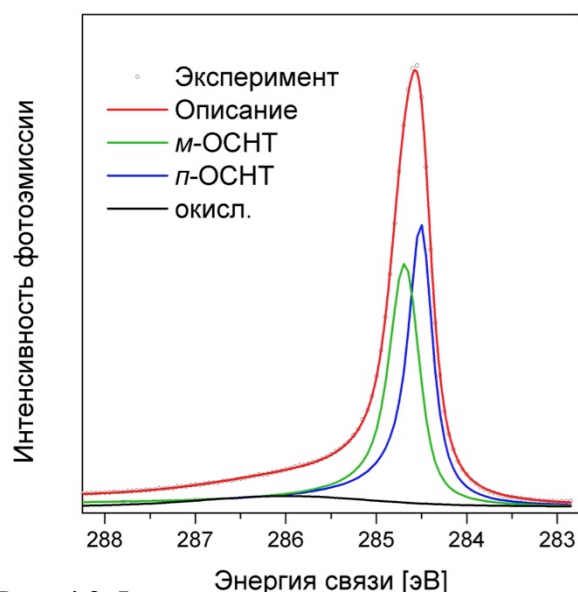
Рис. 4.2 Фотозлектронный спектр остовного *C1s* уровня образца незаполненных ОСНТ.

Таблица 4.2. Параметры основного Cl_s уровня образца незаполненных ОСНТ и ВОПГ.

Образец	Описание	Относительная интенсивность	Энергия связи $BE/\Delta BE$ [eV]	Асимметрия α
ВОПГ	sp^2	1	284.45	0.965
ОСНТ	m -ОСНТ	0.6	284.45	0.965
	n -ОСНТ	0.4	284.62/0.175	0
	sp^3			

методу ВЖН. Как видно на рис. 4.3, кривая распределения пор состоит из трех пиков, соответствующих полостям между трубками в пучках (1), внутренним каналам ОСНТ (2), дефектам упаковки и иным порам в порошкообразном образце (3). В результате отжига удельная площадь образца ОСНТ увеличивается с 635 m^2/g до 1070 m^2/g , а вклад микропор в распределение значительно увеличивается, что подтверждает успешное открытие концов ОСНТ, делая их пригодными для дальнейшего заполнения из расплава.

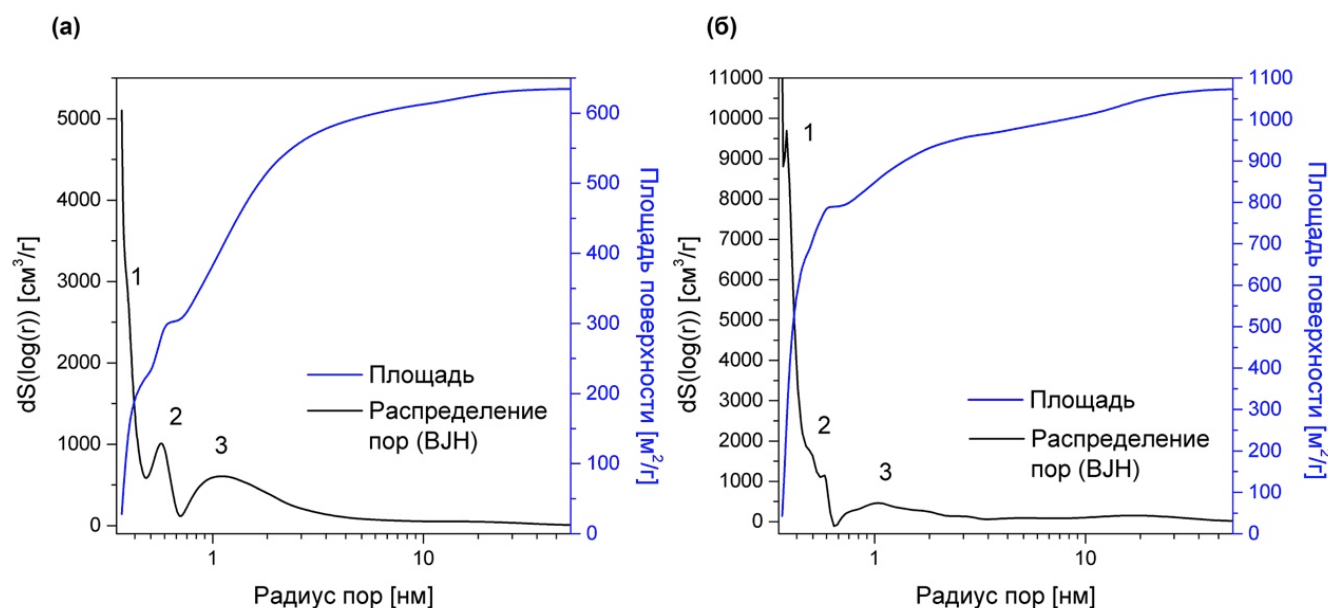


Рис. 4.3 Распределение пор по радиусу и удельная площадь поверхности закрытых (а) и открытых (б) ОСНТ, рассчитанные методом ВЖН по данным капиллярной конденсации азота при 77 К.

4.1.2 Графен на Ni и Au

Эпитаксиальный графен был получен методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллическую пленку Ni(111), напыленную на монокристалл W(110). На каждом из этапов формирования графена качество пленок проверялось методом ДМЭ (рис. 4.4а). Картина ДМЭ чистой поверхности W(110) (bcc) представляет собой искаженный шестиугольник, малый размер рефлексов и отсутствие дополнительных рефлексов свидетельствует о чистоте и высокой степени кристалличности образца. Видно, что после напыления пленки Ni(111) и проведения процесса ХОГФ дифракционная картина меняется – она представляет собой симметричный шестиугольник (*fcc*), свидетельствуя об успешном синтезе графен/Ni. Графен/Ni

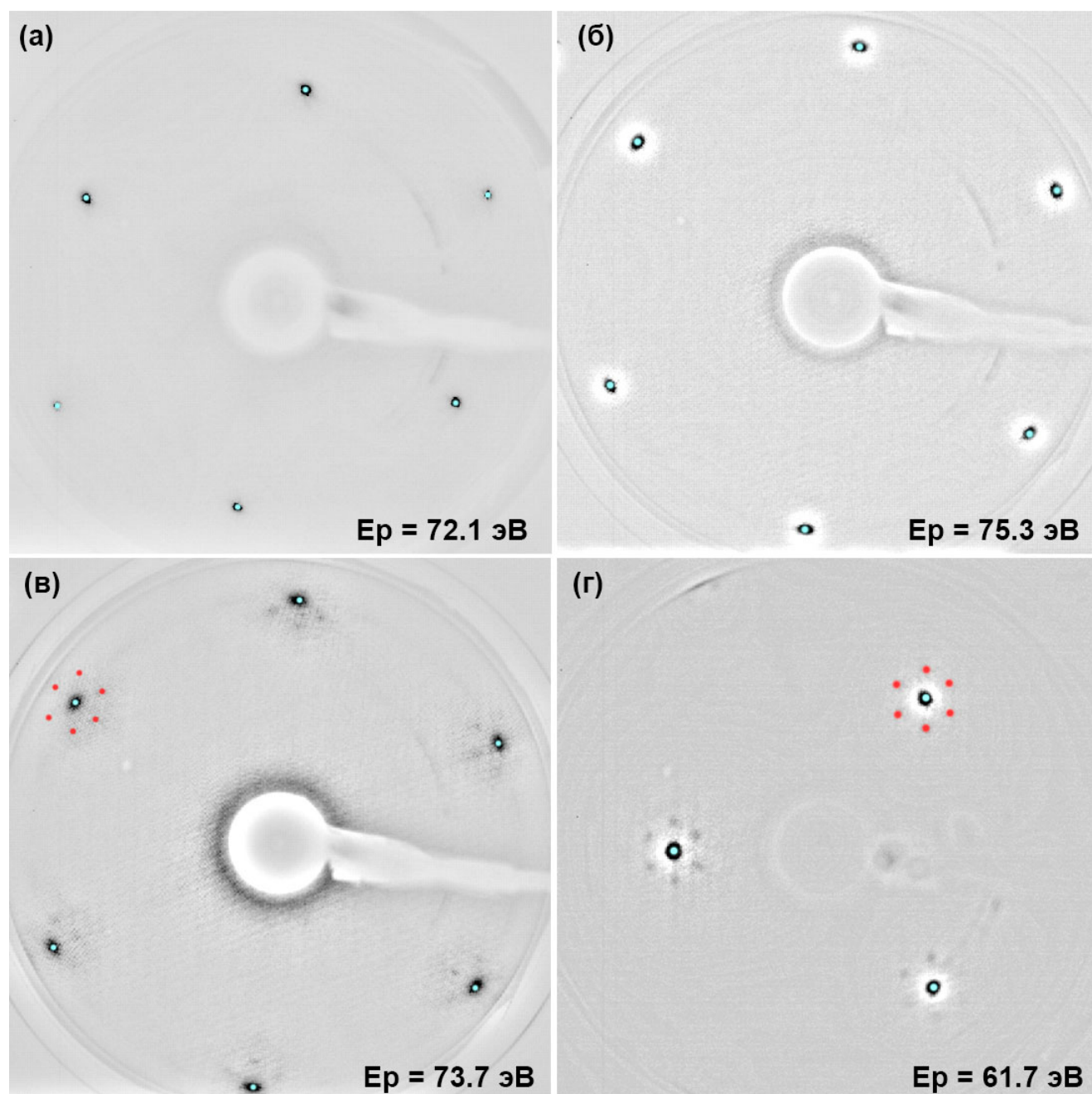


Рис. 4.4 Картина ДМЭ чистой поверхности W(110) (а), образцов графен/Ni(111) (б) и графен/Au(111) (в, г). Бирюзовыми точками отмечены рефлексы $p(1 \times 1)$, красными точками отмечены рефлексы сверхструктуры $p(9 \times 9)$.

характеризуется сильным связыванием между 2D углеродным листом и металлической подложкой вследствие гибридизации $C2p_z$ и $Ni3d$ орбиталей, которая приводит к переносу заряда и разрушает конус Дирака в графене [120]. Для уменьшения влияния подложки на электронный газ графена широко распространена методика интеркаляции различных атомов между графеном и подложкой. В частности было показано, что интеркаляция монослоя золота приводит к ослаблению связи между графеном и никелевой подложкой и формированию квази-свободного графена. Как видно на рис. 4.4в,г интеркаляция золота приводит к формированию сверхструктуры $p(9 \times 9)$ между графеном и монослоем $Au(111)$ из-за небольшого несоответствия их параметров решетки. Как видно на спектрах РФЭС (рис. 4.5) интеркаляция золота приводит к смещению основного $C1s$ уровня в сторону меньших энергий связи, что свидетельствует об уменьшении связи графена с подложкой. Более того пик становится более узким и интенсивным. На спектрах $Ni3d$ и $Au4f$ видно, что интенсивности никеля после интеркаляции существенно снижается, а пик золота представлен одним узким дублетом, свидетельствуя о высокой степени кристалличности полученного интерфейса. Следует отметить, что интенсивность пика золота возрастает после интеркаляции, что может быть объяснено переходом от металлических кластеров, находящихся на поверхности графена, к равномерному слою и увеличением площади.

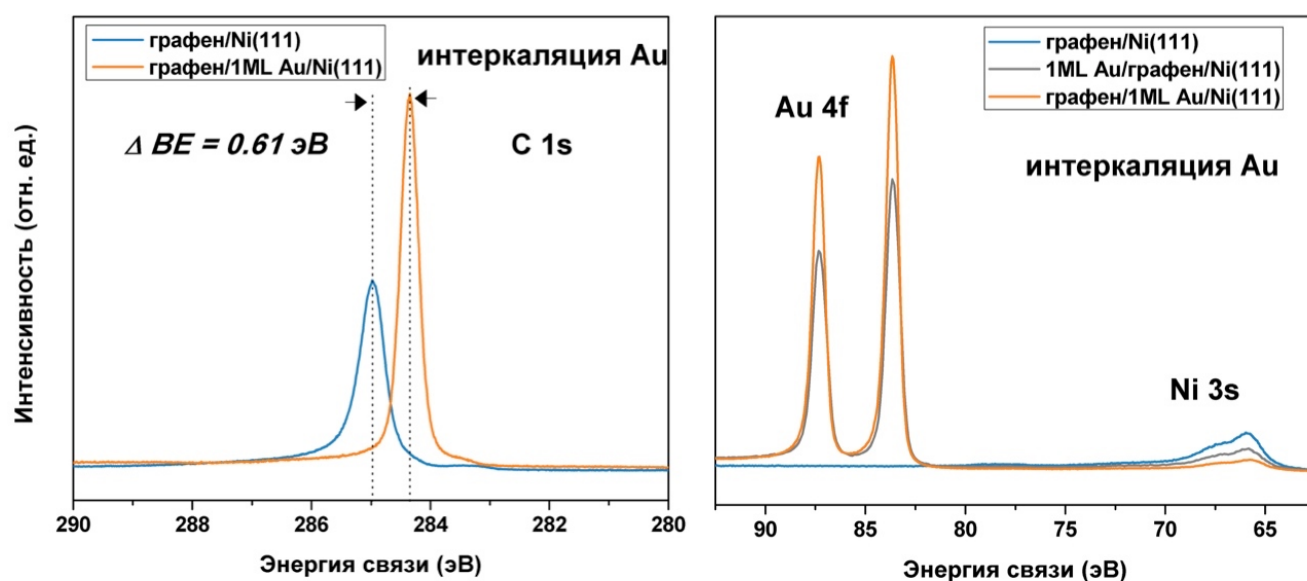


Рис. 4.5 Фотоэлектронные спектры регионов $C1s$ (слева), $Au4f$ и $Ni3s$ (справа) образцов графен/ $Ni(111)$, 1ML Au /графен/ $Ni(111)$ и графен/1ML $Au/Ni(111)$, полученные при энергии излучения $h\nu = 510$ эВ.

Как было сказано выше графен/ $Ni(111)$ характеризуется гибридизацией которая приводит к сильной связи между графеновым листом и подложкой. Это можно наблюдать в спектрах поглощения СК-края (рис. 4.6) графена. Спектр графена на никеле характеризуется наличием π^* - и σ^* - резонансов, возникающих в результате перехода $1s$ электронов на соответствующие

незаполненные состояния, а также пиком A , возникающим как раз вследствие гибридизации. Видно, что после интеркаляции монослоя золота пик A пропадает, а резонансы становятся более узкими и интенсивными. Эти изменения в крае поглощения углерода свидетельствуют об ослаблении связи между графеном и подложкой, исчезновении гибридизации и формировании квази-свободного графена.

Наконец, данные фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР, рис. 4.6) в области точки K зоны Бриллюэна показывают, что в структуре графен/ Ni точка дирака имеет энергию связи ~ 3 эВ, а на уровне Ферми преобладают состояния $Ni3d$, что как раз и отражает гибридизацию между графеном и подложкой. Как видно из данных, после интеркаляции золота точка Дирака смещается на уровень Ферми, а состояния никеля пропадают из спектра, что свидетельствует о формировании квази-свободного недопированного графена с линейной дисперсией зон в области точки K .

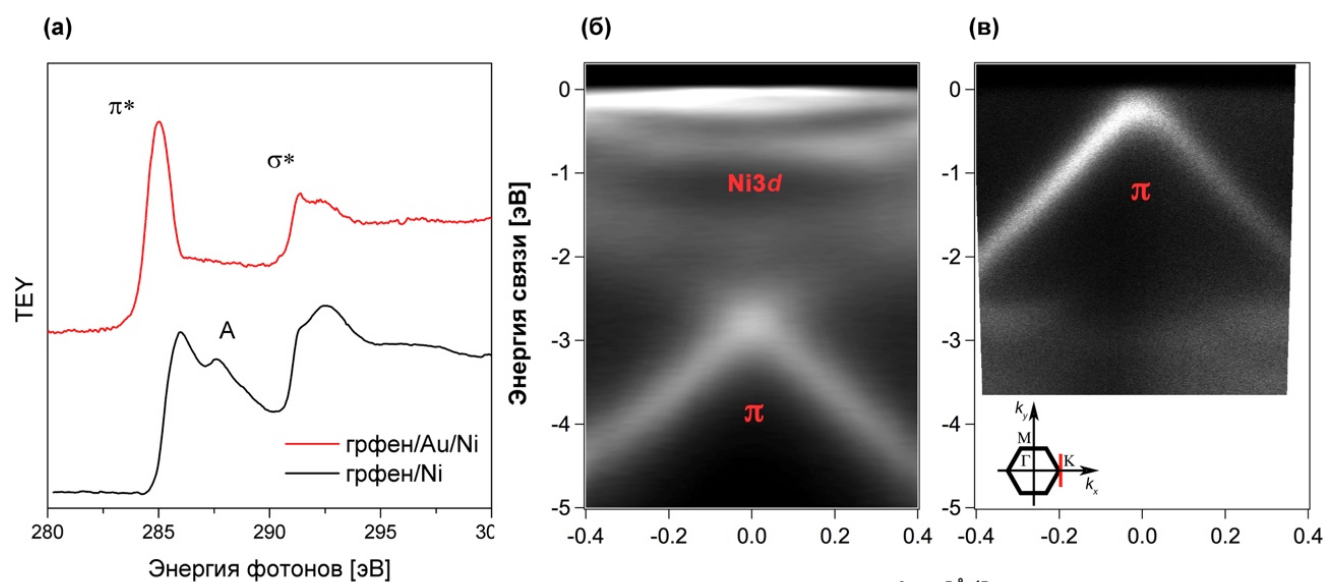


Рис. 4.6 Спектры рентгеновского поглощения (NEXAFS) СК-края образцов графен/ $Ni(111)$ и графен/1ML Au/ $Ni(111)$, измеренные при $\theta = 55^\circ$ (а). Данные ФЭСУР образцов графен/ $Ni(111)$ (б) и графен/1ML Au/ $Ni(111)$ (в) в точке K зоны Бриллюэна.

4.2 Анализ атомной и электронной структуры композитов $X@OCNT$

Для определения влияния интеркалированных соединений на строение OCNT была изучена структура и электронное строение ряда соединений: $MnBr_2@OCNT$, $FeCl_2@OCNT$, $FeBr_2@OCNT$, $FeI_2@OCNT$, $CoCl_2@OCNT$, $CoBr_2@OCNT$, $CoI_2@OCNT$, $NiCl_2@OCNT$, $NiBr_2@OCNT$, $ZnI_2@OCNT$, $AgCl@OCNT$, $AgBr@OCNT$, $AgI@OCNT$, $RbAg_4I_5@OCNT$, $RbI@OCNT$, $NiCl_5@OCNT$, $CuBr@OCNT$, $CuCl@OCNT$, $CuI@OCNT$. Ниже, на примере OCNT заполненных галогенидами меди ($CuX@OCNT$; $X=Cl, Br, I$) мы подробно рассмотрим методы анализа и результаты полученные в ходе работы, которые впоследствии будут использованы для установления корреляций между атомными параметрами и химическими свойствами внедряемых соединений и полученных нанокompозитов.

4.2.1 Анализ атомной и электронной структуры композитов $CuX@OCNT$ ($X=Cl, Br, I$) – Атомная структура композитов $CuX@OCNT$ ($X=Cl, Br, I$)

Заполнение каналов OCNT было подтверждено методом капиллярной конденсации азота при 77 К. Полученные данные показывают значительное снижение удельной площади с 1070 m^2/g для открытых незаполненных OCNT, до 30-80 m^2/g для композитов $CuX@OCNT$ (таблица 4.3). Согласно распределению пор по размерам, рассчитанным по методу ВЖН вклад микропор с диаметром < 1 нм практически исчезает после заполнения каналов, что свидетельствует об успешном заполнении внутренних каналов [149].

Таблица 4.3. Результаты анализа нанокompозитов $CuX@OCNT$ и исходных нанотрубок.

Система	Общая площадь поверхности [m^2/g]	Площадь поверхности микропор ($D < 1$ нм) [m^2/g]
OCNT	1070 $\pm$ 10	810 $\pm$ 10
$CuCl@OCNT$	35 $\pm$ 3	12 $\pm$ 2
$CuBr@OCNT$	85 $\pm$ 5	35 $\pm$ 3
$CuI@OCNT$	43 $\pm$ 5	30 $\pm$ 3

Более подробная информация о результатах заполнения каналов OCNT внедряемыми соединениями может быть получена по данным ПЭМ. Поскольку данный метод отличается существенной локальностью, для получения количественных оценок о степени заполнения внутренних каналов OCNT (отношение заполненного внедряемым соединением объема к общему объему внутреннего канала OCNT) и степени кристаллизации соединений (отношение участков с четкой атомной структурой к заполненному объему) для каждого образца были обработаны наборы микрофотографий с суммарной длиной OCNT не менее 1000 нм. Типичные микрофотографии $CuX@OCNT$ приведены на рис. 4.8.

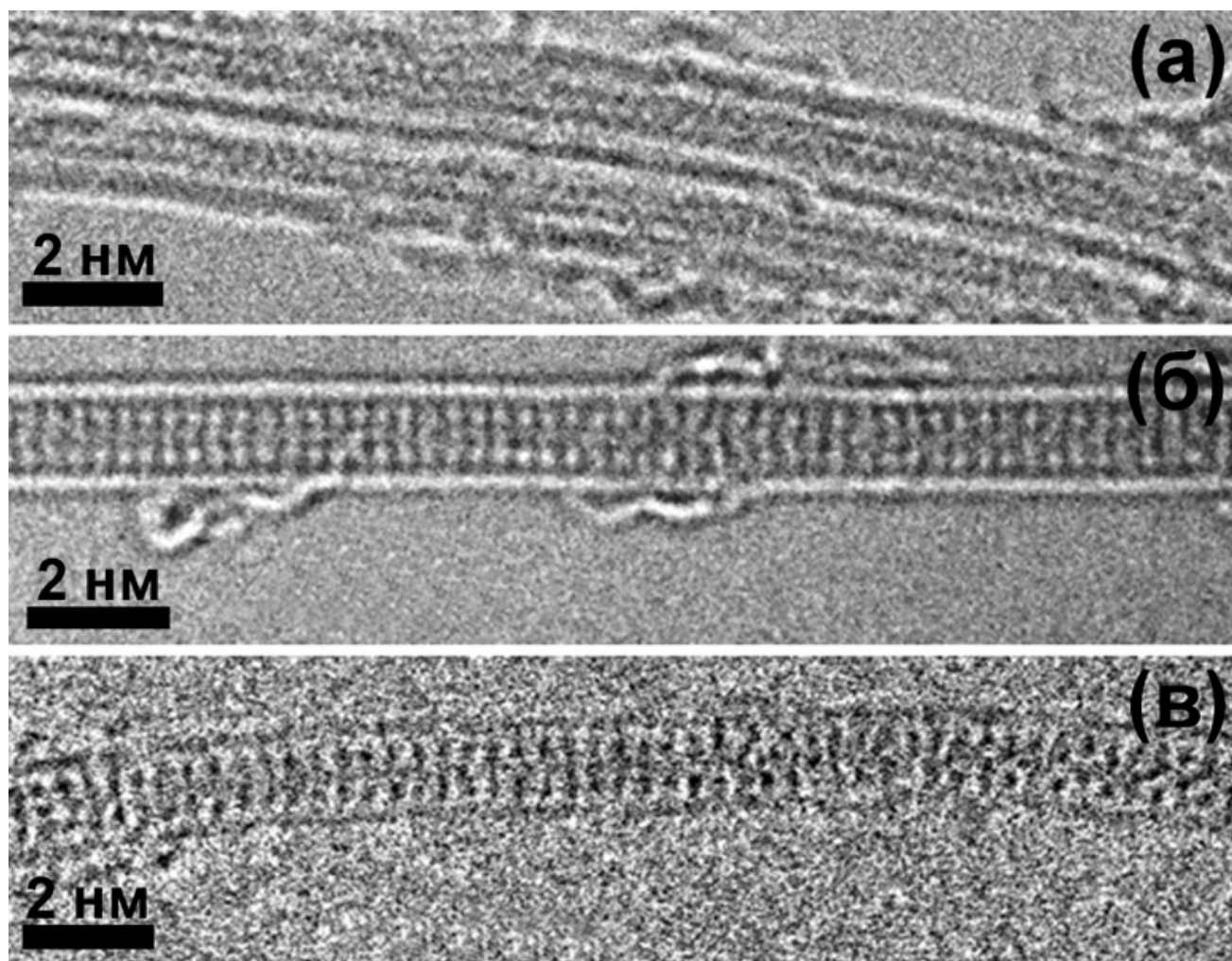


Рис. 4.8 Данные ПЭМВР ОСНТ после заполнения CuCl (а), CuBr (б) и CuI (в).

Для установления атомного состава композитов и стехиометрии нанокристаллов осуществляли локальный рентгеноспектральный микроанализ композитов в камере просвечивающего электронного микроскопа. Чтобы избежать влияния фона углеродной пленки, анализ проводили в областях не содержащих углеродного подслоя. Типичный размер анализируемой области составлял ~ 10 нм, включая 1-5 единичных нитей композита. Для набора статистики использовали 10-20 областей анализа. Несмотря на невысокую точность анализа в соотношении легких и тяжелых атомов (Cu:C и X:C), анализ атомного соотношения Cu:X может быть определено с весьма высокой точностью ($< 3\%$) ввиду малой толщины образца, и, следовательно, малого сечения вторичных процессов. Так, для единичной нити композита (1,4 нм) пропускание пучка электронов диаметром 0.1 нм энергией 200 кэВ составляет $\gg 95$, что позволяет использовать закон Бугера-Ламбета-Бера для определения концентрации эмиттирующих компонентов. Для проверки данного предположения был проведен анализ РСМА тонкой пленки CuI толщиной 3 монослоя, осажденной на никелиевую сетку с формваровым покрытием, который показал точное соответствие стехиометрии осажденного CuI объемному соединению, что также было подтверждено с помощью РФЭС.

В таблице 4.4 приведены параметры структуры и состава внедренных соединений по данным ПЭМ и РСМА.

Таблица 4.4. Структура и состав нанокompозитов CuX@ОСНТ по данным ПЭМВР.

Система	Степень заполнения [%]	Степень кристаллизации [%]	Соотношение Cu:X:C по данным EDX*
CuCl@ОСНТ	40	20	1:1.10:12
CuBr@ОСНТ	60	50	1:1.06:12.5
CuI@ОСНТ	>90	>90	1:1.05:11

* атомное соотношение приведено для заполненных участков ОСНТ

Согласно полученным данным степень заполнения и кристаллизации убывают в ряду CuI@ОСНТ>CuBr@ОСНТ>CuCl@ОСНТ. В случае CuI@ОСНТ интеркалированный галогенид в основном формирует квази-одномерный кристалл во внутреннем канале ОСНТ, тогда как в случае CuCl@ОСНТ кристаллизация наблюдается лишь на небольших участках. Этот может быть следствием уменьшения ионного радиуса и увеличением электроотрицательности от I к Cl. Эти факторы определяют одновременно диаметр квази-одномерного кристалла и степень взаимодействия CuX–ОСНТ, которые в свою очередь влияют на степень кристалличности и стабильность внедренного соединения во внутреннем канале ОСНТ данного диаметра. Размер аниона, очевидно, определяет несоответствие (параметр рассогласования) между диаметром канала и размерами кристалла, что обуславливает возможные искажения решетки нанокристалла [39]. В то же время, структура нанокристалла может быть стабилизирована взаимодействием кристалла со стенками ОСНТ. Чтобы определить роль этих факторов были проведены дальнейшие исследования композитов методами ПЭМВР и EXAFS.

Данные ПЭМВР с атомным разрешением для кристаллов CuI и CuBr во внутренних каналах ОСНТ практически идентичны (рис. 4.9), поэтому структура этих кристаллов будет обсуждаться совместно. К сожалению, для нанокompозита CuCl@ОСНТ не было получено данных, позволяющих однозначно определить структуру кристалла в канале ОСНТ. Из-за большого элементного контраста атомов I ($Z=53$) и Br ($Z=35$) на фоне Cu и C, обусловленного различием атомных номеров, основной структурный мотив на микрофотографиях определяется расположением анионов. В соответствии с экспериментальными исследованиями и теоретическим моделированием структуры нанокompозита CuI@ОСНТ [84], одномерный кристалл может быть представлен как колонка ГПУ $(X)_n$ треугольников, состоящих из анионов. Катионы в таком случае располагаются в октаэдрических или тетраэдрических пустотах одномерной ГПУ структуры. Каждый слой одномерного кристалла состоит из трех атомов, а направление укладки совпадает с направлением $\langle 001 \rangle$ объемной фазы. Таким образом, элементарная ячейка квази-одномерного кристалла во внутреннем канале ОСНТ представляет

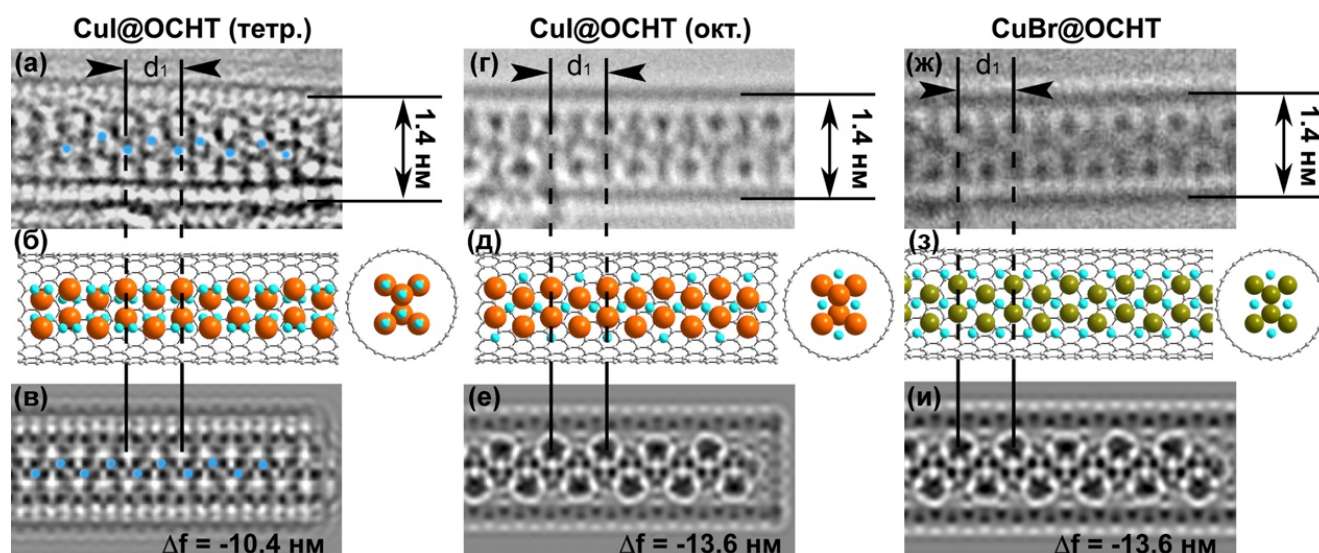


Рис. 4.9 Микрофотографии (а, г, ж), расчетные модели структуры (б, д, з) и моделированные ПЭМ изображения (в, е, и) на их основе для CuI@OCHT (а-е) и CuBr@OCHT (ж-и). Атомы меди занимают тетраэдрические (а-в) и октаэдрические (г-е) пустоты двухслойной ГПУ ($\text{I}_{3\text{H}}$).

собой 6 анионов в ГПУ упаковке. В соответствии с выбранной моделью существует 8 возможных октаэдрических катионных позиций и 12 тетраэдрических. 4 октаэдрических позиции частично координируются четырьмя атомами галогена и в дальнейшем будут называться «предпочтительными октаэдрическими» позициями, остальные четыре позиции частично координируются тремя атомами галогена и в дальнейшем будут называться «нежелательными октаэдрическими». Четыре из тетраэдрических позиций полностью координированы атомами галогена и в дальнейшем будут именоваться «предпочтительными тетраэдрическими» позициями, остальные 8 не полностью координированы атомами галогена и будут называться «нежелательными тетраэдрическими». Следует отметить что предпочтительные тетраэдрические и октаэдрические позиции не могут быть заняты одновременно вследствие стерических затруднений. Исходя из стехиометрии кристалла ячейка должна содержать 6 катионов меди. Катионы должны располагаться в четырех предпочтительных октаэдрических (или тетраэдрических) позициях и двух нежелательных тетраэдрических или октаэдрических позициях, соответственно. Исходя из этого есть два варианта расположения катионов в ячейке:

1. 4 катиона расположены в «предпочтительных октаэдрических» позициях, а еще два делокализованы между четырьмя нежелательными октаэдрическими позициями. Далее такое расположение будет именоваться октаэдрическим.
2. 4 катиона занимают «предпочтительные тетраэдрические» позиции, а еще два делокализованы между восьмью нежелательными октаэдрическими позициями. Далее такое расположение будет называться тетраэдрическим.

Поскольку в структуре присутствует несколько незанятых катионных позиций, то катионы меди могут мигрировать между этими позициями. На данных ПЭМВР нанокompозита CuI@ОСНТ удалось зафиксировать обе рассмотренных выше структуры (рис. 4.9а, г). Различия становятся очевидными при сравнении экспериментальных данных с расчетными изображениями на рис. 4.9в, е.

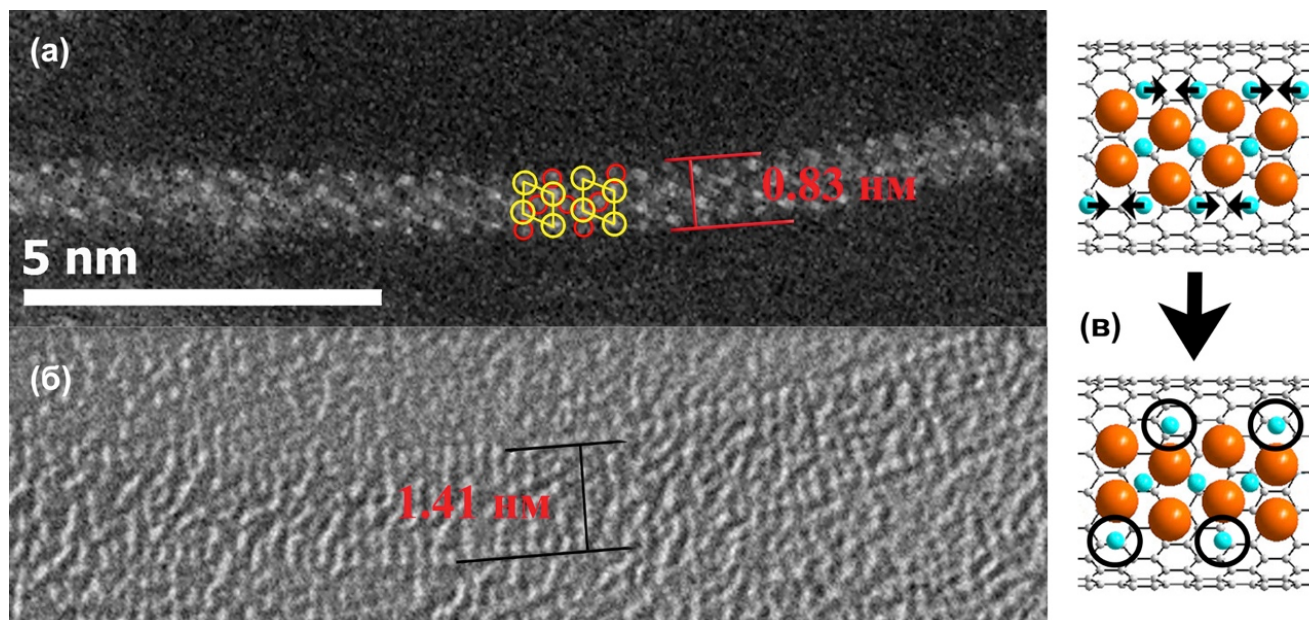


Рис. 4.10 HAADF (а) и STEM (б) изображения нанокристалла CuI во внутреннем канале ОСНТ диаметра 1.4 нм. Атомы Cu отмечены желтым, а I красным. Изменение структуры одномерного кристалла во внутреннем канале ОСНТ (в).

На микрофотографиях CuBr@ОСНТ, в результате низкого контраста между атомами Cu и Br различить эти две структуры не удалось. Элементный контраст может быть увеличен при использовании широкоугольного детектора темного поля (HAADF). На рис.10 представлено изображение кристалла CuI во внутреннем канале ОСНТ полученное данным методом. Количественный анализ распределения интенсивности позволил различить атомные колонки Cu и I. Основываясь на результатах анализа можно утверждать что данное изображение соответствует вышеописанной октаэдрической структуре, с той лишь разницей, что две крайние катионные позиции смещаются и объединяются в одну, как показано на рис. 4.10в. Таким образом, элементарная ячейка квази-одномерного кристалла CuI состоит из 6 атомов йода, образующих ГПУ слои (I)₃ и шести атомов Cu, занимающих четыре предпочтительных октаэдрических и две совмещенных нежелательных октаэдрических позиции в квази-одномерной (I)_{3n} ГПУ структуре. Однако, следует отметить что в такой структуре, как уже было сказано выше, вследствие наличия незанятых позиций, возможна миграция катионов. Следует также отметить, что две 1D структуры, описанные выше, характеризуются различной длиной связи Cu–C, в то время как длина I–C в них одинакова. Следовательно, различия в структуре ведут к различному взаимодействию между внедренным кристаллом и стенками ОСНТ. В

случае октаэдрической структуры, объединенная катионная позиция находится ближе к стенке ОСНТ, а расстояние Cu–С равно 0.28 нм, что может рассматриваться как слабая химическая связь.

Основные структурные параметры внедренных кристаллов приведены в таблице 4.5. Исходя из экспериментально определенного периода и расстояния X–X (диаметр кристалла) с одной стороны, и модельных представлениях основанных на ионных радиусах (таблица 4.5) с другой стороны, можно утверждать, что кристалл во внутреннем канале ОСНТ подвергается небольшому латеральному сжатию и растяжению вдоль оси ОСНТ, по сравнению с объемной фазой. Этот эффект наиболее выражен для CuI@ОСНТ из-за большого ионного радиуса I. Однако точность определения позиций атомов позволяет судить об этой деформации лишь качественно.

Таблица 4.5. Структурные параметры 1D нанокмполитов CuX@ОСНТ

1D кристалл	Параметр решетки объемной гекс. фазы [нм]		$d_{\text{Hal-Hal}}$ вдоль <001> объемной фазы [нм]	Эксп. период. вдоль оси ОСНТ [нм]	Максимальный диаметр кристалла [нм]		Средний/внутренний диаметр ОСНТ [нм]
	a	c			Эксп.	Расчитанный из ионных радиусов	
CuBr	0.406	0.666	0.666	0.68	1.01	1.01	1.4/1.06
CuI	0.431	0.709	0.709	0.725	1.06	1.09	1.4/1.06

Дополнительная информация о локальной структуре, расположении катионов меди и Cu–С взаимодействии в CuX@ОСНТ была с использованием спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS). На рис. 4.11 представлены Фурье-образы спектров CuX@ОСНТ и стандартов CuX и CuX₂. Наиболее интенсивный пик в спектрах CuX и CuX₂ возникает в результате рассеяния фотоэлектрона на близлежащих атомах галогена и расположен в интервале 1.5-2.5 Å. Спектры CuI@ОСНТ и CuI имеют схожие профили и амплитуду, что свидетельствует о схожести локальной структуры кристалла во внутреннем канале ОСНТ и в объемной фазе. Максимум в спектре CuBr@ОСНТ смещен в область меньших расстояний по сравнению с CuBr и CuBr₂. В случае CuCl@ОСНТ это смещение еще значительнее. Чтобы понять природу этого смещения экспериментальные спектры были аппроксимированы в рамках различных структурных моделей. Для аппроксимации было выбрано однократное рассеяние электронов, рассчитанное с использованием программного пакета FEFF. Далее были оптимизированы координационное число N , длина связи R , энергетический сдвиг dE_0 и

среднеквадратичное отклонение σ^2 половины длины рассеяния. Фактор S_0^2 был задан равным 0.7. По результатам данной аппроксимации структура CuI хорошо описывает строение кристалла в CuI@ОСНТ. Строение кристаллов в CuBr@ОСНТ и CuCl@ОСНТ не может быть описано структурами CuBr и CuBr₂, или CuCl и CuCl₂, соответственно. Наиболее близкой к экспериментальным данным оказалась гипотетическая модель содержащая атом меди в окружении атомов галогена и углерода. Результаты аппроксимации приведены в таблице 4.6 и рис. 4.11. По данным EXAFS в CuBr@ОСНТ и CuCl@ОСНТ образуется связь Cu–C с длиной 2 Å. Соответствующее координационное число указывает на формирование двух связей Cu – Br и такого же количества связей Cu – C в CuBr@ОСНТ. В CuCl@ОСНТ катион меди связан с четырьмя атомами углерода и одним хлором. Основываясь на данных ПЭМ и EXAFS можно утверждать, что взаимодействие между внедренным кристаллом и стенками ОСНТ увеличивается в ряду CuI@ОСНТ<CuBr@ОСНТ<CuCl@ОСНТ.

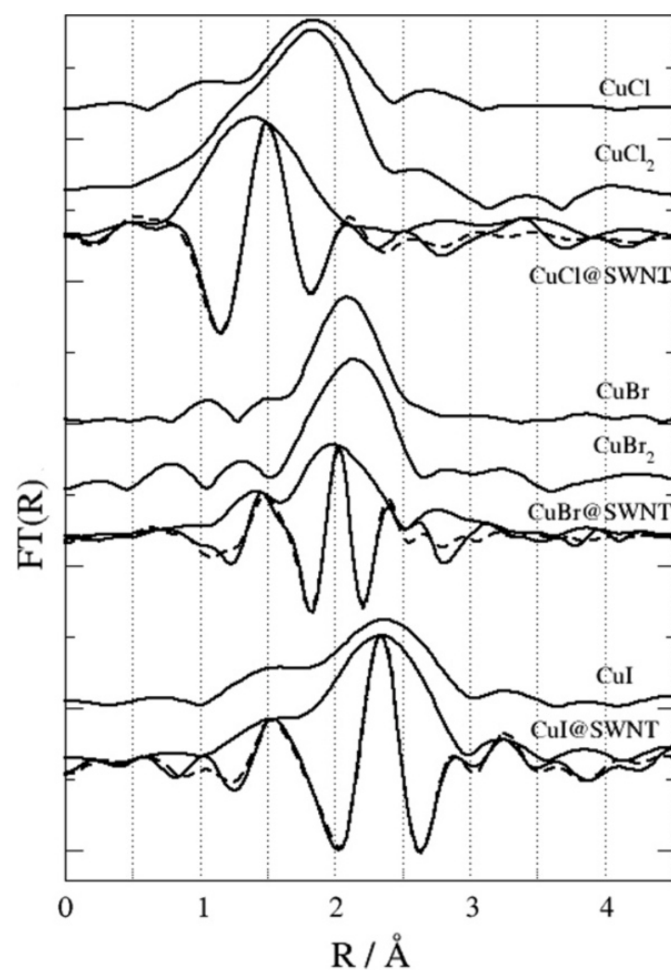


Рис. 4.11 Спектры поглощения EXAFS CuL_{2,3}-края, амплитуда и реальная часть после преобразования Фурье. Реальная часть использованной для описания функции показана

Таблица 4.6. Параметры описания спектров EXAFS.

Наноккомпозит	Связь	N	dE_0 [эВ]	R [нм]	σ^2 [нм ²]
CuI@ОСНТ	Cu–I	4.6 ^a	-0.1(6)	0.257(1)	0.00008(2)
CuBr@ОСНТ	Cu–C	1.5 ^a	4.2(84)	0.20(1)	0.00008 ^b
	Cu–Br	2.0 ^a	-1.8(47)	0.240(2)	0.00007(3)
CuCl@ОСНТ	Cu–C	3.7 ^a	-7.9(39)	0.197(7)	0.00008 ^b
	Cu–Cl	1.2 ^a	1.7(36)	0.225(9)	0.00008 ^b

^a $\pm 30\%$

^b данные параметры фиксировались в ходе описания

4.2.2 Взаимодействие внедренного кристалла со стенкой ОСНТ

Информация о взаимодействии между внедренным кристаллом и ОСНТ может быть получена из спектров рентгеновского поглощения и эмиссии соответствующих краев углерода, меди и галогенов. Спектры рентгеновского поглощения отражают переходы с основных энергетических уровней на незаполненные состояния в зоне проводимости. Спектры СК-края приведены на рис. 4.12а. Сравнение спектров поглощения СК-края CuX@ОСНТ и незаполненных нанотрубок показывает возникновение предкраевой особенности A^* (284.1 эВ) ниже π^* -резонанса A (285.4 эВ), возникающего вследствие перехода $\text{C}1s$ электронов на незаполненные π^*2p_z состояния. Пики B - F отражают переходы $\text{C}1s$ электронов на незаполненные $\sigma^*2p_{x,y}$ состояния. Известно, что химическая модификация ОСНТ сопровождается изменением гибридизации атомов углерода с sp^2 на sp^3 , что отражается в

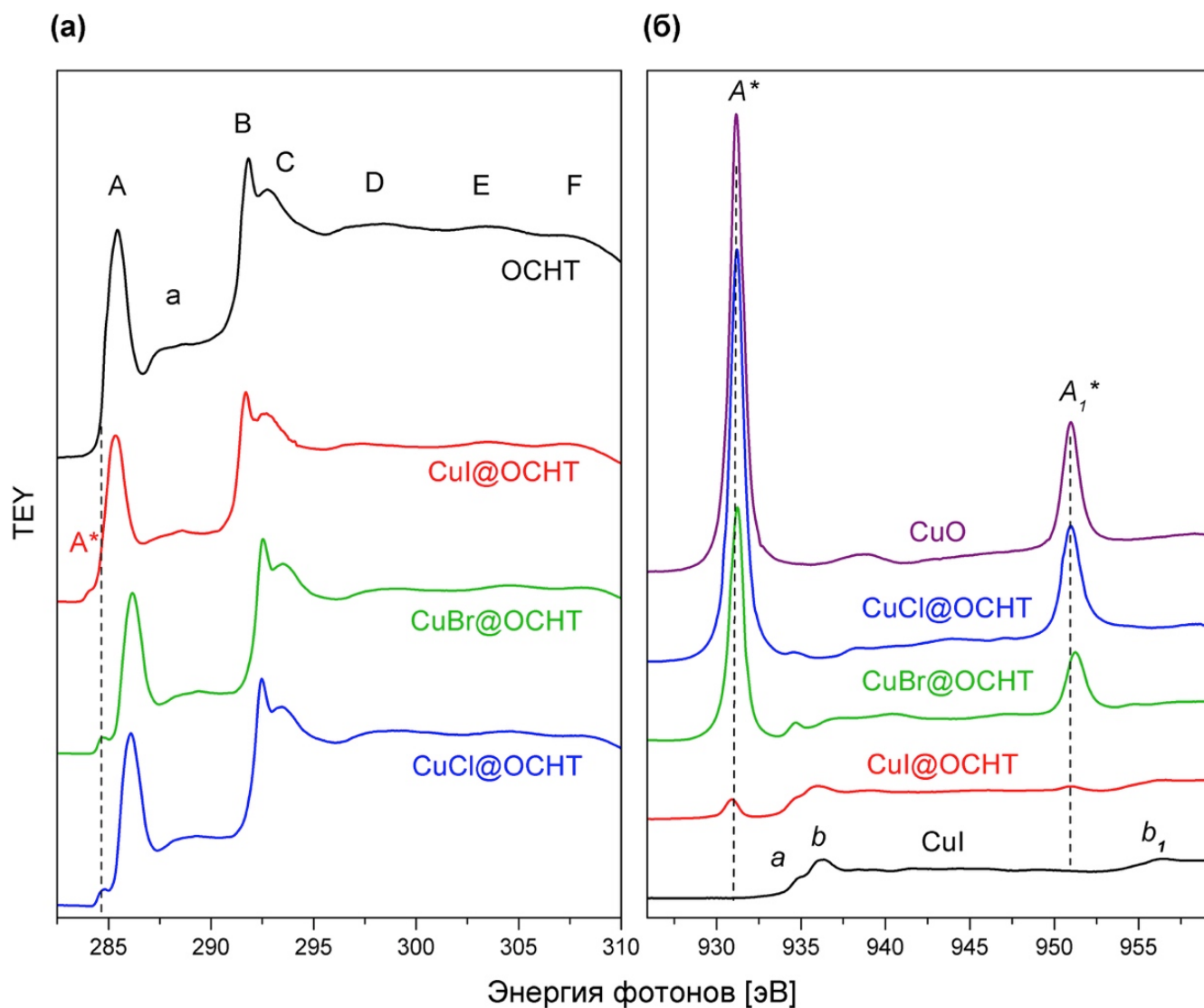


Рис. 4.12 Спектры рентгеновского поглощения в области СК-края (а) и $\text{Cu}L_{2,3}$ -края нанокompозитов CuX@ОСНТ и стандартов.

появлении новых особенностей в спектре поглощения в районе 305-307 эВ. Такие особенности типичны для алмаза [31]. Поскольку в результате заполнения каналов ОСНТ область спектра В-Ф остается практически неизменной, то можно сделать вывод об отсутствии гибридизации $\sigma C2p_{x,y}$ орбиталей с орбиталями внедренных атомов меди и галогена. В таком случае возникающая в результате заполнения предкраевая особенность A^* может быть результатом появления нового незаполненного уровня вследствие частичной гибридизации π -состояний углерода с состояниями внедренного соединения [99], [150], [151]. Величина расщепления $A-A^*$ оказывается практически одинаковой для всех $CuX@OCHT$, наблюдается лишь небольшое увеличение с 1.27 эВ у CuI до 1.42 эВ у $CuCl$. Интенсивность пика A^* увеличивается в ряду $CuI@OCHT < CuBr@OCHT < CuCl@OCHT$. Исходя из отношения площади этого пика к основному пику π^* -резонанса и учитывая что спектральный вес A^* пропорционален количеству частично гибридизованных атомов углерода, был оценен перенос заряда, возникающий в результате заполнения ОСНТ, который составил 0.026 e/C у $CuI@OCHT$, 0.041 e/C у $CuBr@OCHT$ и 0.045 e/C у $CuCl@OCHT$.

Следует отметить, что вывод о наличии взаимодействия стенок ОСНТ с 1D кристаллом не может быть сделан лишь на основе анализа спектров СК-края поглощения. Более того, пик A^* может также возникать в результате акцепторного допирования в рамках модели жестких зон [99] (хотя позже было показано, что такое утверждение может быть сделано лишь основываясь на наблюдении сингулярностей ван Хофа в тонкой структуре края поглощения и фотоэмиссионных спектрах валентной зоны [102]). Чтобы различить эти два случая, а именно – перенос заряда между ОСНТ и внедренным кристаллом как следствие разности работ выхода без изменения электронной структуры (модель жестких зон), и модификации электронной структуры в результате частичной гибридизации, было проведено исследование краевых особенностей в спектрах рентгеновского поглощения атомов 1D кристалла. Принимая во внимание химическую природу, реакционную способность соединений CuX , а также данные ПЭМ и EXAFS, можно предположить что взаимодействие осуществляется через атомы меди. Очевидно, атом галогена не может быть напрямую вовлечен в формирование связи с атомами углерода ОСНТ без разрушения CuX .

Чтобы определить роль атомов меди во взаимодействии кристаллов CuX со стенками ОСНТ, полученные наноккомпозиты были исследованы методами NEXAFS на $CuL_{2,3}$ -крае, HERFD XAS на CuK -крае и XES $CuK\beta_5$ линии. Спектры поглощения NEXAFS $CuL_{2,3}$ -края наноккомпозитов $CuX@OCHT$ и стандартов CuI и $CuCl$ представлены на рис. 4.12б. Принимая во внимание дипольные правила отбора для $2p$ электронов можно сказать, что эти спектры отражают плотность незаполненных состояний, сформированных, в основном $3d$ и $4s$ уровнями. Как видно из графика спектры, $CuX@OCHT$ сильно отличаются от спектров CuX ,

свидетельствуя об изменении электронной структуры в результате инкапсуляции в ОСНТ. Основным отличием является возникновение перед краем поглощения узкого (ПШПВ=1.1 эВ) пика A^* в спектрах CuX@ОСНТ . Принимая во внимание электронную конфигурацию иона Cu^+ в CuX ($3d^{10}4s^0$), возникновение данного пика связано с перераспределением плотности электронных состояний при участии незаполненных $3d$ состояний, которые отсутствуют в исходных CuX и появляются в CuX@ОСНТ . Такое перераспределение может быть вызвано изменением электронной структуры CuX в 1D состоянии и/или химическим связыванием между кристаллом и ОСНТ в CuX@ОСНТ . Это сопровождается изменением электронной конфигурации Cu^+ с $3d^{10}4s^0$ в CuI на $3d^{10-x}$ в CuI@ОСНТ . Сравнение спектров CuI@ОСНТ и CuO подтверждает это предположение: спектр CuO , в котором Cu^+ имеет конфигурацию $3d^9$, т.е. $3d$ оболочка частично незаполнена, также имеет схожий узкий (ПШПВ=1.0 эВ) пик A^* перед краем поглощения. Известно что этот пик возникает в результате $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ электронного перехода [152]. Сравнение относительной интенсивности пика A^* в CuI@ОСНТ и CuO дает величину переноса заряда 0.1 e/Cu . Интенсивность пика A^* возрастает в ряду нанокмпозитов $\text{CuI@ОСНТ} < \text{CuBr@ОСНТ} < \text{CuCl@ОСНТ}$, что соответствует возрастанию степени перераспределения плотности $\text{Cu}3d$ состояний. Величины переноса заряда из данных спектров составляют 0.1 e/Cu у CuI@ОСНТ , 0.5 e/Cu у CuBr@ОСНТ и 0.9 e/Cu у CuCl@ОСНТ . С учетом установленного ранее соотношения $\text{Cu}:\text{C}$ (~1:12) величины удельного заряда на атомах меди согласуются с удельными зарядами на атомах углерода, что свидетельствует в пользу гибридизации $\text{Cu}3d$ и $\text{C}2p_z$ орбиталей.

Кроме того, энергия $\text{Cu}L_{2,3}$ спектра была нормирована на разницу энергии связи основных уровней $\text{C}1s$ и $\text{Cu}2p$ ($\Delta=648$ эВ), при этом положения пика A^* совпало с точностью до 1 эВ. В рамках квазимолекулярного подхода [153] такое совпадение указывает на $\text{Cu}3d\text{--}\text{C}2p_z$ гибридизацию и перенос заряда на новый незаполненный уровень.

Следует особо отметить, что пик A^* возникает именно в результате внедрения кристалла во внутренний канал ОСНТ, а не декорирования трубки материалом. Это было подтверждено данными СХПЭЭ полученными с с пучка единичных нитей композита CuI@ОСНТ диаметром ~ 5 нм (размер анализируемой области составлял <30 нм, рис. 4.13). Профиль спектров энергетических потерь электронов иллюстрирует наличие дополнительной компоненты (плеча) в области π^* -резонанса с максимумом при энергии электронов ~ 284.2 эВ и ПШПВ ≈ 1.35 eV (A^*). Появление данной полосы и ее энергетические параметры согласуются с особенностями, наблюдаемыми в СК-спектре поглощения CuI@ОСНТ и отнесенными к гибридизации валентных электронных состояний $\text{Cu}3d$ и $\text{C}2p_z$. Данное наблюдение подтверждает локальный характер взаимодействия ОСНТ с внедренным кристаллом. Аналогично анализу спектров рентгеновского поглощения, соотношение интенсивностей полос A и A^* было использовано для

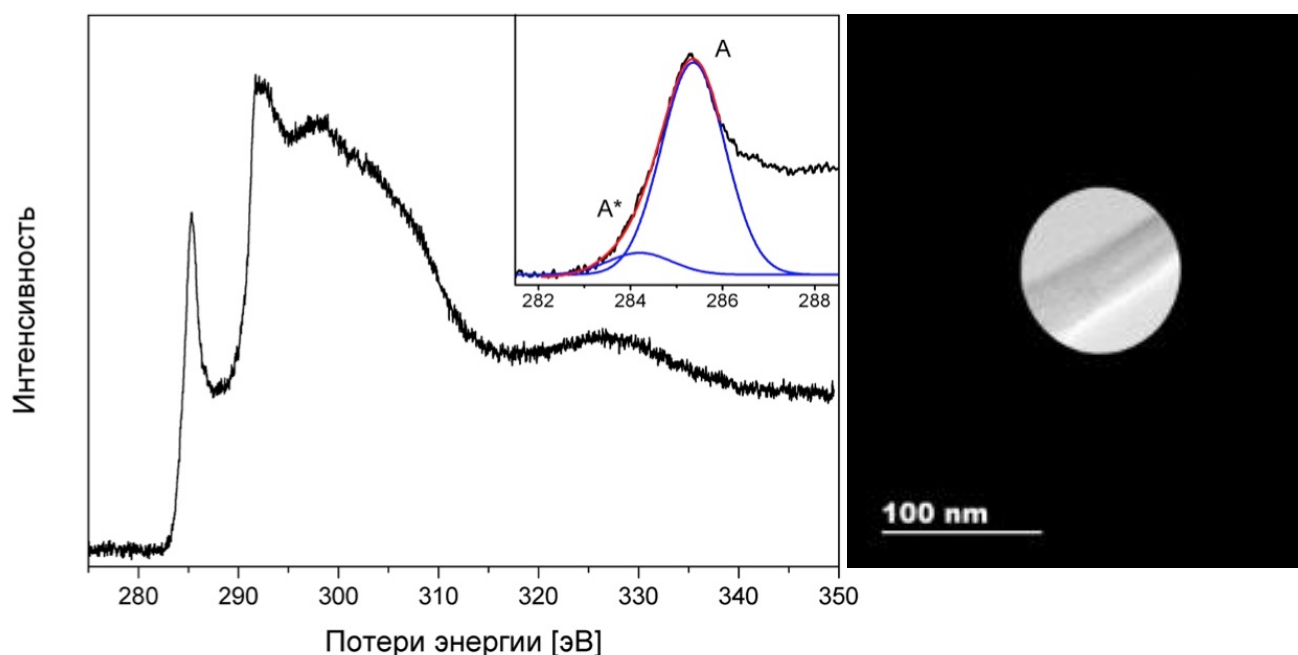


Рис 4.13 Спектр ХПЭЭ углерода нанокompозита CuI@ОСНТ полученный с единичной заполненной ОСНТ. На врезке в верхнем левом углу показан увеличенный регион края поглощения и описание спектра двумя лоренцианами.

оценки доли $C2p_z$ -электронов атомов углерода, участвующих в образовании гибридизации. Предполагая, что полная интенсивность резонанса соответствует одному $C2p_z$ -электрону, перенос заряда, возникающий в результате заполнения ОСНТ составил $\sim 0.09 e/C$.

Полученные методом СХПЭЭ величины сдвига компоненты A^* относительно основного π -резонанса (1.3 эВ) и относительной интенсивности компонент оказались аналогичны данным NEXAFS спектроскопии, полученным для объемного образца, что подтверждает применимость данного метода для установления электронной структуры композитов. При этом метод СХПЭЭ обладает гораздо лучшей локальностью, что позволяет избирательно получать информацию об электронном строении индивидуальных наноструктур.

Учитывая симметрию связывающих и разрыхляющих орбиталей в рамках теории молекулярных орбиталей, можно предположить, что связывающая орбиталь, отвечающая взаимодействию внедренных кристаллов со стенкой ОСНТ лежит на ~ 1.2 эВ ниже уровня Ферми. Анализ спектров рентгеновского поглощения и эмиссии разных регионов образцов CuX@ОСНТ и стандартов позволяет сделать следующие выводы:

- Связывание внедренного кристалла и ОСНТ осуществляется в результате частичной гибридизации $Cu3d$ и $C2p_z$ орбиталей, что приводит к формированию нового локализованного состояния.
- Энергия этого состояния практически одинакова для всех CuX@ОСНТ, а плотность состояний увеличивается вместе с увеличением электроотрицательности галогена в ряду CuI@ОСНТ < CuBr@ОСНТ < CuCl@ОСНТ.

4.2.3 Электронные свойства композитов CuX@ОСНТ (X=Cl, Br, I)

Как было показано выше изменения в электронной структуре трубок после их заполнения не могут быть описаны в рамках модели жестких зон, ввиду наличия локального взаимодействия, осуществляющегося путем частичной гибридизации орбиталей меди и углерода. Спектроскопия оптического поглощения позволяет характеризовать электронные свойства самих ОСНТ в нанокompозите и отражает переходы между сингулярностями ван Хофа. Спектры оптического поглощения CuX@ОСНТ и незаполненных ОСНТ приведены на рис. 4.14. Как видно из графиков, наиболее сильным отличием в спектрах ОСНТ после заполнения являются полное исчезновение перехода E_{11}^S для всех CuX@ОСНТ, 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 Хофа в зоне проводимости. Не смотря на то, что спектроскопия оптического поглощения однозначно указывает на перенос заряда в ОСНТ после их заполнения, установить направление переноса этим методом невозможно [34], [44]. Детальное исследование спектров оптического поглощения также показывает понижение энергии переходов E_{22}^S (~1.2 эВ у CuI@ОСНТ и CuBr@ОСНТ) и E_{11}^M (~1.7 эВ у CuI@ОСНТ и CuBr@ОСНТ, ~1.5 эВ у CuCl@ОСНТ). Эти изменения соответствуют уменьшению расстояния между сингулярностями, при чем эффект увеличивается в ряду CuI@ОСНТ < CuBr@ОСНТ < CuCl@ОСНТ с ростом электроотрицательности галогена и наиболее выражен для металлических ОСНТ.

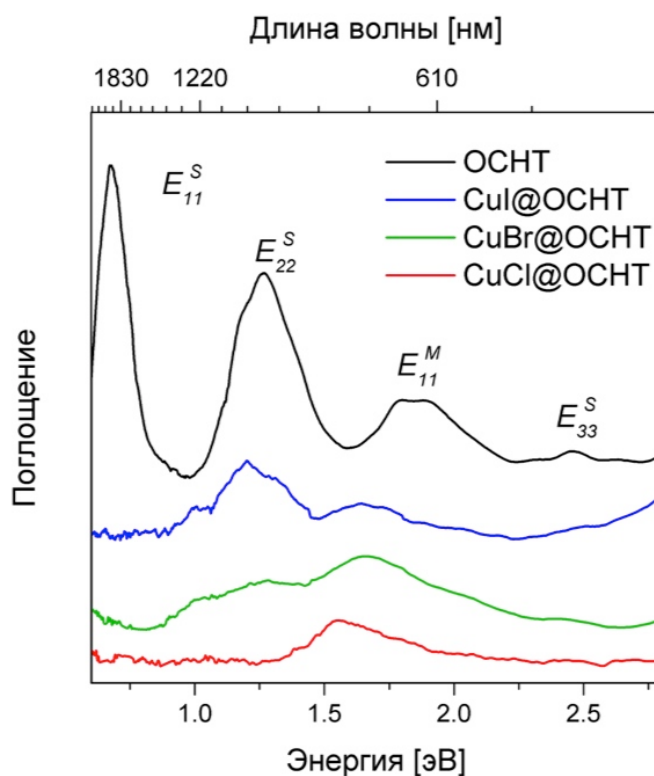


Рис. 4.14 Спектры оптического поглощения незаполненных ОСНТ и нанокompозитов CuX@ОСНТ.

Подробная информация об электронном строении различных ОСНТ после их заполнения может быть получена из спектров комбинационного рассеяния. На рис. 4.15 представлены спектры CuX@ОСНТ и исходных ОСНТ, полученные при возбуждении лазерами с длинами волн 514 нм, 633 нм и 785 нм (2.41 эВ, 1.96 эВ и 1.58 эВ, соответственно). RBM- и G-моды ОСНТ сдвигаются в высокочастотную область после заполнения, а величина сдвига зависит от энергии возбуждающего излучения и, по-видимому, от природы внедряемого соединения. Также следует отметить, что сдвиг у CuCl@ОСНТ и CuBr@ОСНТ значительно превосходит таковой у CuI@ОСНТ . Ранее КР-спектры интерпретировали с допущением, что характер инкапсулированного соединения слабо влияет на положение RBM-моды спектра (таблица 4.7). Тем не менее, описанные выше изменения в спектрах оптического поглощения CuX@ОСНТ указывают на значительные изменения условий резонансного возбуждения ОСНТ после их заполнения. RBM-мода CuX@ОСНТ , записанная при возбуждении 514 нм лазером изменяется лишь незначительно, соотношение интенсивностей пиков моды также остается практически неизменным. Однако, при возбуждении 633 нм и 785 нм лазерами RBM-мода CuX@ОСНТ претерпевает существенные изменения, по сравнению со спектрами незаполненных ОСНТ – сдвигается на $\sim 5 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область, и изменяется соотношение интенсивности пиков. Можно заметить, что RBM-мода в спектре CuX@ОСНТ , полученном при возбуждении 785 нм лазером выглядит идентично RBM-моду в спектре незаполненных ОСНТ, полученном при возбуждении 633 нм. Учитывая изменения положения пика E11M в спектрах оптического поглощения с $\sim 1.9 \text{ эВ}$ до $\sim 1.6 \text{ эВ}$ (рис. 4.14), можно утверждать, что оба спектра соответствуют резонансно возбуждаемым металлическим ОСНТ одинаковой хиральности диаметром 1.4 нм. Это означает, что дополнительный сдвиг $\sim +5 \text{ см}^{-1}$ возникает непосредственно в результате заполнения внутренних каналов. Это может быть следствием как увеличения энергии C–C связи в результате переноса заряда между CuX и

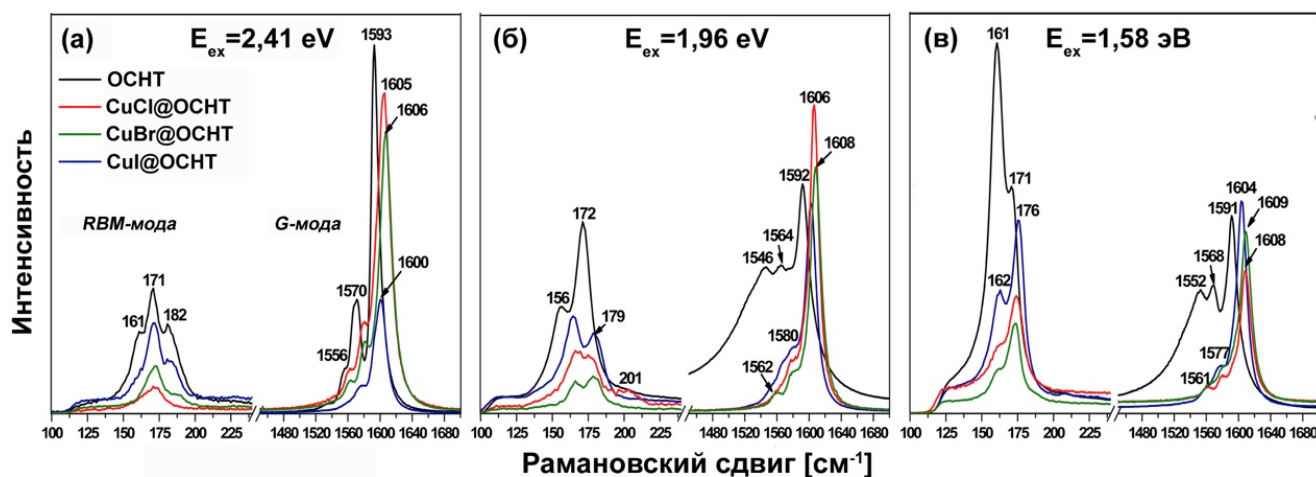


Рис. 4.15 КР-спектры исходных ОСНТ и нанокмпозитов CuX@ОСНТ измеренные при энергиях лазера 2.41 эВ (а), 1.96 эВ (б) и 1.58 эВ (в).

ОСНТ, так и частичной гибридизации между атомами меди и углерода. К сожалению, в ходе работы не удалось установить надежную корреляцию с хиральностью и диаметром ОСНТ при возбуждении наноккомпозитов излучением с длиной волны 633 нм. Наиболее вероятно эти спектры соответствуют нерезонансному возбуждению металлических ОСНТ. Спектр, полученный при возбуждении на длине волны 514 нм является резонансным для полупроводниковых трубок с диаметром 1.4 нм, а при 785 нм – для металлических ОСНТ с

Таблица 4.7. Положения RBM и G-мод в незаполненных ОСНТ и наноккомпозитах CuX@ОСНТ

Образец	E_{ex} [эВ]	ω_{RBM} [см ⁻¹]	Диаметр и тип ОСНТ	ω_{RBM} (сдвиг отн. ОСНТ) [см ⁻¹]		
ОСНТ	2.41	171	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1556	1570	1593
CuCl@ОСНТ		171	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1563(+7)	1579(+9)	1605(+12)
CuBr@ОСНТ		172	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1561(+5)	1580(+10)	1606(+13)
CuI@ОСНТ		171	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1560(+4)	1577(+7)	1600(+7)
ОСНТ	1.96	172	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1546	1564	1592
CuCl@ОСНТ		167	–	1566	1580	1606
CuBr@ОСНТ		166	–	1562	1584	1608
CuI@ОСНТ		165	–	1568	1580	1603
ОСНТ	1.58	161	1.5 нм <i>n</i> -ОСНТ	1552	1568	1591
CuCl@ОСНТ		174(+3)	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1561(+15)*	1580(+16)*	1608(+16)*
CuBr@ОСНТ		173(+2)	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1564(+18)*	1583(+19)*	1609(+17)*
CuI@ОСНТ		176(+5)	1.4 нм <i>n</i> -ОСНТ	1561(+15)*	1577(+13)*	1604(+12)*

* сдвиг относительно положения G-моды незаполненных ОСНТ при возбуждении 1.96 эВ.

диаметром 1.4 нм (таблица 1). В обоих случаях G-мода сдвигается в высокочастотную область на 5-12 см⁻¹ для полупроводниковых ОСНТ и на 12-18 см⁻¹ для металлических. Это свидетельствует о более сильном влиянии внедренного кристалла на электронную структуру металлических ОСНТ нежели полупроводниковых. В целом величина смещения увеличивается в ряду CuI@ОСНТ<CuBr@ОСНТ≈CuI@ОСНТ, что соответствует данным рентгеновской спектроскопии поглощения. Кроме того, данный факт указывает на то, что электроотрицательность аниона внедряемого кристалла играет ключевую роль в модификации электронных свойств ОСНТ. Также следует обратить внимание на изменение профиля G-моды ОСНТ после заполнения в спектрах, полученных при возбуждении на длинах волн 633 нм и 785 нм. Профиль меняется с типичного для металлических ОСНТ на типичный для полупроводниковых ОСНТ. Эти изменения свидетельствуют о выходе из резонанса

металлических ОСНТ после их заполнения или же появлении зазора в плотности электронных состояний композитов CuX@ОСНТ .

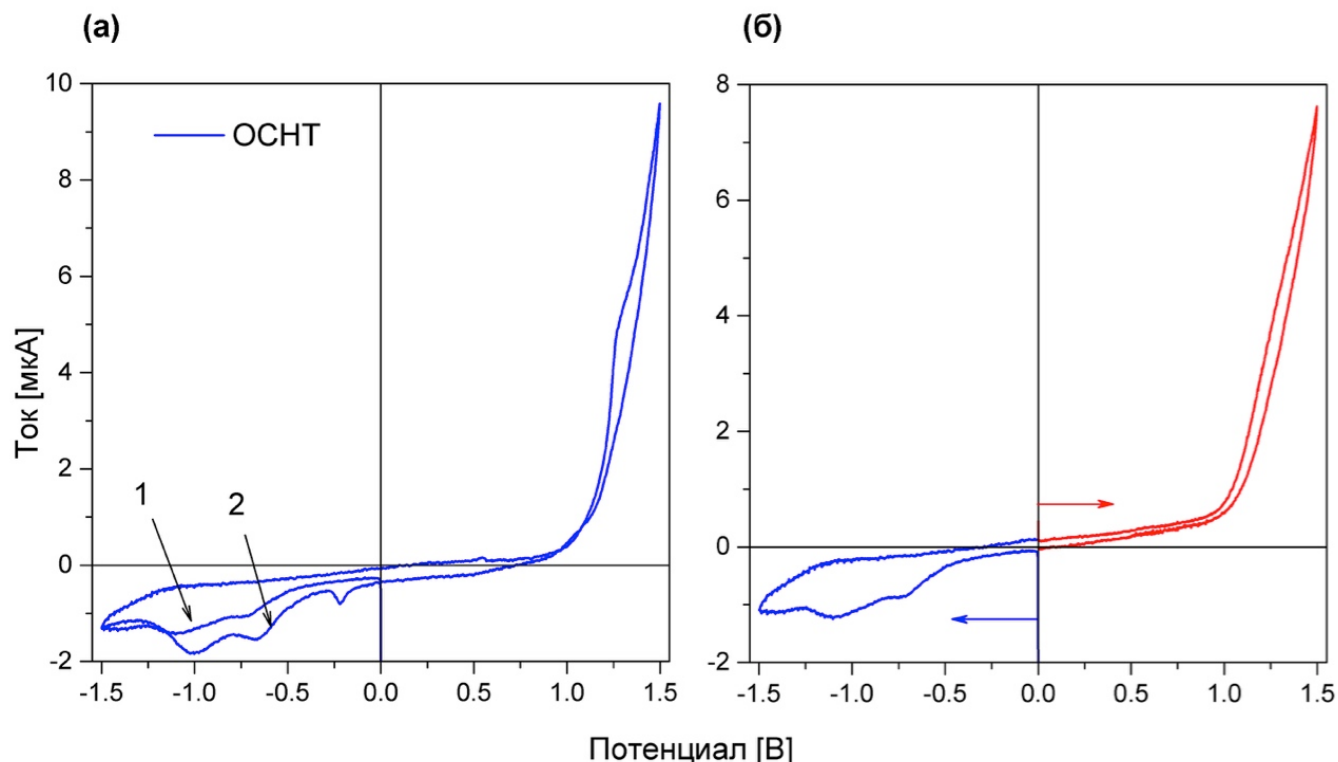


Рис. 4.16 Циклическая вольтамперограмма образца ОСНТ ВАХ (а). Первый и второй циклы заряжения отмечены номерами, ВАХ ОСНТ в диапазоне $-1.5 - +1.5$ В (б), полученная в двух разных экспериментах.

4.2.4 Спектроэлектрохимические исследования композитов CuX@ОСНТ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

В отличие от химической функционализации или допирования, электрохимическое заряжение позволяет точно и контролируемо изменять электронную плотность ОСНТ [154]. В совокупности с *in situ* КР-спектроскопией данный подход позволяет в режиме реального времени наблюдать за изменением электронной структуры композита CuX@ОСНТ при заряжении. Таким образом, варьируя энергию возбуждающего лазера и величину приложенного потенциала, данная методика позволяет исследовать свойства ОСНТ определенного диаметра и хиральности без их выделения из смеси.

Однако, проведение данного эксперимента требует стабильности композита в электролите и отсутствия электрохимических реакций при заряжении.

В качестве электролита был использован 0.2М раствор LiClO_4 в диметоксиэтаноле (DME), поскольку окно его стабильности составляет -1.5 В до $+4$ В. На рис. 4.16 представлена циклическая вольтамперограмма образца исходных ОСНТ. Как видно из данных график второго цикла сильно отличается от первого, что может свидетельствовать о необратимых изменениях в структуре ОСНТ и накоплении дефектов. Для установления диапазона потенциалов в котором не происходит химических реакций было проведено отдельное

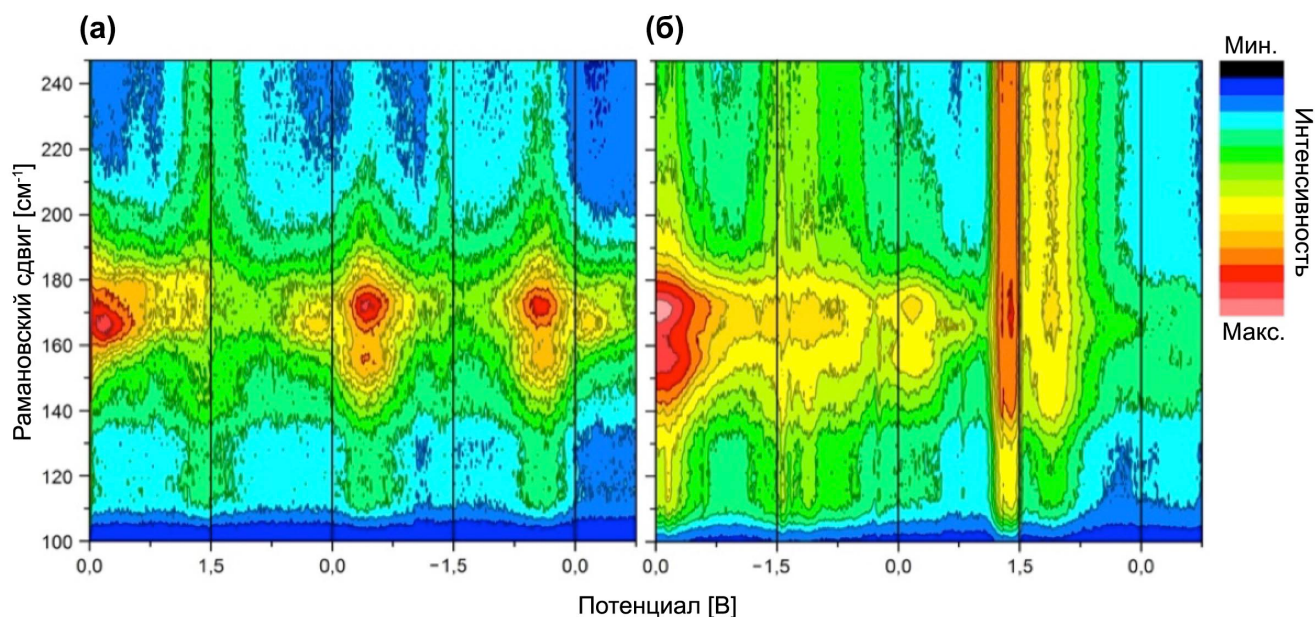


Рис. 4.17. Зависимость положения RBM-моды ОСНТ от приложенного внешнего потенциала при зарядении в отрицательном (а) и положительном (б) направлениях.

зарядение образцов ОСНТ в положительную (0 В – +1.5 В – 0 В) и отрицательную области (0 В – -1.5 В – 0 В) (рис. 4.16). Как видно из графика в области потенциалов -0.6 эВ – +1.1 эВ химические превращения отсутствуют. По-видимому приложении большего положительного потенциала приводит к окислению ОСНТ, а меньшего – к восстановлению электролита. На рис. 4.17 представлены зависимости RBM-моды образца ОСНТ при зарядении как в положительную, так и в отрицательную области. Как видно из данных, частота пиков RBM-моды в ходе зарядения не изменяется, что свидетельствует о неизменности условий резонансного возбуждения ОСНТ в процессе зарядения, а значит, позволяет исследовать образцы заполненных ОСНТ данным методом в данной области потенциалов. Зависимость положения G-моды от приложенного потенциала (рис. 4.18) демонстрирует смягчение фононов вблизи Коновской аномалии [155]. Поскольку положение Коновской аномалии отвечает полному экранированию колебаний С-С связи ОСНТ внешней электронной плотностью, сдвиг данной особенности при заполнении может быть использован для определения положения уровня Ферми по отношению к незаполненным ОСНТ. В ходе электрохимического зарядения наблюдалось изменение положение пика G-моды в диапазоне 1500-1600 см^{-1} . Положение Коновской аномалии было определено по смягчению индивидуальных колебательных мод G^+ и G^- и отмечено штрихованными линиями. Как видно зависимость G-моды от приложенного потенциала состоит из двух ветвей с пологом аномалии при -0.35 В. Ненулевое положение аномалии может свидетельствовать о взаимодействии между ОСНТ и электролитом. Карты комбинационного рассеяния CuX@ОСНТ немного размыты, возможно, в результате не полного заполнения трубок внедряемыми соединениями. Это приводит к присутствию в картах ветвей соответствующих незаполненным ОСНТ. Тем не менее, достаточно высокие степени

заполнения ОСНТ позволяют определить положение аномалий в случае каждого нанокompозита. У CuI@ОСНТ Коновская аномалия расположена при -0.65 В , а у CuCl@ОСНТ

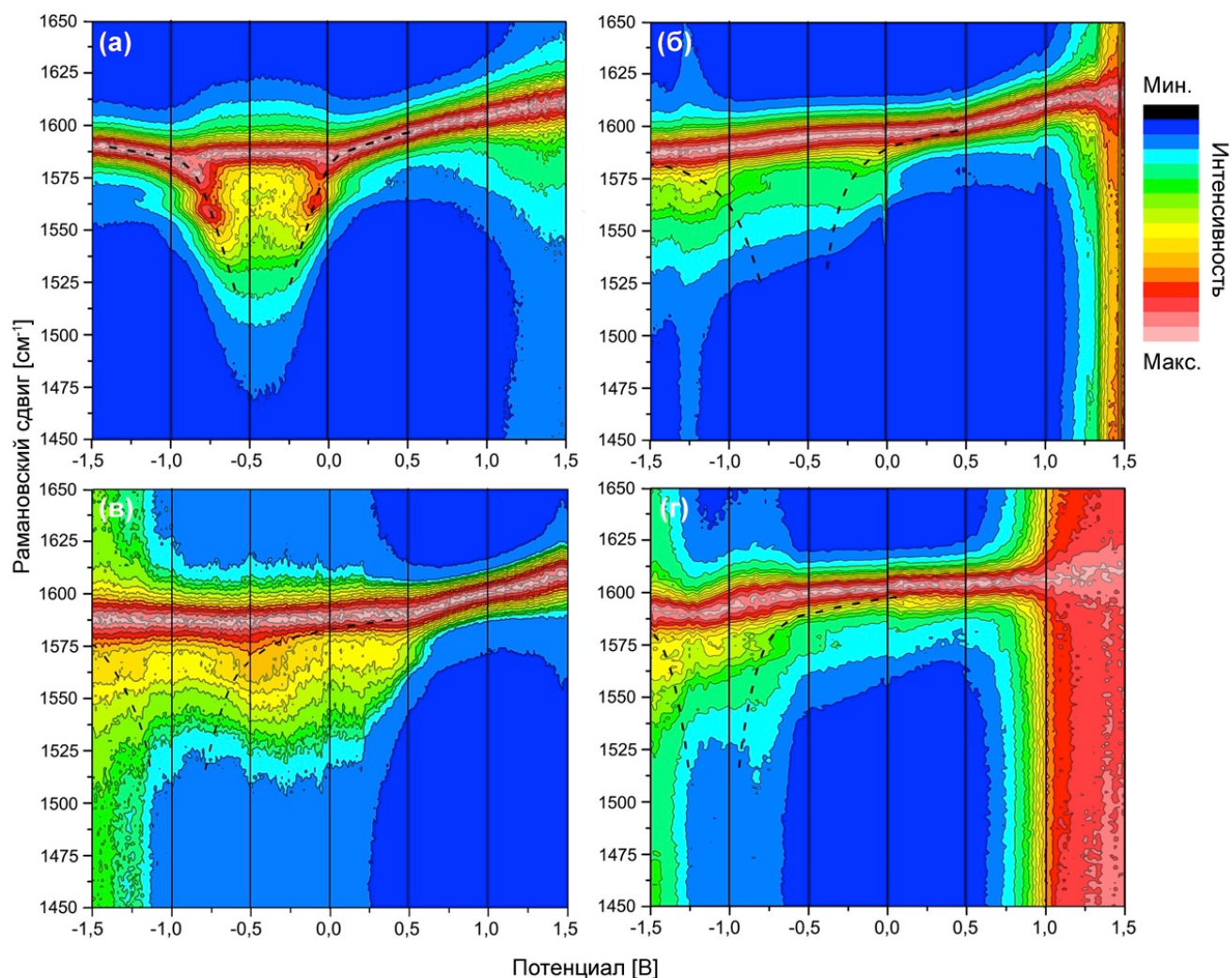


Рис. 4.18 Зависимость G-моды образцов ОСНТ (а), CuI@ОСНТ (б), CuBr@ОСНТ (в) и CuCl@ОСНТ (г) при электрохимическом зарядении.

она смещается до -1.1 В . Поскольку положение аномалии эквивалентно электронной плотности на стенках ОСНТ и уровню Ферми, то по ее изменению можно судить о смещении уровня Ферми ОСНТ в результате заполнения. Смещение аномалии в сторону отрицательных потенциалов в случае CuI@ОСНТ эквивалентно изменению положения уровня Ферми на -0.3 эВ , и на -0.75 эВ в случае CuCl@ОСНТ . Следует отметить что эти величины носят качественный характер, чтобы показать направление и сравнительную величину смещения. Точное значение может получено лишь в ходе исследования образца заполненных металлических ОСНТ. Тем не менее достаточно высокие значения смещения уровня ферми свидетельствуют об опустошении первой сингулярности ван Хова в результате акцепторного поведения CuX для всех композитов, что соответствует данным оптического поглощения. Поскольку стехиометрические галогениды меди (I) не способны принять электронную плотность, это подтверждает предположение о частичной гибридизации углерода с медью и

локализации части электронной плотности на новом уровне (как было показано на основе анализа данных рентгеновского поглощения). Таким образом, данные КР-спектроскопии при электрохимическом заряджении подтверждают гипотезу о формировании нового состояния за счет частичной гибридизации $C2p_z$ и $Cu3d$ орбиталей и локализации части электронной плотности на этом уровне. Кроме того, зависимость положения G-моды от энергии возбуждающего излучения указывает на возможную зависимость переноса заряда от хиральности ОСНТ.

Понижение уровня Ферми, наблюдаемое при электрохимическом заряджении коррелирует со значениями, полученными методом РФЭС. Изменение уровня Ферми может быть напрямую измерено через изменение работы выхода ОСНТ после заполнения, а именно по разнице между энергией возбуждающих фотонов и вторичных электронов в спектре РФЭС. Данные, полученные при облучении фотонами с энергией $h\nu = 77.3$ эВ, представлены на рис. 4.19, а соответствующие значения – в таблице 4.8. Спектр валентной зоны наглядно демонстрирует смещение π -зоны ОСНТ в сторону уровня Ферми после заполнения, что также объясняется изменением работы выхода композитов. Корреляция между смещением π -зоны и изменением положения пика вторичных электронов подтверждает это предположение. Полученные данные соответствуют результатам КР-спектроскопии при электрохимическом заряджении.

Смещение уровня Ферми также оказывает влияние на положение основного $C1s$ уровня

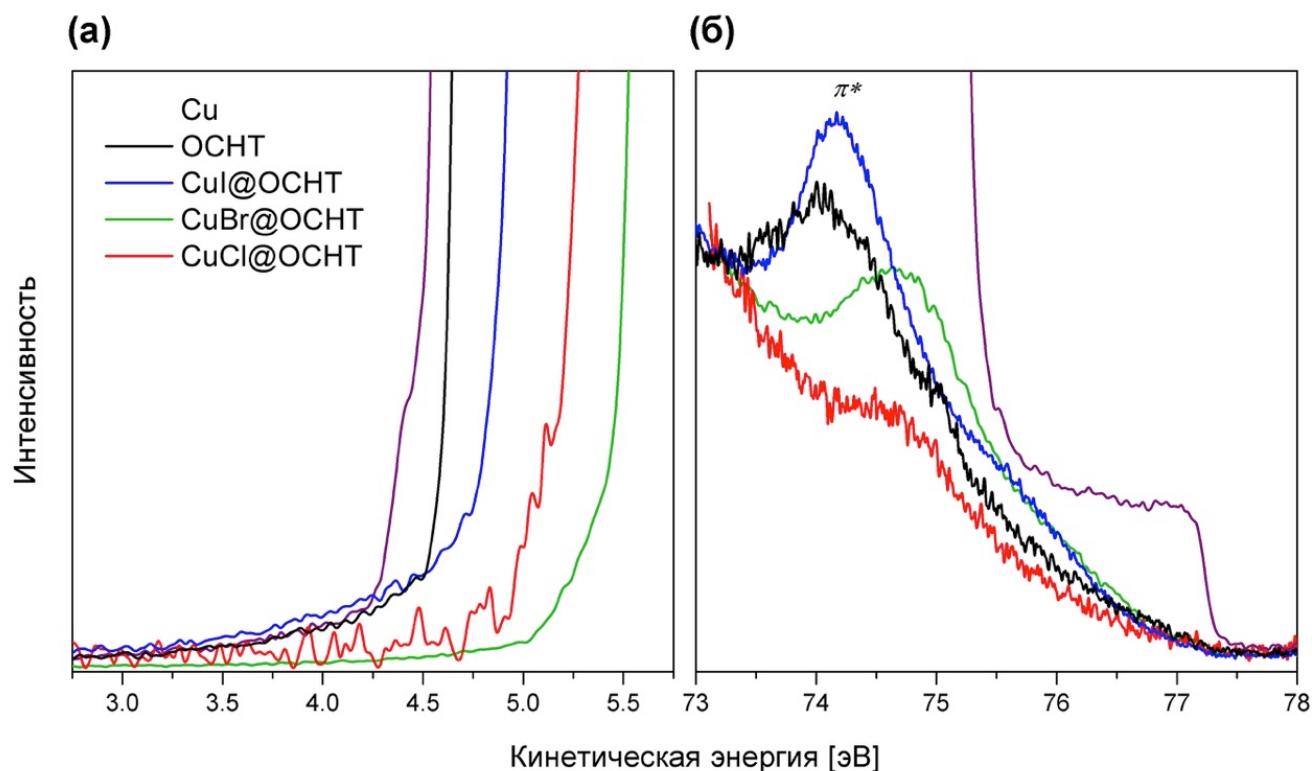


Рис. 4.19 Фотоэлектронный спектр вторичных электронов (а) и валентной зоны (б) незаполненных ОСНТ, нанокмпозитов $CuX@OSNT$ и Cu , полученные при энергии излучения $h\nu = 77.3$ эВ

в CuX@OCNT . На рис. 4.20 представлены соответствующие спектры, полученные при энергии фотонов $h\nu = 485$ эВ, а параметры пиков приведены в таблице 4.9. Детальный анализ Cu фотоэлектронных спектров CuX@OCNT осуществлялся с учетом разной энергии связи для металлических и полупроводниковых OCNT. Разница составляет 0.1 эВ, при этом также

Таблица 4.8 Положение π -зоны и работа выхода незаполненных OCNT, нанокмпозитов CuX@OCNT и Cu по данным РФЭС.

Образец	Положение π -зоны от уровня Ферми [эВ]	Работа выхода [эВ]
Cu	—	4.4 ± 0.10
OCNT	3.30 ± 0.10	4.6 ± 0.10
CuI@OCNT	3.10 ± 0.10 (-0.2)	4.8 ± 0.10 (+0.2)
CuBr@OCNT	2.70 ± 0.10 (-0.6)	5.2 ± 0.10 (+0.6)
CuCl@OCNT	2.60 ± 0.10 (-0.7)	5.25 ± 0.10 (+0.65)

наблюдается значительно большая асимметрия пика м-OCNT по сравнению с п-OCNT [148]. Основываясь на этих результатах Cu спектры были описаны двумя компонентами (I и II), соответствующими металлическим и полупроводниковым OCNT. Как видно из данных, после заполнения в спектре появляются две новые компоненты при более низкой энергии связи (IV и V). Это смещение вызвано во-первых изменением работы выхода в результате понижения

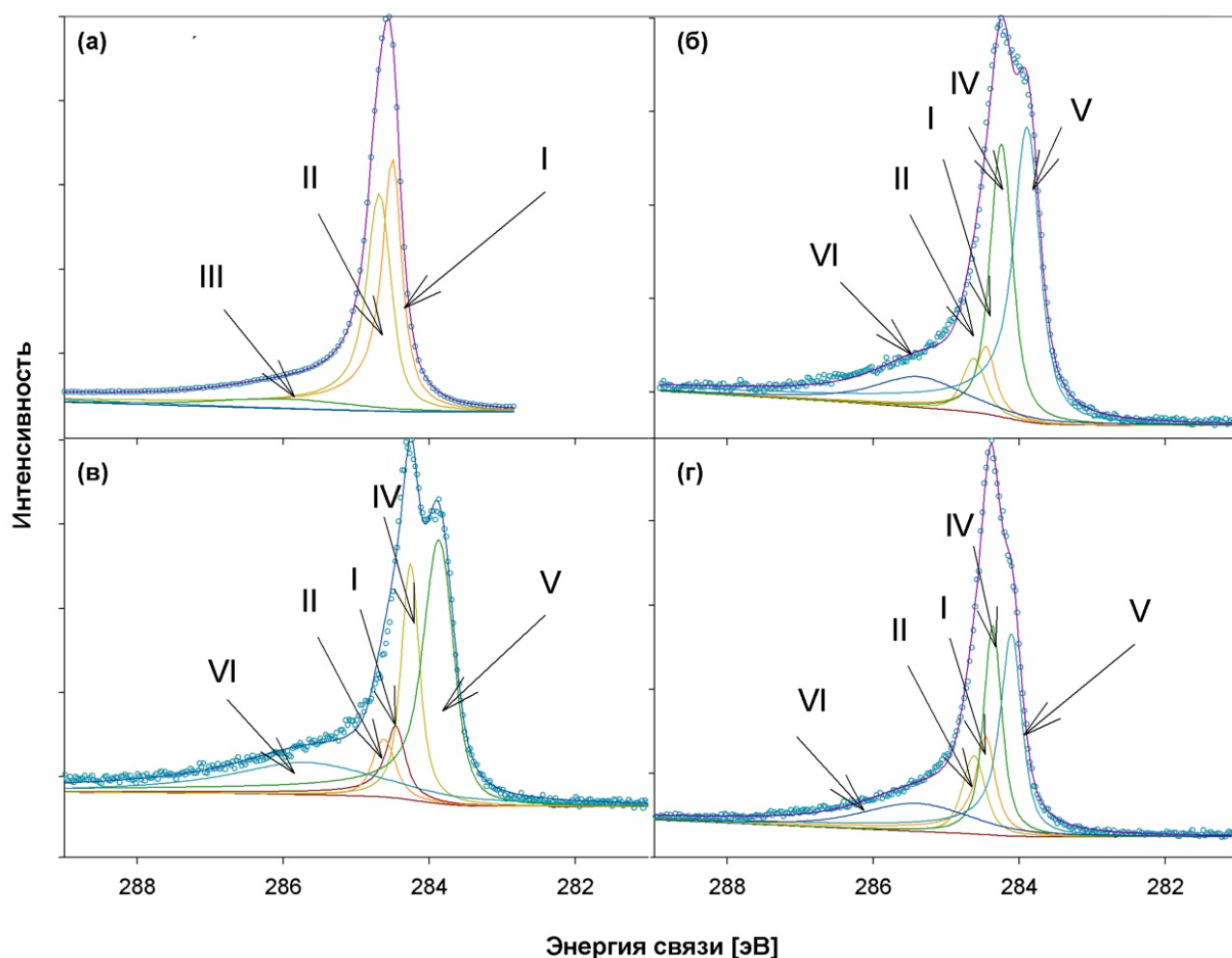


Рис. 4.20 РФЭС спектры образцов OCNT (а), CuCl@OCNT (б), CuBr@OCNT (в) и CuI@OCNT полученные при энергии фотонов $h\nu = 485$ эВ

уровня ферми ОСНТ после заполнения, а во-вторых общим сдвигом пиков в область низких энергий связи, как это наблюдалось, например, для AgX@ОСНТ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [92]. Таким образом, данные пики соответствуют допированным металлическим и полупроводниковым ОСНТ. Согласно описанию спектров в рамках выбранной модели сдвиг C1s спектра $m\text{-ОСНТ}$ составляет -0.57 эВ, -0.60 эВ и -0.35 эВ для CuCl , CuBr и CuI , соответственно. Для $p\text{-ОСНТ}$ сдвиги составили -0.375 эВ, -0.365 эВ и -0.255 эВ для CuCl , CuBr и CuI , соответственно.

Таблица 4.9. Параметры РФЭС спектров ОСНТ и CuX@ОСНТ

Пик	Образец	Компонента	Отн. инт-ть	Параметры	
				Энергия связи $BE/\Delta BE$, [эВ]	Асимметрия α
I	ВОПГ	sp^2	1	284.45	0.965
I	ОСНТ	$m\text{-ОСНТ}$	0.6	284.45	0.965
II		$n\text{-ОСНТ}$	0.4	284.62/0.175	0
III		sp^3	-	-	-
I	CuCl@ОСНТ	$m\text{-ОСНТ}$	0.09	284.45	0.965
II		$n\text{-ОСНТ}$	0.07	284.62/0.175	0
IV		Допированные $n\text{-ОСНТ}$	0.19	284.25/-0.37	0.965
V		Допированные $m\text{-ОСНТ}$	0.44	283.88/-0.57	0
VI		C-Cu “связь”	0.22	285.38/0.93	0
I	CuBr@ОСНТ	$m\text{-ОСНТ}$	0.10	284.45	0.965
II		$n\text{-ОСНТ}$	0.07	284.62/0.175	0
IV		Допированные $n\text{-ОСНТ}$	0.19	284.26/-0.36	0.965
V		Допированные $m\text{-ОСНТ}$	0.44	283.85/-0.6	0
VI		C-Cu “связь”	0.22	285.7/1.25	0
I	CuI@ОСНТ	$m\text{-ОСНТ}$	0.17	284.45	0
II		$n\text{-ОСНТ}$	0.10	284.62/0.175	0.965
IV		Допированные $n\text{-ОСНТ}$	0.22	284.37/-0.25	0
V		Допированные $m\text{-ОСНТ}$	0.35	284.10/-0.35	0.965
VI		C-Cu “связь”	0.16	285.4/0.95	0

Как видно, эффект практически одинаковый для CuBr и CuCl , но значительно превосходит CuI . Следует отметить, что сдвиг C1s уровня не равен изменению работы выхода образца в результате заполнения, и свидетельствует о появлении частичного положительного заряда на стенках ОСНТ в результате допирования приводит к смещению пика в область высоких

энергий связи, частично компенсируя эффект изменения работы выхода. Также причиной такого поведения могут быть различия в конечном состоянии заполненных и незаполненных ОСНТ. Следует также отметить наличие в спектрах широкой компоненты I/I при более высоких энергиях связи. Ее положение не соответствует C–O связи, и может быть отнесено к частичной гибридизации атомов C и нанокристалла. Данная компонента наиболее выражена в спектрах образцов CuCl@ОСНТ и CuI@ОСНТ .

Таким образом, изменения в электронной структуре ОСНТ в результате формирования квази-одномерных кристаллов CuX во внутренних каналах могут быть описаны следующим образом (рис. 4.21). В результате частичной гибридизации $\text{C}2p_z$ и $\text{Cu}3d$ -орбиталей формируется новое состояние, на которое происходит перенос заряда как с атомов углерода, так и меди. Это приводит к понижению уровня Ферми CuX@ОСНТ по сравнению с незаполненными ОСНТ. Дополнительный вклад вносит также и изменение работы выхода в результате акцепторного поведения CuX по отношению к ОСНТ. Эффективность переноса заряда на новый уровень и величина сдвига уровня Ферми сильно зависят от электроотрицательности галогена и увеличиваются в ряду $\text{CuCl@ОСНТ} > \text{CuBr@ОСНТ} > \text{CuI@ОСНТ}$ с 0.2 эВ до 0.7 эВ. Также не исключено открытие энергетической щели в плотности электронных состояний m -ОСНТ в результате заполнения.

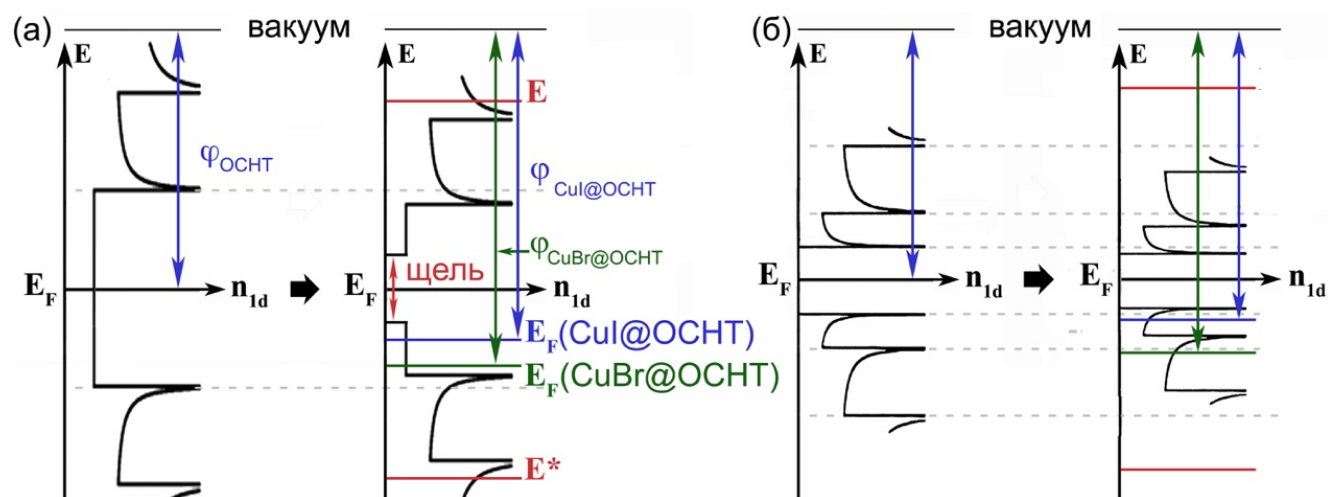


Рис. 4.21 Изменение электронной структуры металлических (а) и полупроводниковых (б) ОСНТ в результате интеркаляции CuX@ОСНТ . Красным отмечен новый уровень

4.3 Анализ атомной и электронной структуры композитов X@ОСНТ

Аналогичный описанному в предыдущей главе анализ был выполнен для ОСНТ, заполненных следующими соединениями – $\text{MnBr}_2@OCHT$, $\text{FeCl}_2@OCHT$, $\text{FeBr}_2@OCHT$, $\text{FeI}_2@OCHT$, $\text{CoCl}_2@OCHT$, $\text{CoBr}_2@OCHT$, $\text{CoI}_2@OCHT$, $\text{NiCl}_2@OCHT$, $\text{NiBr}_2@OCHT$, $\text{ZnI}_2@OCHT$, $\text{AgCl}@OCHT$, $\text{AgBr}@OCHT$, $\text{AgI}@OCHT$, $\text{RbAg}_4\text{I}_5@OCHT$, $\text{RbI}@OCHT$, $\text{NbCl}_5@OCHT$, $\text{TbBr}_3@OCHT$, $\text{TbI}_3@OCHT$. Разработанная методика сбора и анализа данных, описанная на примере $\text{CuX}@OCHT$ позволила сделать ряд обобщений и установить важные закономерности электронной структуры заполненных ОСНТ от параметров внедряемых соединений. Результаты анализа строения и структуры данных нанокompозитов микроскопическими и спектроскопическими методами приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 Результаты исследования электронной структуры нанокompозитов X@ОСНТ.

Образец	C1s [эВ] ^a	Перенос заряда [e/C]	Степень заполнения [%]	ΔC1s [эВ]	E_{22}^S [эВ]	E_{11}^M [эВ]
ОСНТ		–		0	1,25	1,67
$\text{MnBr}_2@OCHT$	1,22	0,015	60	0,37	–	–
$\text{FeCl}_2@OCHT$	1,25	0,04	40	0,36	1,26	1,8
$\text{FeBr}_2@OCHT$	1,27	0,047	60	0,32	1,21	1,7
$\text{FeI}_2@OCHT$	1,20	0,023	80	0,28	1,18	1,63
$\text{CoCl}_2@OCHT$	1,25	0,0224	40	0,33	1,25	1,75
$\text{CoBr}_2@OCHT$	1,28	0,0211	60	0,32	1,2	1,7
$\text{CoI}_2@OCHT$	1,23	0,0339	80	0,21	1,2	1,68
$\text{NiCl}_2@OCHT$	1,19	0,02	40	0,58	1,22	1,7
$\text{NiBr}_2@OCHT$	1,21	0,0197	60	0,29	1,22	1,73
$\text{ZnI}_2@OCHT$	1,16	0,0256	90	0,25	1,16	1,61
$\text{CuBr}@OCHT$	1,40	0,045	60	0,4	1,18	1,65
$\text{CuCl}@OCHT$	1,42	0,041	30	0,43	1,15	1,58
$\text{CuI}@OCHT$	1,27	0,026	90	0,3	1,19	1,67
$\text{AgCl}@OCHT$	1,25	0,03351	50	0,38	1,24	1,69
$\text{AgBr}@OCHT$	1,26	0,01786	60	0,47	1,17	1,61
$\text{AgI}@OCHT$	1,18	0,03	90	0,3	1,2	1,59
$\text{RbAg}_4\text{I}_5@OCHT$	1,30	0,02	90	–	1,21	1,71
$\text{RbI}@OCHT$	–	–	20	–	1,19	1,72
$\text{TbBr}_3@OCHT$	–	–	70	–	1,25	1,62

Образец	C1s [эВ] ^a	Перенос заряда [<i>e</i> /C]	Степень заполнения [%]	$\Delta C1s$ [эВ]	E_{22}^S [эВ]	E_{11}^M [эВ]
TbI ₃ @ОСНТ	—	—	60	0,6	1,18	1,57

^a – дополнительная компонента спектра

Детальный анализ атомной структуры полученных нанокompозитов методом ПЭМВР и структуры внедренного 1D кристалла показал наличие прямой зависимости степени заполнения ОСНТ от отношения диаметра кристалла к диаметру внутреннего канала ОСНТ (рис. 4.22а). Для примера, данное соотношение в образце AgI@ОСНТ составляет 1 и степень заполнения в данном образце близка к 100%, а в образце NiCl₂@ОСНТ соотношение диаметров близко к 0.85 при степени заполнения почти 40%. Такая зависимость может объясняться взаимной подстройкой кристаллической структуры как заполняемой трубки, так и внедряемого кристалла. При этом структура одномерного кристалла, как будет показано далее, определяется не только его структурой в объемной фазе, но и способностью к взаимодействию с ОСНТ при внедрении. Так взаимодействие квазиодномерного кристалла со стенками ОСНТ зачастую играет определяющую роль в формировании атомной структуры и электронного строения конечного нанокompозита. Среди возможных типов взаимодействия между одномерным кристаллом и ОСНТ можно перечислить – формирование локальных уровней в энергетическом спектре, искажение кристаллической структуры ОСНТ и внедренного кристалла за счет пространственного ограничения, а также перенос заряда между трубкой и внедренным веществом. При этом наибольшие изменения в электронной структуре ОСНТ вызывает химическое связывание с одномерным кристаллом. В случае же отсутствия такого взаимодействия электронная структура ОСНТ после интеркаляции вполне может быть описана в рамках модели жестких зон. Согласно этому подходу изменения электронных свойств ОСНТ могут быть описаны термином допирование с соответствующим понижением (р-тип) или повышением (n-тип) уровня ОСНТ. Критерием применимости данной модели является сохранение энергий переходов между сингулярностями ван Хова. Согласно анализу ряда нанокompозитов, практически все они образуют связь с внедренным кристаллом, что проявляется в появлении дополнительной компоненты в фотоэмиссионном C1s спектре (Таблица 4.10), а также характеризуются существенным изменением энергии переходов E_{22}^S и E_{11}^M , наблюдаемых в спектрах оптического поглощения. Анализ корреляции между изменением энергии вышеупомянутых переходов и отношением диаметра кристалла к внутреннему каналу ОСНТ показал наличие зависимости близкой к линейной (рис. 4.22б). Полученные результаты свидетельствуют о пропорциональном отклонении электронной структуры заполненных ОСНТ от модели жестких зон при наличии локального взаимодействия

стенок трубки с внедренным кристаллом. При этом отклонения в значении энергии перехода после заполнения в некоторых случаях достигают величины $\sim 20\%$.

В первом приближении энергия перехода между сингулярностями ван Хова описывается дисперсией электронных состояний в графене:

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos\left(\frac{k_z a}{2}\right)^2} \quad (4.2)$$

где t – интеграл перекрывания 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 С–С связей в результате искажения кристаллической решетки, либо изменения значения интеграла перекрывания $C2p_z$ 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 перекрывания орбиталей вполне возможно. Следовательно, изменение энергий переходов между сингулярностями ван Хова, скорее всего объясняется именно изменением интеграла перекрывания. 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. Такой подход позволяет объяснить изменение энергии переходов

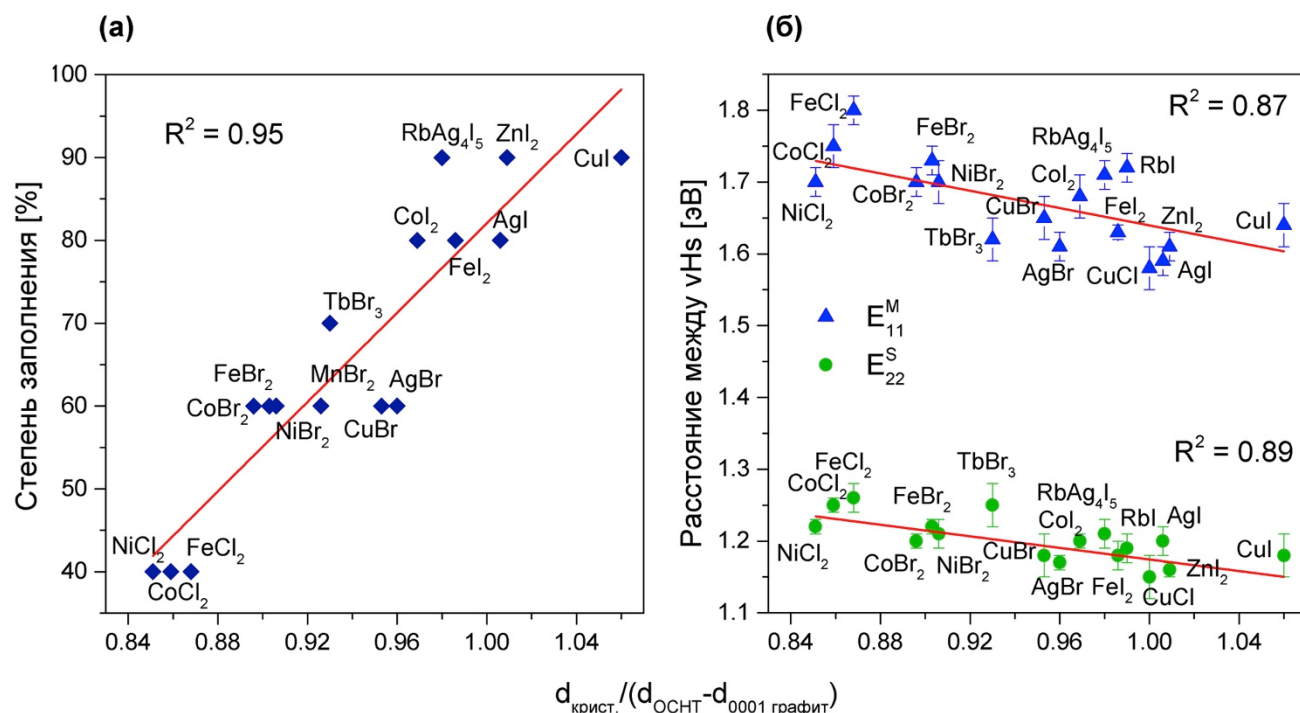


Рис. 4.22 Зависимость степени заполнения ОСНТ (а), а также расстояния между сингулярностями ван Хова (б) от соотношения диаметра внедренного кристалла и ОСНТ.

от диаметра трубок, в соответствии с графиком Катауры, и при этом избежать чрезмерной деформации С–С связей. Данная гипотеза подтверждается экспериментально. Как и в случае CuX@OSNT , для большинства изученных нанокомпозитов наблюдается формирование нового энергетического уровня в спектре ОСНТ за счет частичной гибридизации $\text{C}2p_z$ орбиталей ОСНТ и внешних d орбиталей металла. Данная гибридизация проявляется в возникновении предкраевого пика в спектрах поглощения и СХПЭЭ. Возникновение данного состояния ведет к локализации электронной плотности и смещению уровня Ферми, что в свою очередь, приводит к смещению всех компонент фотоэлектронных спектров за счет изменения работы выхода. В полном соответствии с выбранной моделью наблюдается практически линейная зависимость расстояния между сингулярностями ван Хофа металлических и полупроводниковых ОСНТ и смещением электронной плотности по данным РФЭС (рис. 4.23). При этом, поскольку сдвиг остовных $\text{C}1s$ уровней пропорционален заряду на углероде ОСНТ, который в свою очередь определяется зарядом на внедренном нанокристалле и степенью заполнения нанотрубки, расстояние между сингулярностями ван Хофа в данной зависимости следует нормировать на степень заполнения ОСНТ. Таким образом, можно утверждать, что степень отклонения от модели жестких зон в исследуемых композитах определяется величиной потенциала на трубке вследствие взаимодействия с внедренным кристаллом и различием работ выхода материалов.

Также взаимодействие ОСНТ и внедренного кристалла приводит к пропорциональному смещению G-моды в КР-спектрах, что вызвано изменением положения Коновской аномалии с увеличением степени взаимодействия в заполненных ОСНТ (рис. 4.24).

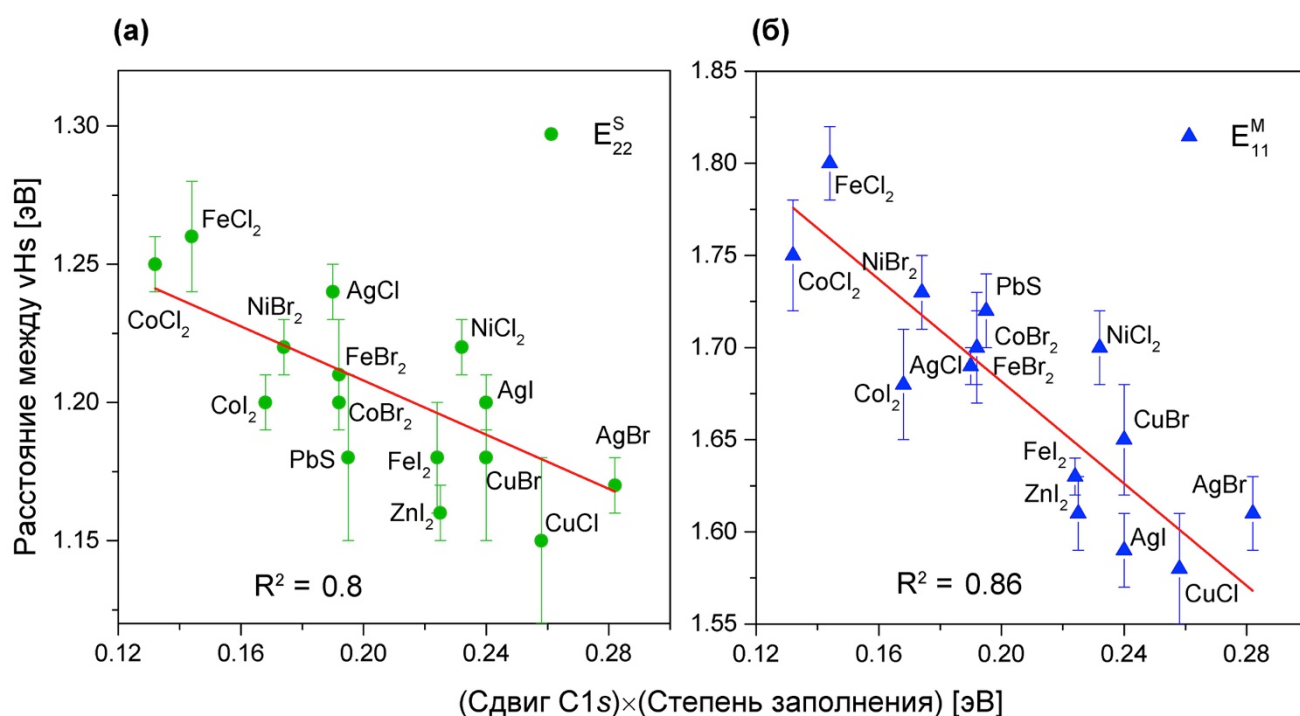


Рис. 4.23 Зависимость расстояния между сингулярностями ван Хофа от сдвига основного $\text{C}1s$ уровня, нормированного на степень заполнения для E_{22}^S (а) и E_{11}^M (б). Точками обозначены экспериментальные данные, красная линия – линейная аппроксимация

Таким образом, в результате исследования ряда наноконпозитов $X@OCHT$ методами ПЭМВР, NEXAFS, РФЭС, КР-спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения удалось установить важные закономерности в изменении электронных свойств ОСНТ от степени взаимодействия с внедренным кристаллом. Полученные данные объясняют и описывают отклонения от модели жестких зон и позволяют моделировать электронную структуру получаемых наноконпозитов путем подбора соответствующих соединений внедрения.

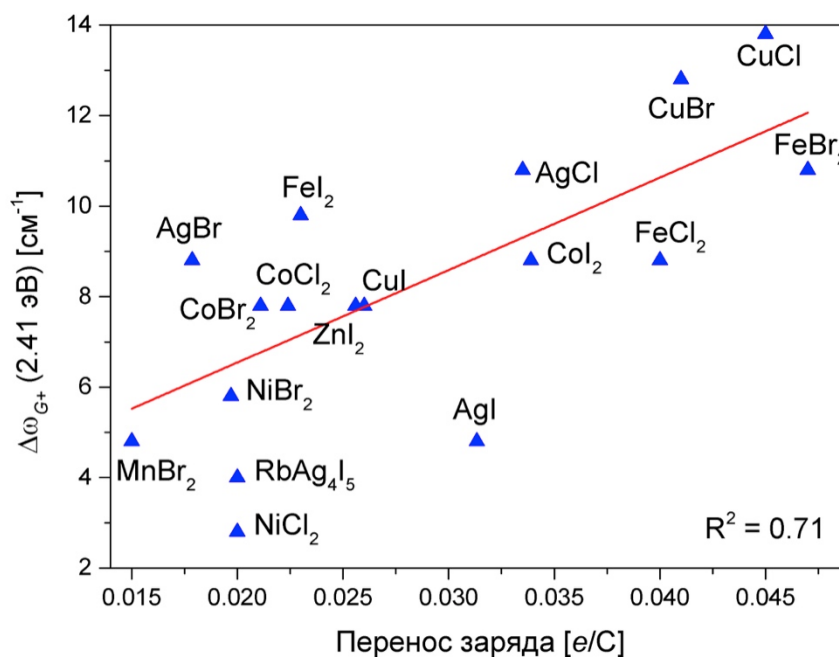


Рис. 4.24 Зависимость положения G^+ -моды в КР-спектрах наноконпозитов $X@OCHT$ от переноса заряда между ОСНТ и внедренным кристаллом при возбуждении 2.41 эВ лазером.

4.4 Анализ атомной и электронной структуры композитов CuI@ОСНТ в зависимости от диаметра ОСНТ

Как было показано в предыдущей части, степень отклонения электронной структуры ОСНТ при внедрении различных соединений во внутренний канал нанотрубки сильно зависит соотношения диаметров внедряемого кристалла и внутреннего канала ОСНТ. Аналогичной зависимости следует ожидать и от диаметра ОСНТ, используемых для синтеза нанокompозитов. Более того, диаметр внутреннего канала будет определять площадь контакта между трубкой и одномерным кристаллом, тем самым определяя удельную энергию взаимодействия между ОСНТ и внедренным веществом. Данная зависимость была исследована на примере ОСНТ разного диаметра, заполненных CuI. Для этого были использованы ОСНТ с диаметром (D_m) 1.31 – 1.40 нм, полученные электродуговым испарением графита [64], и ОСНТ с диаметром 1.5 – 2.5 нм, полученные методом ХОГФ [37].

4.4.1 Композиты 1D CuI@ОСНТ ($D_m=1.31-1.40$ нм)

По данным ПЭМВР кристаллы, формирующиеся во внутренних каналах ОСНТ с диаметром 1.31-1.4 нм характеризуются ГПУ или кубическим расположением анионов (рис. 4.25). Как было показано на примере 1D CuX@ОСНТ, данные подрешетки могут переходить друг в друга находясь во внутреннем канале ОСНТ. В случае ОСНТ с малым внутренним диаметром наблюдается сжатие кристалла в направлении $\langle 111 \rangle$ и его удлинение вдоль оси ОСНТ из-за пространственного ограничения, накладываемого стенками трубки.

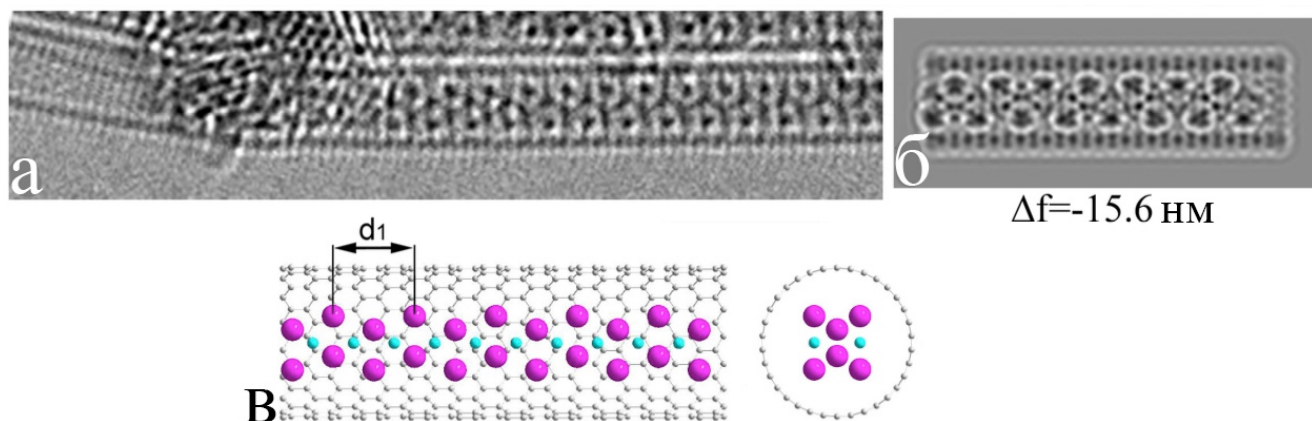


Рис. 4.25 (а) – микрофотография нанокompозита 1DCuI@ОСНТ в трубке (17,0) в гексагональной модификации в проекции (110), катионы в октаэдрических пустотах. (б) расчетное изображение. (в) – модель микрофотографии.

4.4.2 1DCuI@ОСНТ ($D_m = 1.5-2.0$ нм)

В случае исходных ОСНТ с диаметром 1.5-2.0 нм, наблюдалась только одна структура, с кубической анионной подрешеткой. В соответствии с моделями, полученными на основании данных ПЭМВР (рис. 4.26), CuI кристаллизуется во внутреннем канале ОСНТ со структурой

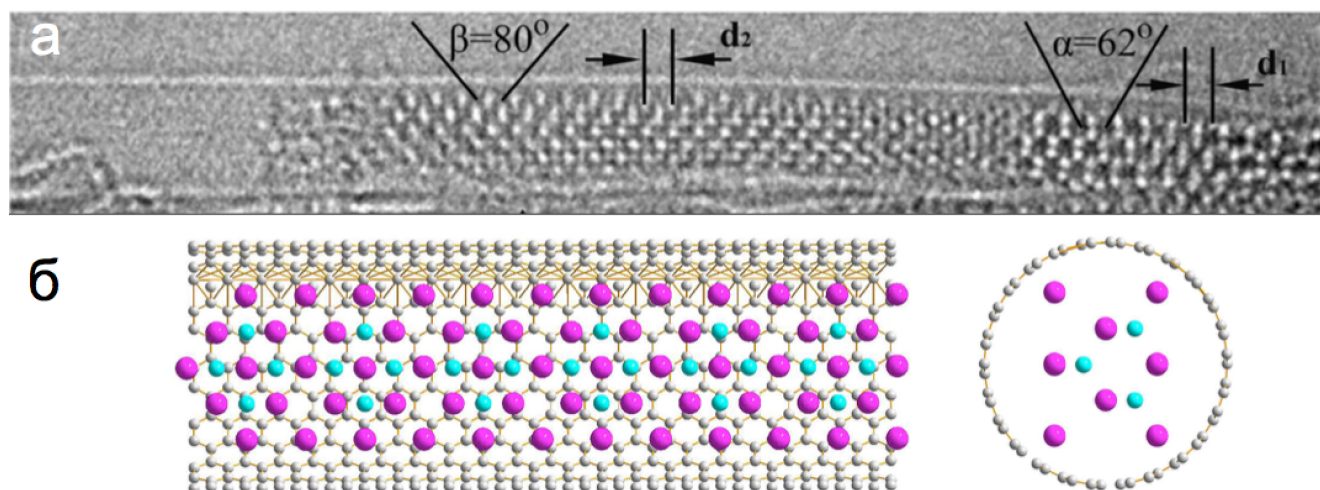


Рис. 4.26 Одномерный кристалл CuI в ОСНТ (13,13): (а) – микрофотография 1DCuI@ОСНТ. (б) – модель изображения для проекции (001) с катионами в октаэдрических позициях. (в) – модель изображения в проекции (1-10) и катионами в тетраэдрических позициях. (г) – модель кристалла CuI с катионами в тетраэдрических позициях (решетка типа сфалерит). (д) – модель кристалла CuI с катионами в октаэдрических позициях (решетка типа NaCl). Направление $\langle 110 \rangle$ совпадает с осью ОСНТ.

типа сфалерит или NaCl, при этом элементарные ячейки соединены по граням [001] и транслируются в направлении $\langle 110 \rangle$. Катионы меди при этом занимают тетраэдрические либо октаэдрические позиции в структуре. В случае тетраэдрического расположения катионов структура характеризуется гексагональным расположением структурных элементов, периодичность составляет $d_1=0.425$ нм, ширина кристалла $s_1=0.74$ нм (соотношение $s_1/d_1=1.74$), а угол $\alpha=62^\circ\beta$. В случае же тетраэдрического расположения катионов меди в анионной подрешетке периодичность составляет $d_2=0.425$ нм, ширина кристалла $s_2=1.04$ нм

4.4.3 3DCuI@ОСНТ ($D_m \geq 2.0$ нм)

В случае использования для синтеза нанокompозита ОСНТ большего диаметра (≥ 2.0 нм), во внутреннем канале нанотрубок наблюдается рост кристаллов со структурой объемной фазы

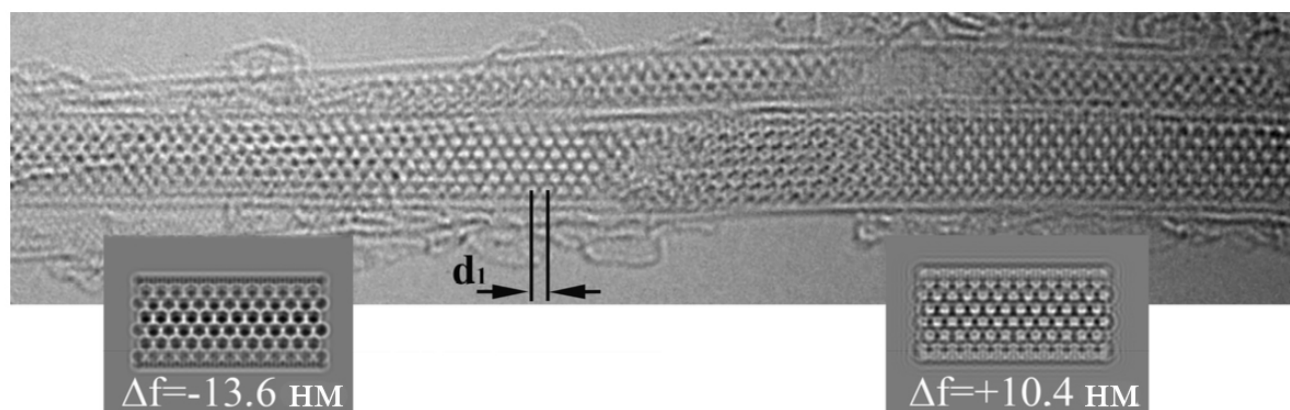


Рис. 4.27 Микрофотография нанокompозита, содержащего 3D нанокристалл CuI во внутреннем канале ОСНТ (18,18). Модель изображения соответствует проекции (1-10) и тетраэдрическому расположению катионов.

(рис. 4.27). Микрофотографии в этом случае похожи на изображения 1DCuI@OCNT с той лишь разницей, что кристаллы шире и характеризуются дополнительными рядами структурных элементов. Ориентация кристалла соответствует $\langle 110 \rangle$ объемной фазы, ориентированной вдоль оси нанотрубки, как и в случае 1DCuI

4.4.4 Электронные свойства нанокомпозитов 1DCuI@OCNT и 3DCuI@OCNT .

Электронная структура заполненных OCNT ($D_m = 1.5\text{-}2.0$ нм) была исследована методом КР-спектроскопии при возбуждении лазерами с длинами волн 785 нм и 633 нм (1.58 и 1.96 эВ, соответственно). В соответствии с графиком Катауры лазер с длиной волны 633 нм будет резонансно возбуждать E_{33}^S переход полупроводниковых OCNT с диаметрами 1.6-1.9 нм, а использование 785 нм лазера приведет к резонансному возбуждению E_{33}^S перехода полупроводниковых OCNT с диаметром ~ 2.0 нм и E_{11}^M перехода металлических трубок с диаметром ~ 1.5 нм. КР-спектры OCNT до и после внедрения CuI представлены на рис. 4.28, а соответствующие параметры – в таблице 4.11.

Основной тип OCNT попадающих в резонанс был определен по положению пиков RBM-моды и по профилю G-моды [156], [157]. На этих спектрах мы можем наблюдать сдвиг всех мод OCNT в высокочастотную область после их заполнения, а величина сдвига зависит от энергии возбуждения (таблица 4.12). Как видно из спектров на рис. 4.28 а,б RBM-мода OCNT претерпевает значительные изменения после заполнения, а именно сдвиг всех пиков в высокочастотную область, однако стоит заметить что относительная интенсивность пиков моды по сравнению с незаполненными трубками не меняется. Также RBM-мода нанокомпозитов CuI@OCNT при возбуждении 785 нм лазером выглядит сходно со спектрами

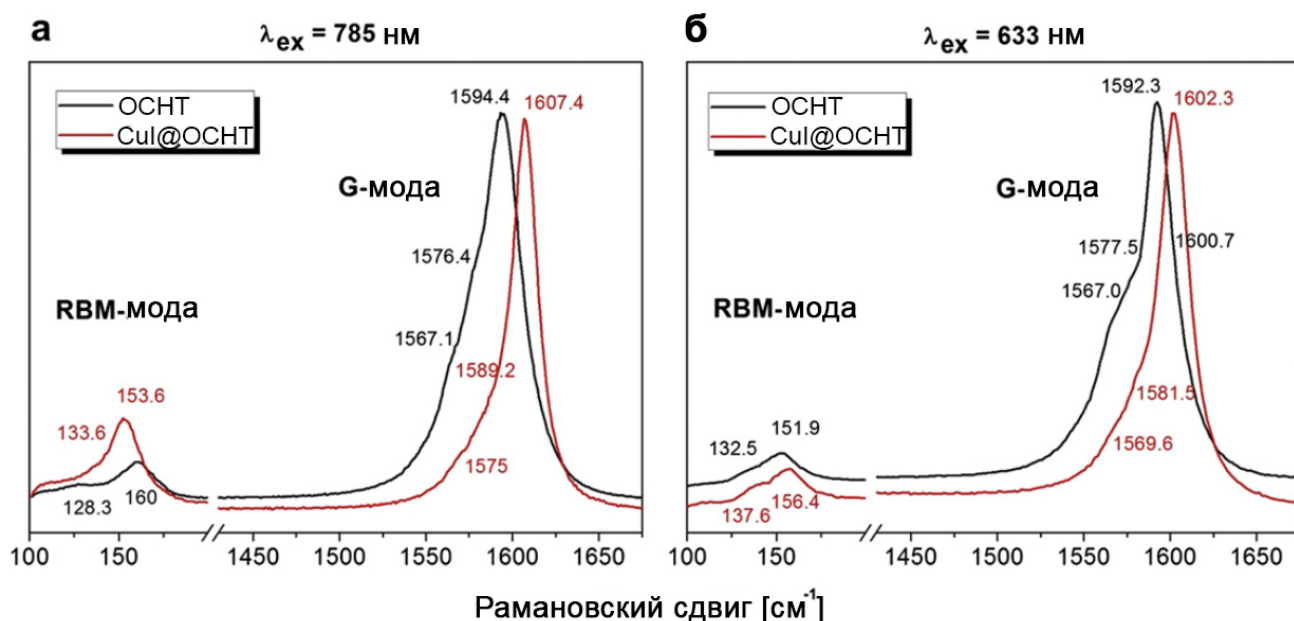


Рис. 4.28. КР-спектры нанокомпозитов CuI@OCNT и незаполненных OCNT полученные возбуждением 785 нм (а), и 633 нм (б), лазерами.

Таблица 4.11. Структура ОСНТ ($D_m = 1.5-2.0$ нм) по данным КР-спектроскопии

D_m ОСНТ [нм]	$E_{ex.}$ [эВ]	ω_{RBM} [см ⁻¹]	ω_G [см ⁻¹]	d [нм]	Тип	Возможные хиральности ОСНТ
1.5-2.0	1.58	128.34	1567.11	1.98	п	(22,3)*, (24,2)*, (23,4)
		160*	1576.38 1594.35	1.56	м	(17,5)*, (18,0)
	1.96	132.481	1567.02	1.91	п	(23,0)*, (22,2)
		151.881*	1577.47	1.65	п	(20,1)*, (19,3), (18,5)
			1592.36			
			1600.66			

* Основной тип возбуждаемых трубок.

для незаполненных ОСНТ возбуждаемых 633 нм лазером. Принимая во внимание акцепторные свойства CuI и изменение резонансной частоты вследствие интеркаляции, обнаруженное по данным спектроскопии оптического поглощения мы можем заключить что эта пара спектров соответствуют п-ОСНТ с диаметрами 1.65 нм, а дополнительный сдвиг G-моды на 8 – 15 см⁻¹ возникает вследствие акцепторного влияния внедренного кристалла CuI. Следует отметить, что величина этого сдвига больше, чем в случае ОСНТ меньшего диаметра, которые обсуждались в разделе 4.2 (соответствующие значения приведены в таблице 4.12). Сдвиг мод в КР-спектрах может объясняться как увеличением энергии C–C связи в результате переноса заряда между ОСНТ и внедренным кристаллом, так и прямым связыванием ОСНТ с атомами меди через негибридизованные $2p_z$ -орбитали атомов углерода. При этом величина сдвига полученная для ОСНТ с диаметром 1.65 нм больше чем для аналогичных трубок диаметром 1.4 нм. Такое поведение может быть связано с площадью контакта стенок ОСНТ с нанокристаллом CuI. Поскольку увеличение диаметра трубки, а, следовательно, и размера кристалла, приведет к увеличению количества контактов Cu-C нормированного на атом углерода, при неизменной степени взаимодействия нанокристалла и ОСНТ, частичный заряд на стенках ОСНТ также окажется выше. Информация о переносе заряда с валентной зоны ОСНТ на внедренный кристалл может также быть получена из анализа ближней тонкой структуры спектров рентгеновского поглощения (БТРСП) рис. 4.29. Сравнение спектров нанокompозита CuI@ОСНТ в трубках разного диаметра и незаполненных ОСНТ показывает наличие взаимодействия ОСНТ с внедренным кристаллом CuI для трубок всех диаметров, что выражается в возникновении дополнительного пика А* расположенного по энергии ниже пика π -резонанса (~285.4 эВ). Появление данного пика, как и в разделе 4.2 связано с возникновением нового незаполненного состояния вследствие взаимодействия ОСНТ с нанокристаллом [158]. Следует отметить, что неизменность части спектра в области между π - и σ -резонансами

Таблица 4.12. Положения RBM- и G-мод в КР-спектрах для незаполненных ОСНТ и CuI@ОСНТ при возбуждении различными лазерами. Относительные величины сдвига указаны в скобках.

E_{ex} [эВ]	Образец	Осн. ω_{RBM} [см ⁻¹]	Возможный тип ОСНТ	ω_G ($\Delta\omega_G$) [см ⁻¹]		
1.96	ОСНТ (1.6-1.9 нм)	151.9	1.65 нм п-ОСНТ	1567.1	1577.5	1592.3
	ОСНТ (1.4-1.6 нм)	172	1.4 нм м-ОСНТ	1546	1564	1592
	CuI@ОСНТ (1.6-1.9 нм)	156.4	1.60 нм п-ОСНТ	1569.6	1581.5	1602.3
	CuI@ОСНТ (1.4-1.6 нм)	165	-	1568	1580	1603
1.58	ОСНТ (1.6-1.9 нм)	160.0	1.98 нм м-ОСНТ	1567.1	1576.4	1594.4
	ОСНТ (1.4-1.6 нм)	161	1.5 нм м-ОСНТ	1552	1568	1591
	CuI@ОСНТ (1.6-1.9 нм)	153.6	1.65 нм п-ОСНТ	1575.0 (+8) ^a	1589.2 (+11.7) ^a	1607.4 (+15.1) ^a
	CuI@ОСНТ (1.4-1.6 нм)	176	1.4 нм м-ОСНТ	1561 (+15) ^a	1577 (+13) ^a	1604 (+12) ^a

* Величины сдвига указаны относительно положения G-моды незаполненных ОСНТ соответствующего диаметра при возбуждении 1.96 эВ лазером.

свидетельствует о том, что взаимодействие между стенками нанотрубок и атомами внедренного нанокристалла не приводит к sp^3 -гибридизации атомов углерода и связывание осуществляется посредством π -связей. Чтобы подтвердить гипотезу о соответствии предкраевой особенности A^* гибридации вследствие интеркаляции, был проведен эксперимент сравнения. На образец ОСНТ была напылена пленка CuI в СВВ условиях после чего был измерен СК-край поглощения данной смеси. Как видно из данных на рис. 4.29 спектры до и после напыления CuI на поверхность ОСНТ не отличаются. Появление в спектрах предкраевых абсорбционных пиков однозначно указывает на формирование в нанокompозите новой полосы свободных электронных состояний, располагающихся ниже дна зоны проводимости CuI, и возникающей вследствие частичной гибридации $Cu3d$ и $C2p_z$ -орбиталей. Аналогичные локализованные состояния проявлялись во всех $C1s$ спектрах галогенидов $3d$ -металлов.

Таким образом проведенное исследование иллюстрирует, что формирование обобществленных электронных состояний между $Cu3d$ - и $C2p_z$ -орбиталями наблюдается вне зависимости от

диаметра ОСНТ, а степень взаимодействия нанокристалла и нанотрубки возрастает с увеличением диаметра. Усиление взаимодействия между внедренным кристаллом и стенкой ОСНТ в диапазоне диаметров до 2,0 нм объясняется увеличением площади контакта поверхности нанокристалла и ОСНТ, что приводит к возрастанию удельного заряда на стенках нанотрубки.

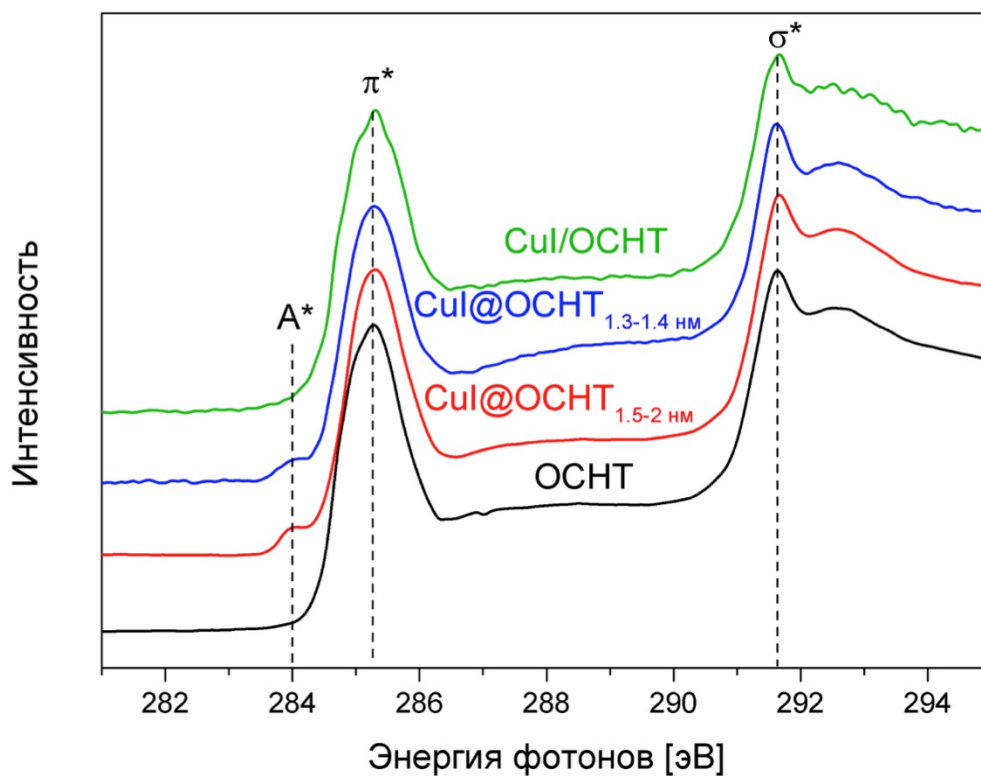


Рис. 4.29 Спектры рентгеновского поглощения СК-края (а) образцов ОСНТ, CuI@ОСНТ и CuI/ОСНТ.

4.5 Анализ влияния размерности углеродных наноструктур на взаимодействие с допантами.

В предыдущей главе было показано, что структура внедряемого кристалла и степень взаимодействия одномерного кристалла и нанотрубки во многом определяются диаметром ОСНТ. Поскольку предельным случаем ОСНТ, образованной графеновой плоскостью с различной кривизной, является графен, в рамках работы был проведен сравнительный анализ взаимодействия между допантом и 1D/2D слоем sp^2 -углерода. Взаимодействие было изучено на примере одного и того же соединения (CuBr) для композитов CuBr@ОСНТ и CuBr/графен.

Как было показано ранее CuBr при инкапсуляции в ОСНТ формирует квази-одномерный кристалл с упорядоченной анионной подрешеткой, представляющей из себя двуслойную ГПУ атомов Br (по три атома в слое), ориентированную по направлению $\langle 001 \rangle$ объемной фазы вдоль оси ОСНТ (рис. 4.30а). Катионы при этом занимают тетраэдрические или октаэдрические пустоты в анионной подрешетке. Такая структура воспроизводится и при расчете методом DFT (рис. 4.30б, в). Однако, следует принимать во внимание возможное разупорядочение в катионной подрешетке в результате наличия вакансий, зафиксированных методами локального РСМА и ПЭМВР с единичной заполненной ОСНТ. В результате многократных измерений методом РСМА атомное соотношение в заполненной ОСНТ составило Cu:Br:C = 1:1.06:12.5. При этом максимальное отклонение от стехиометрии Cu:Br достигало 26%.

Напыление CuBr на поверхность графена приводит к образованию кластеров CuBr/графен со средним размером ~ 20 нм (рис. 4.30г). Атомный состав кластеров соответствует Cu:Br = 1:1 в пределах погрешности.

Стехиометрия и свойства образца графена и ОСНТ, допированных CuBr, были исследованы методом РФЭС. Анализ полученных данных проводился аналогично описанному в главе, посвященной нанокompозитам CuX@ОСНТ и свидетельствует об акцепторном допировании как ОСНТ так и графена. На рис. 4.31 представлены Cls спектры графена в

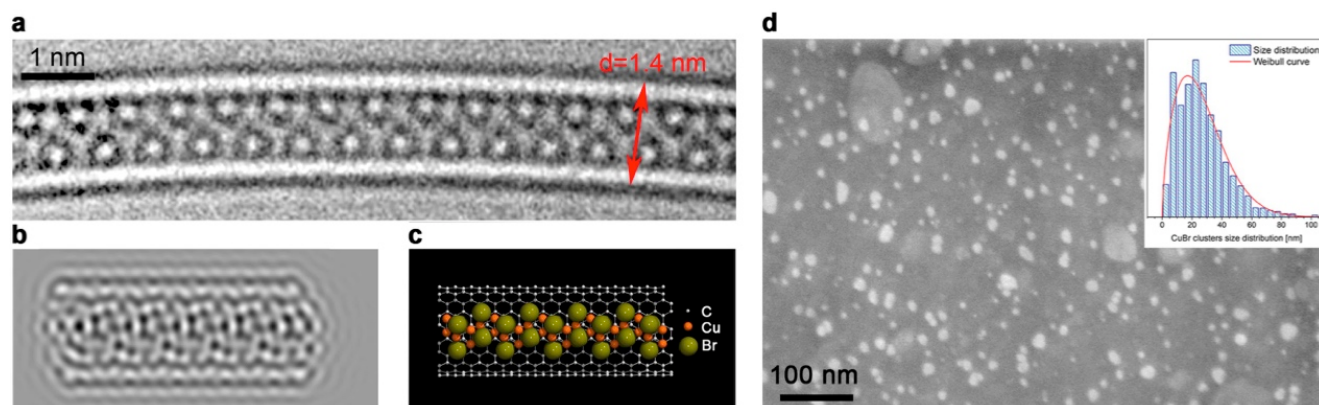


Рис. 4.30. Микрофотография ПЭМВР (а), расчетное изображение (б) и модель нанокompозита CuBr@ОСНТ (в). Микрофотография СЭМ поверхности графена после напыления CuBr. На врезке приведено распределение кластеров по размеру.

процессе напыления пленки CuBr. Согласно полученным данным C1s спектр квази-свободного графена на золоте состоит из одной компоненты (C_A) с энергией связи 284.34 эВ. Напыление 2 Å CuBr приводит к возникновению второй компоненты C_B при более низкой энергии связи (-0.22 эВ). Эта компонента соответствует допированным участкам графена, находящимся в контакте с кластерами CuBr. Дальнейшее напыление CuBr сопровождается увеличением интенсивности компоненты C_B и исчезновением компоненты C_A . Полностью допированный графен характеризуется только одной компонентой C_B в C1s спектре, которая не смещается в ходе дальнейшего увеличения толщины слоя CuBr. Такие изменения в спектрах C1s свидетельствуют об акцепторном допировании графенового листа кластерами CuBr. Полученные экспериментальные данные подтверждаются результатами DFT расчетов, в которых также наблюдается уменьшение энергии связи C1s уровня в системе CuBr/графен, как будет показано далее (таблица 4.14.). Поведение C1s спектра ВОПГ в ходе напыления CuBr аналогичны описанным для графена, что связано со слабым взаимодействием между графеновыми листами в ВОПГ.

Фотоэлектронный C1s-спектр незаполненных ОСНТ приведен на рис. 4.31ж. Он состоит из двух компонент, соответствующих металлическим (C_M) и полупроводниковым (C_P) ОСНТ. Согласно анализу данных, приведенному в разделе 4.2, внедрение кристалла CuBr во внутренний канал ОСНТ приводит к смещению обеих компонент в область низких энергий на

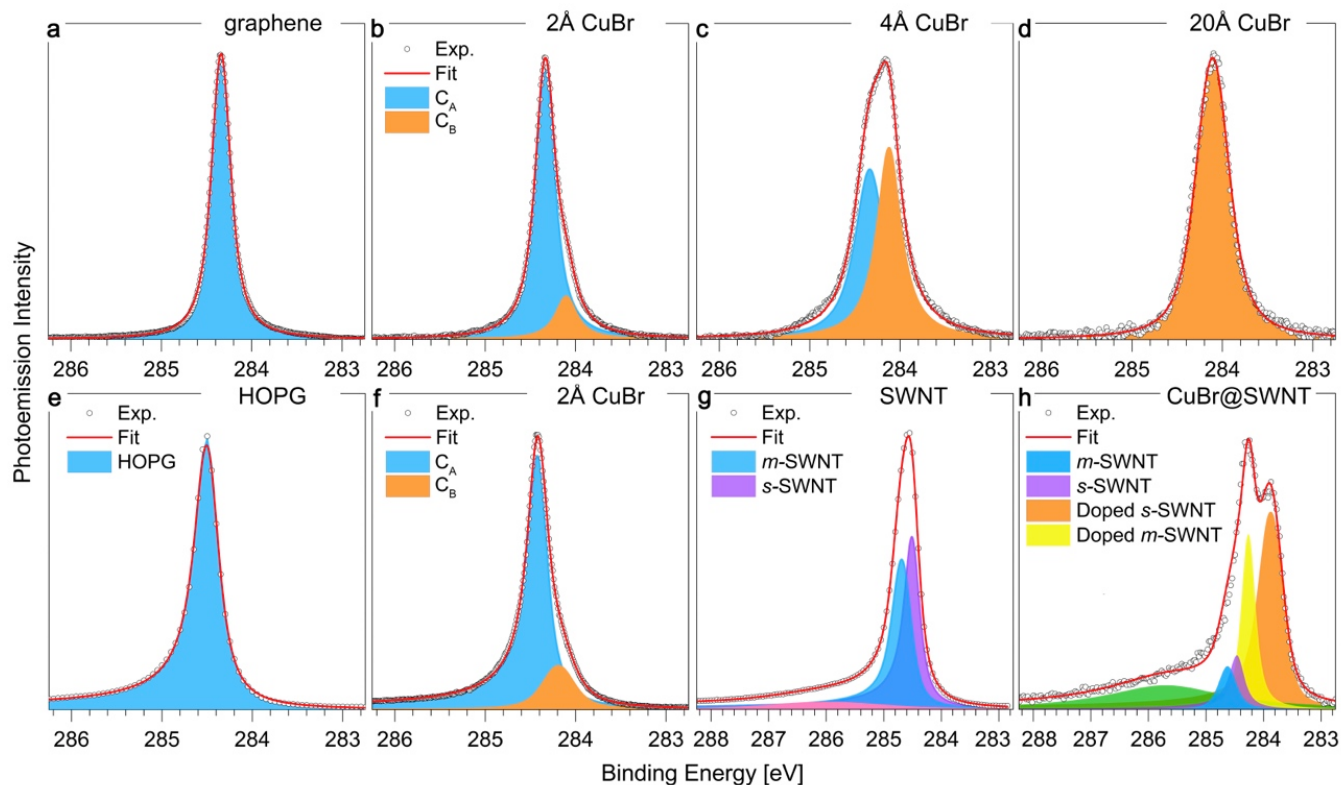


Рис. 31 C1s фотоэмиссионные спектры графена (а-г), ВОПГ (д, е) и ОСНТ (ж, з) до и после допирования CuBr.

0.6 эВ и на 0.35 эВ, соответственно. Эти значения существенно превосходят сдвиги, наблюдаемые для графена и ВОПГ. Объяснением данного эффекта может являться как различная степень гибридизации электронных состояний углерода и допанта, так и непосредственно атомная структура композитов.

Поскольку электронная структура композитов во многом определяется частичными зарядами на кристалле и углеродном листе (см раздел 4.3), было проведено моделирование влияния размерности и нестехиометрии внедренного кристалла на электронную структуру графенового слоя в композитах $\text{Cu}_{1-x}\text{Br}@O\text{CNT}$ ($x=0\div0.33$) и CuBr/графен методом DFT.

4.5.1 Моделирование взаимодействия графена и CuBr

Для допированного CuBr графена были выполнены расчеты с разным числом слоев бромида меди, от 3 до 6. Стартовая геометрия выбрана исходя из объемной структуры бромида меди и известной структуры графена. Исходили из предположения, что слои CuBr на графене кристаллизуются в ориентации (111). Таким образом, структура CuBr формируется из чередующихся слоев брома и меди. Двумерная элементарная ячейка отвечала гексагональной симметрии и включала 25 (5x5) примитивных ячеек структуры графена, каждая из которых содержит 2 атома углерода. Для каждого слоя бромида меди (под слоем понимаются два подслоя, брома и меди) в элементарную ячейку входило по 9 атомов (3x3) брома и меди. Начальный параметр элементарной ячейки составлял 12.31 Å, что отвечает неискаженному слою графена и несколько растянутому по сравнению с объемной структурой слою CuBr. Начальное расстояние между подслоями в структуре CuBr по данным объемной структуры принималось равным 3.35 Å. Сравнение определенных по результатам оптимизации геометрии структурных параметров композитов CuBr/графен в зависимости от числа слоев приведено в таблице 4.13. Для всех случаев параметр элементарной ячейки существенно уменьшался относительно стартовой геометрии, что объясняется влиянием растянутого слоя CuBr. Это также приводит к искажению графеновой плоскости (под численной величиной искажения понимается максимальная разница положений атомов углерода по оси *c* в пределах одного слоя). Видно, что сжатие ячейки (минимальный параметр) достигается для четырехслойной структуры CuBr, для нее же характерно наибольшее искажение графенового слоя. При росте числа слоев происходит некоторое увеличение параметра ячейки вместе с выпрямлением слоя графена. Этот результат является несколько неожиданным, поскольку параметр ячейки должен стремиться к объемному значению при увеличении числа слоев CuBr. Несоразмерность параметров ячейки CuBr и графена приводит к различию позиций атомов меди и брома относительно атомов углерода (рис. 4.32). Из-за выравнивания расстояний до атомов углерода такое расположение приводит к смещению атомов меди и брома по высоте вблизи слоя графена. В случае трехслойного и четырехслойного композита это ведет к перестройке структуры

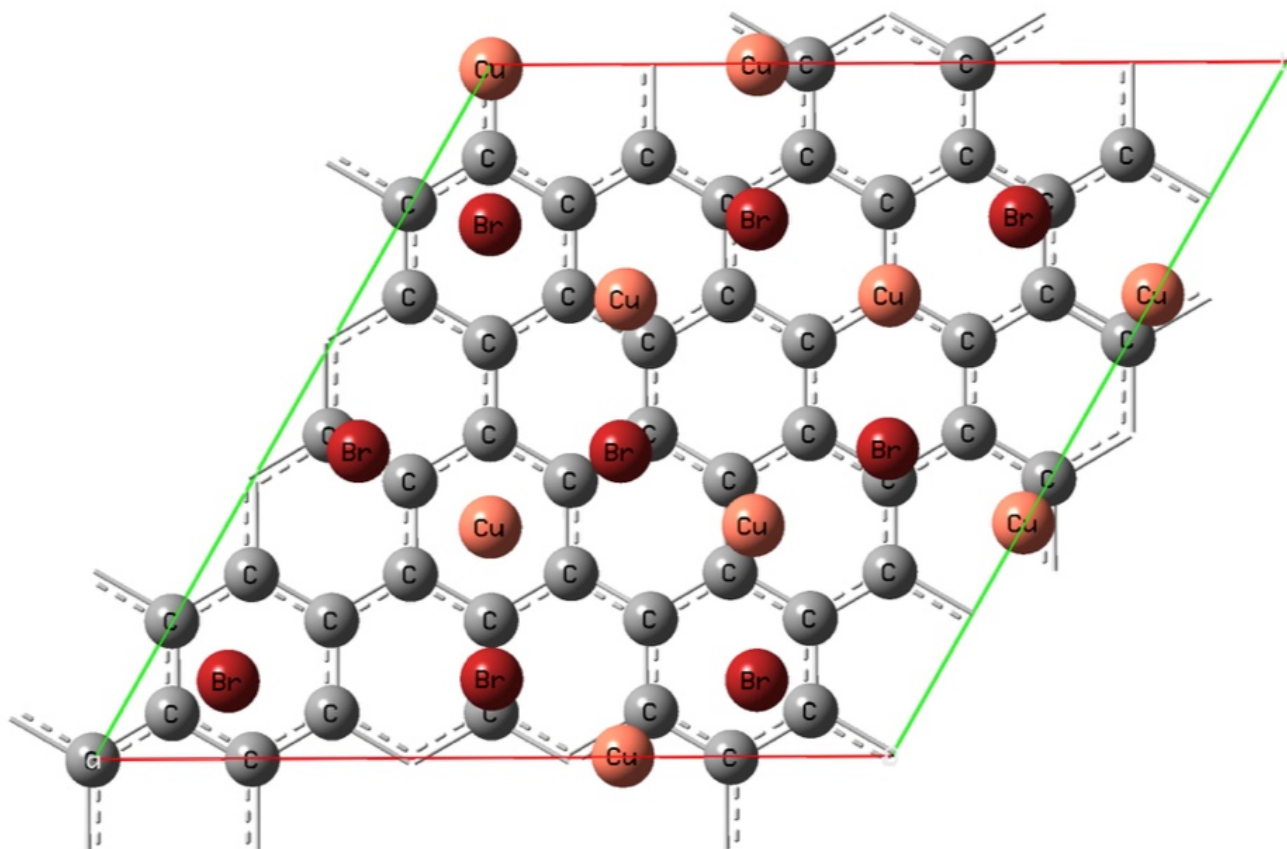


Рис. 4.32. Расположение атомов первого слоя CuBr относительно слоя графена в элементарной ячейке (на примере композита $(\text{CuBr})_4/\text{графен}$). Красным показаны атомы брома, оранжевым – меди, серым – углерода.

бромиды меди с образованием пакета, где слои идут в последовательности $\dots\text{Br-Cu-Cu-Br}\dots$ (при этом инвертируется один из слоев CuBr). Для пяти- и шестислойного композита такой инверсии слоев не происходит, порядок слоев $\dots\text{Cu-Br-Cu-Br}\dots$ в целом сохраняется, хотя разупорядочение по оси c вблизи слоя графена также присутствует (рис. 4.33). Следует отметить, что для всех рассмотренных структур расстояние Cu–C существенно меньше расстояния Br–C, и существенной зависимости расстояний от числа слоев не выявлено (таблица 4.13). При этом разница между расстояниями ($0.6\text{--}0.9\text{ \AA}$) близка к разнице ионных радиусов ионов Cu^+ ($0.91\text{ \AA}$) и Br^- ($1.82\text{ \AA}$). Таким образом, на основании структурных данных нельзя сделать однозначный вывод о том, что один из видов атомов более склонен к взаимодействию с графеном, чем другой.

Для выяснения вопроса о характере взаимодействия между графеном и бромидом меди был проведен анализ электронной структуры смоделированных композитов. Было определено положение уровня Ферми для всех структур, а также определены электростатические потенциалы на центрах всех атомов, что в простейшем приближении начального состояния коррелирует с величинами химических сдвигов на атомах. Для наиболее простой трехслойной структуры была рассчитана плотность состояний валентной зоны и зоны проводимости. Для

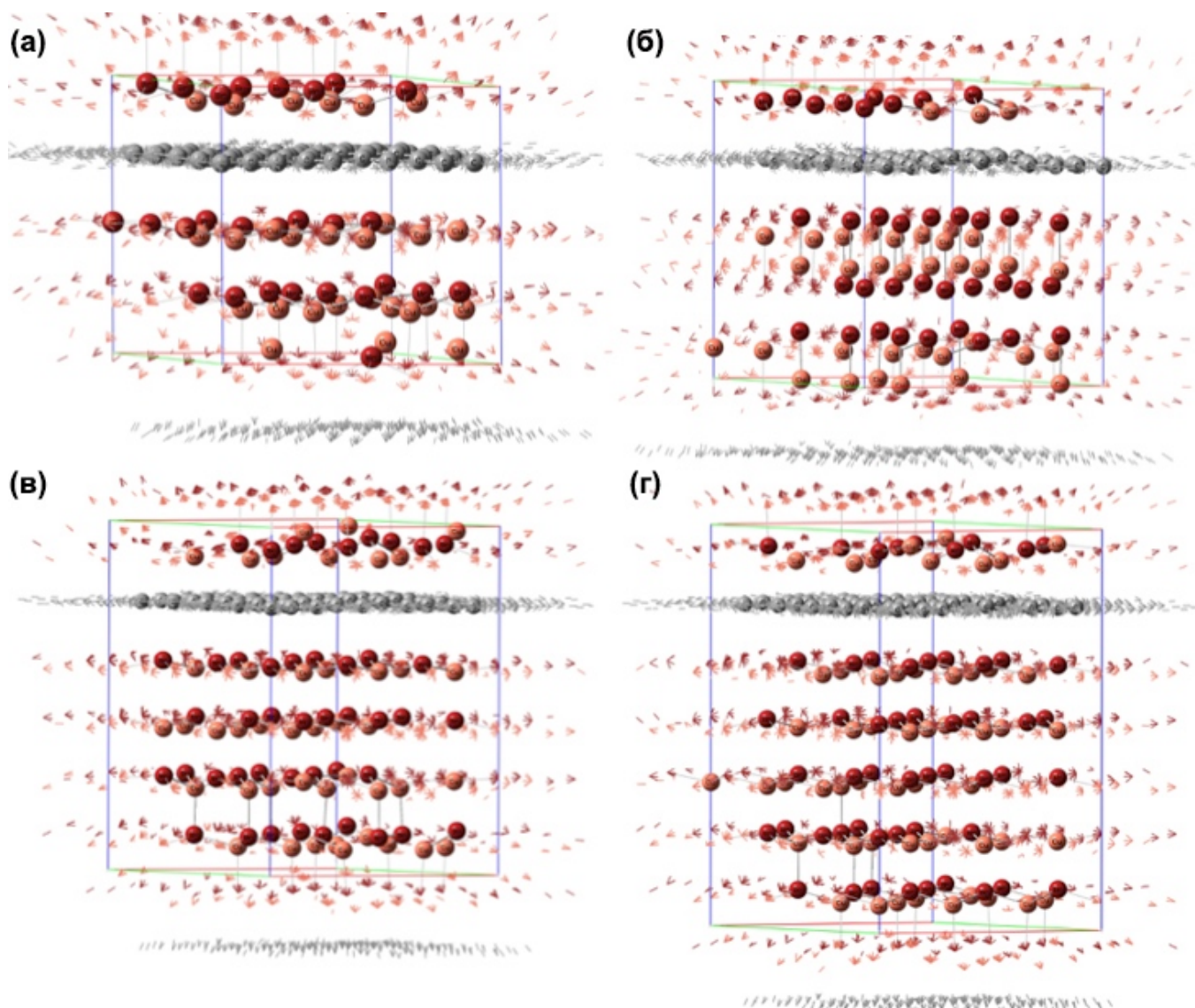


Рис. 4.33 Структура композитов: а) $(\text{CuBr})_3/\text{графен}$, б) $(\text{CuBr})_4/\text{графен}$, в) $(\text{CuBr})_5/\text{графен}$, г) $(\text{CuBr})_6/\text{графен}$. Контуром выделена элементарная ячейка. Ближайшие атомы за пределами элементарной ячейки показаны точками пересечения направлений на ближайшие атомы элементарной ячейки. Обозначения те же, что на рис. 4.34.

расчета использовано интегрирование электронной плотности с уширением линий 0.2 эВ. Результаты моделирования электронной структуры приведены в таблице 4.13.

Уровень Ферми при увеличении числа слоев бромида меди существенно повышается, причем нелинейно. Тенденция к повышению может быть объяснена в рамках модели жестких зон за счет изменения соотношения $\text{CuBr}:\text{C}$, так как уровень Ферми чистого графена (рассчитанный в той же модели) лежит при -5.31 эВ, а бромида меди при -2.86 эВ. Химсдвиг на атомах углерода претерпевает небольшое увеличение с ростом числа слоев, однако это изменение значительно меньше разброса между различными атомами углерода в пределах элементарной ячейки композита. Наличие разброса может свидетельствовать о наличии не только переноса заряда между CuBr и графеном, но и локальных взаимодействий. Произведенный расчет плотности состояний (рис. 4.34) показывает сохранение конуса Дирака в

графене, который, однако, сдвигается относительно уровня Ферми. При этом особенности в электронной структуре формируются главным образом состояниями брома и меди.

Таблица 4.13. Основные параметры рассчитанных композитов CuBr-графен.

n_{CuBr}	a [Å]	c [Å]	$d_{\text{Br-C}}$ [Å] ^a	$d_{\text{Cu-C}}$ [Å] ^b	Корrugация [Å]	E_F [эВ]	$\Delta C1s$ [эВ]
3	12.06	11.95	3.00	2.26	0.40	-5.17	0.89
4	12.01	14.84	2.96	2.41	0.42	-5.16	0.97
5	12.10	18.03	3.01	2.28	0.29	-4.73	1.10
6	12.13	21.09	3.08	2.22	0.25	-4.60	1.09

^{a,б} – минимальные значения

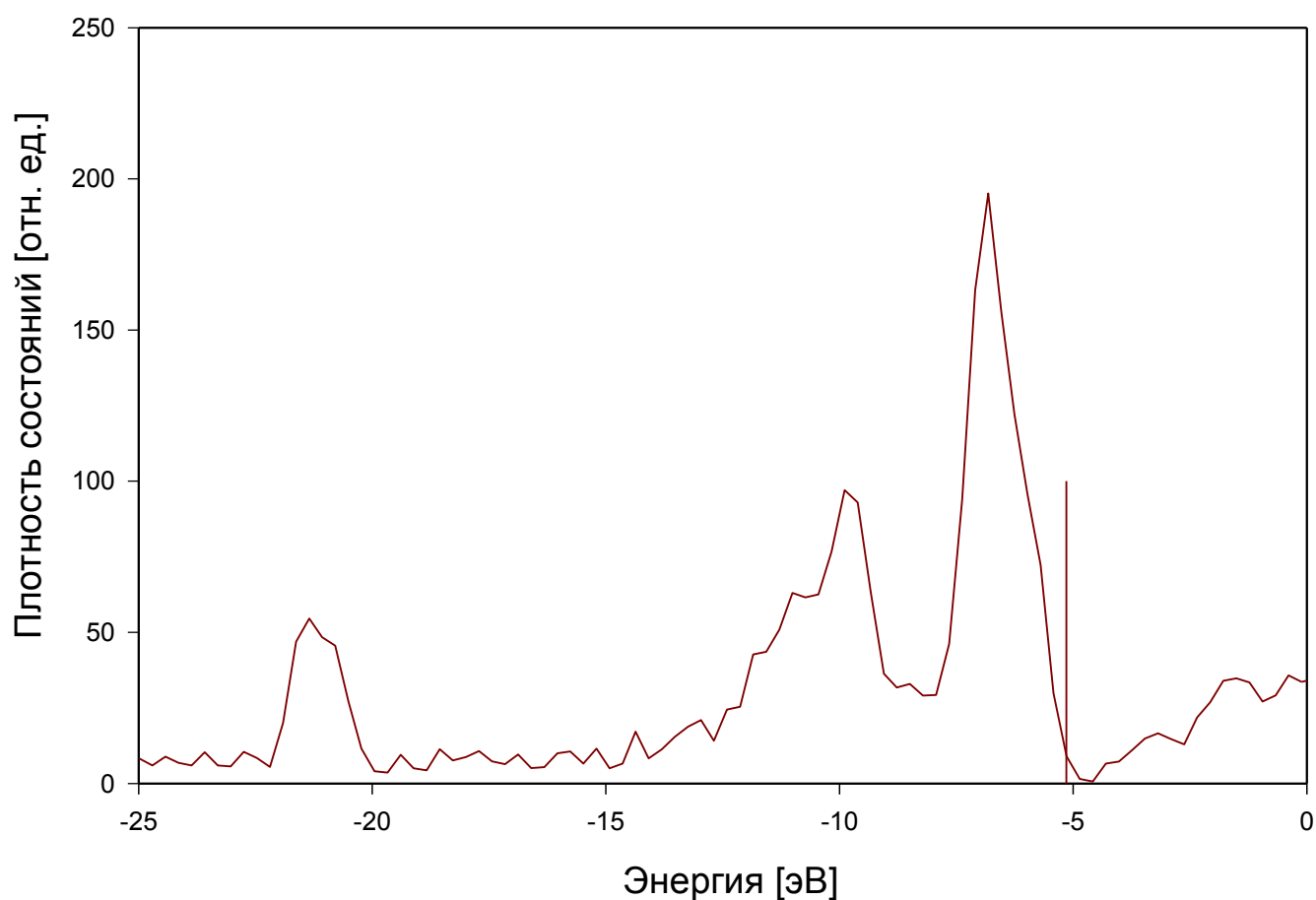


Рис. 4.34 Рассчитанная плотность состояний в композите (CuBr)₃/графен.

4.5.2 Моделирование взаимодействия ОСНТ и CuBr

Для моделирования композита CuBr@ОСНТ на основании данных ПЭМВР была построена модель, содержащая одномерный кристалл во внутреннем канале нанотрубки, которая включает по 6 атомов Cu и Br на 1 элементарную ячейку. Ближайшее к экспериментальному параметру элементарной ячейки одномерного кристалла число периодов ОСНТ(10, 10) составляет 3. С учетом этого была построена структура, включающая 120 атомов углерода в элементарной ячейке. Стартовый параметр элементарной ячейки, определявшийся

структурой нанотрубки и втрое превышавший параметр ячейки графена, составил 7.38 Å. В процессе оптимизации геометрии параметр элементарной ячейки незначительно увеличился до 7.40 Å. Оптимизированная структура представлена на рис. 4.35. Оптимизация структуры одномерного кристалла приводит к некоторому перераспределению атомов по сравнению со

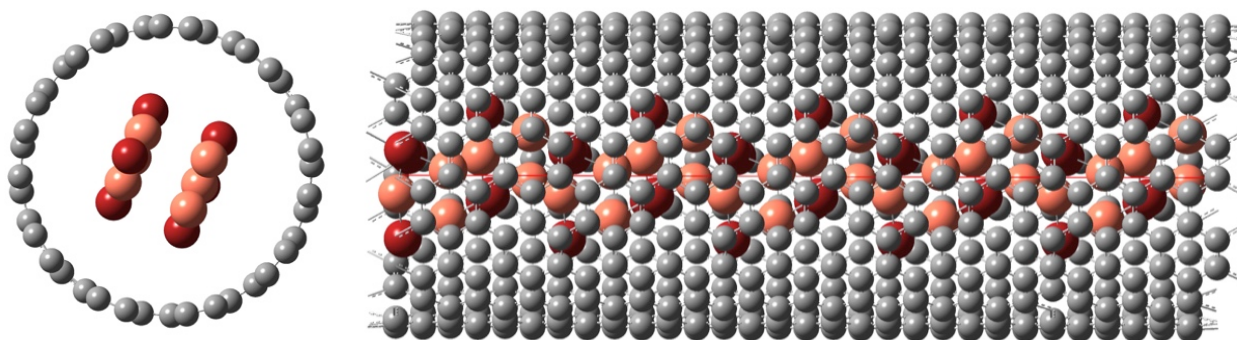


Рис. 4.35 Оптимизированная геометрия нанокompозита CuBr@УНТ (10, 10): сечение перпендикулярно оси ОСНТ (слева) и вид сбоку (справа). На правой части рисунка показаны 5 элементарных ячеек структуры. Обозначения те же, что на рис. 4.32.

стартовой геометрией. Они формируют локализованные треугольники, включающие по 3 атома брома и меди. Межатомные расстояния Cu–Br в таких треугольниках (CuBr)₃ составляют 2.28÷2.31 Å. Однако такая структура сохраняет стартовый период элементарной ячейки и удовлетворяет структуре, полученной по данным просвечивающей электронной микроскопии, давая чередующиеся колонки атомов Br на расстоянии 3.7 Å друг от друга вдоль оси трубки (рис. 4.35). Минимальное расстояние между атомами одномерного кристалла и ОСНТ по данным оптимизации оказалось равным 4.07 Å (Br–C) и 4.97 Å (Cu–C), что исключает возможность взаимодействия между ними.

Чтобы установить возможность взаимного влияния ОСНТ и одномерного кристалла, для случая CuBr был также промоделирован композит на основе нанотрубки меньшего диаметра (ОСНТ(8, 8), диаметр 1.09 Å). В случае моделирования нанокompозита CuBr@ОСНТ(8, 8) в ходе оптимизации параметров элементарной ячейки, ОСНТ начали взаимодействовать между собой, что привело к получению пучка нанотрубок с одномерными кристаллами во внутренних каналах (рис. 4.36). Оптимизированный параметр элементарной ячейки оказался несколько меньше исходного (7.19 Å). Структура одномерного кристалла имеет серьезные отличия от предыдущего случая: вместо локализованных плоских треугольников получены спиралевидные цепочки атомов CuBr с расстояниями Cu–Br = 2.27÷2.38 Å. При этом расстояния от атомов одномерного кристалла до стенок нанотрубки все равно оказались достаточно большими: минимальное расстояние Br–C составило 3.14 Å, а Cu–C – 3.96 Å. Интересно отметить, что, в отличие от случая композита CuBr и графена, минимальным оказывается расстояние Br–C, а не Cu–C. Это объясняется проникновением атомов меди, имеющих меньший ионный радиус,

внутри кристалла, что отдаляет их от стенок. Локальное взаимодействие, таким образом, возможно лишь с атомами брома. В отличие от случая ОСНТ (10, 10), нанотрубки (8, 8) претерпевают серьезные искажения геометрии, приобретая в сечении форму квадрата со скругленными углами. Разница диаметров ОСНТ в сечении по разным направлениям в этом

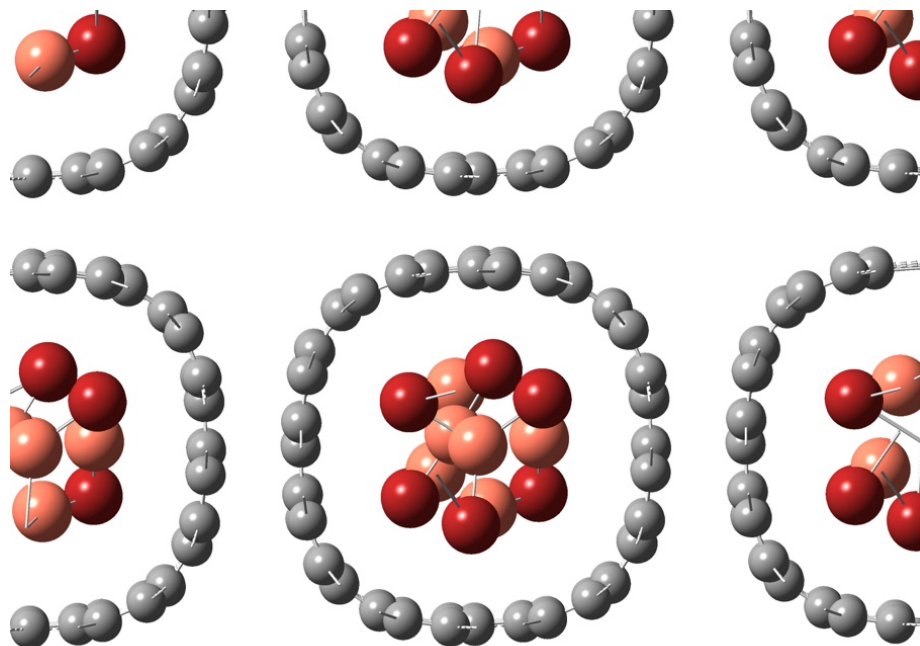


Рис. 36 Оптимизированная геометрия нанокompозита CuBr@ОСНТ(8, 8). Обозначения те же, что на рис. 4.32.

случае достигает $0.7 \text{ \AA}$ ($10.5 \text{ \AA}$ в одном направлении, $11.2 \text{ \AA}$ в другом). Результаты оптимизации показывают, что конфигурация ОСНТ имеет серьезное влияние на структуру кристалла, даже если не приводит к локальному взаимодействию между стенками трубки и одномерным кристаллом.

Сравнительный анализ данных, полученных в ходе DFT расчета для нанокompозитов CuBr/графен, а также Cu_{1-x}Br@ОСНТ в трубках разных диаметров представлен в таблице 4.14. Согласно результатам расчетов, наблюдаемые сдвиги C1s уровня для композита CuBr@ОСНТ(10, 10) напрямую не являются следствием контакта стенок со стехиометричным кристаллом CuBr. Однако, расчет нанокompозита содержащего нестехиометричный кристалл во внутреннем канале ОСНТ (10, 10) показал возможность сдвига C1s уровня на 0.5 эВ в результате заряда, формируемого медными вакансиями. Различие работ выхода соответствующего кристалла и ОСНТ(10, 10) составляет ~ 1.4 эВ, что в итоге приводит к понижению уровня Ферми на ~ 0.3 эВ и, соответственно, к переносу заряда с ОСНТ на внедренный нанокристалл. В этом смысле электронную структуру CuBr@ОСНТ и CuBr/графен частично можно объяснить с позиции модели жестких зон. Однако, уменьшение диаметра ОСНТ в расчете до $1.1\div 1.3$ нм приводит к увеличению сдвигов C1s уровня и уровня Ферми,

указывая на возрастающее взаимодействие между внедренным кристаллом и стенками ОСНТ в результате пространственных ограничений, накладываемых стенками.

Несмотря на то, что в результате расчета не было однозначно обнаружено признаков формирования локального уровня между атомами Cu и C, экспериментальные данные подтверждают данную гипотезу. Полученные образцы графена и ОСНТ, допированные CuBr были исследованы методом БТРСП, который позволяет исследовать структуру незаполненных состояний, а также возможную гибридизацию атомных орбиталей. Полученные спектры C1s края поглощения исходных ОСНТ, графена и графита выглядят схоже и характеризуются узкими π^* - и σ^* -резонансами (рис. 4.37). Спектр поглощения CuL_{2,3}-края сильно зависит от степени окисления атомов меди, что подробно обсуждалось в разделе 4.2. Спектр Cu⁺(d¹⁰) характеризуется пиком при 935 эВ, соответствующим переходу 2p→4s. В спектре Cu²⁺(d⁹) появляются дополнительные пики при 931 эВ и 950 эВ, соответствующие переходам 2p→3d [159], [160]. Спектры поглощения C1s композитов CuBr/графен и CuBr/графит не обнаруживают появления каких-либо особенностей, а спектры Cu3d в целом, не отличаются от объемной фазы CuBr (d¹⁰).

Таблица 4.14. Рассчитанные сдвиги основных C1s уровней и уровня Ферми в нанокompозитах Cu_{1-x}Br@ОСНТ и CuBr/графен.

Образец	Средн. ΔC1s [эВ]	ΔE _F [эВ]
ОСНТ (10,10)	0	0 (-4,67)
CuBr	–	-0,16
Cu _{0,83} Br	–	-1,37
CuBr/графен	-0,06	-0,08
CuBr@ОСНТ(10,10)	+0,03	+0,37
Cu _{0,83} Br@ОСНТ(10,10)	-0,21	-0,02
Cu _{0,66} Br@ОСНТ(10,10)	-0,47	-0,28
CuBr@ОСНТ(9,9)	-0,83	-1,23
CuBr@ОСНТ(8,8)	-0,90	-0,95
Cu _{0,83} Br@ОСНТ(8,8)	-1,20	-1,64
Cu _{0,66} Br@ОСНТ(8,8)	-1,18	-1,74

В отличие от 2D образцов допированного графита и графена, спектры поглощения CuBr@ОСНТ претерпевают значительные изменения. Так в спектре СК-края ОСНТ после формирования квазиодномерного кристалла во внутреннем канале пики S₁^{*} и S₂^{*}, соответствующие сингулярностям ван Хофа становятся практически не различимы. Также

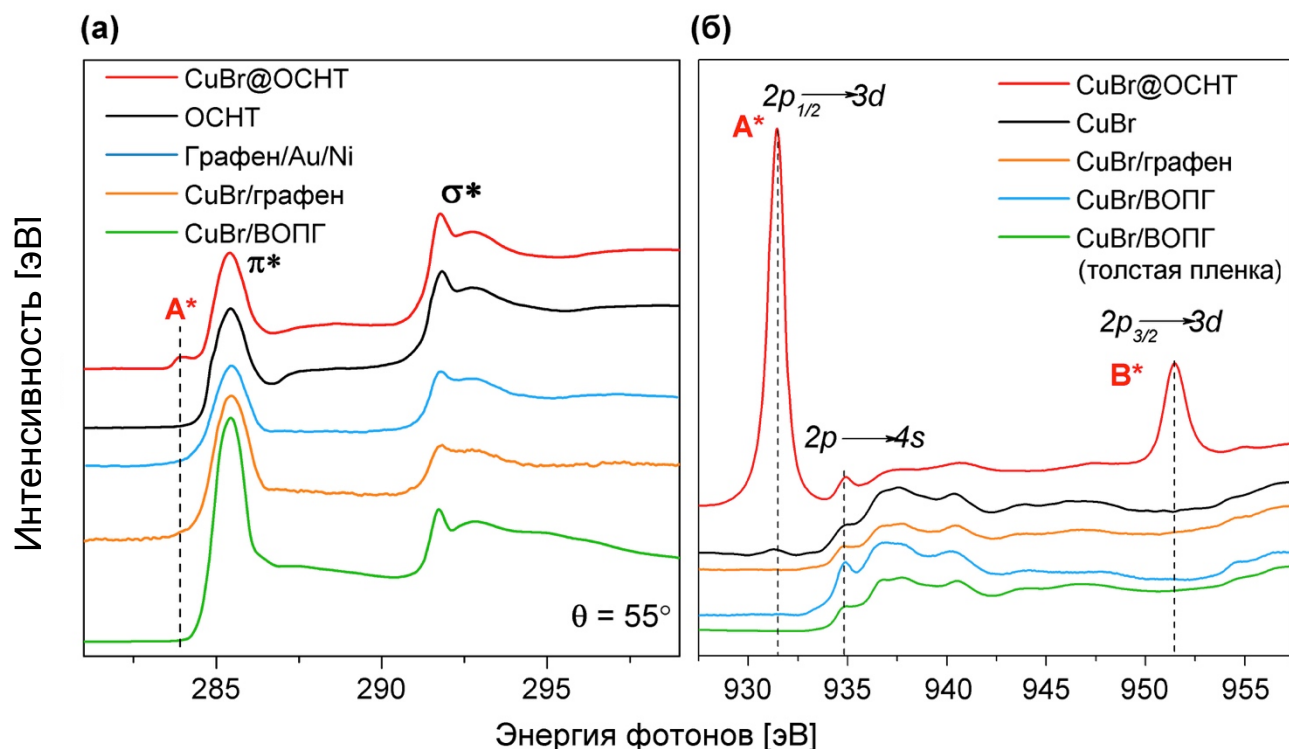


Рис. 37 Спектры БТРСП СК-края (а) and $\text{Cu}L_{2,3}$ -края (б) исходных и допированных CuBr OCHT, графена и графита.

появляется предкраевая особенность A^* , что указывает на гибридизацию между OCHT и внедренным кристаллом. Соответствующий спектр $\text{Cu}L_{2,3}$ -края также претерпевает серьезные изменения – возникают пики при 931 эВ и 935 эВ, свидетельствующие об изменении валентной конфигурации меди с $3d^{10}4s^0$ на $3d^{10-x}$. Это свидетельствует о возникновении частичной $\text{C}2p_z$ – $\text{Cu}3d$ гибридизации после формирования одномерного кристалла во внутреннем канале OCHT. Следует отметить, что данная ситуация выходит за рамки модели жестких зон. Особенно важно, что этого не наблюдалось в случае двумерных наноккомпозитов CuBr/графен и CuBr/графит. Таким образом, можно сделать вывод о возникновении гибридизации в CuBr@OCHT в результате одномерности системы и/или нестехиометрии внедренного кристалла. Детальный анализ спектров поглощения позволил определить, что в данное взаимодействие вовлечены $\approx 0.6e/\text{Cu}$ ($[\text{Ar}]3d^{9.4}4s^0$) и $\approx 0.043e/\text{C}$, что коррелирует с наблюдаемым экспериментально атомным соотношением в кристалле $\text{Cu}:\text{Br}:\text{C} = 1:1.06:12.5$. Эта величина значительно превосходит экспериментальное отклонение атомного соотношения Cu:Br, а это значит, что наблюдаемые дополнительные пики в абсорбционном спектре медного края возникают не в результате избытка анионов в кристалле, а вследствие взаимодействия Cu–C.

Следует отметить еще раз, что такого рода взаимодействие не наблюдается в двумерных системах CuBr/графен и CuBr/графит. Отсутствие дополнительных особенностей в спектрах поглощения свидетельствует об отсутствии связывания CuBr и sp^2 -углерода. Таким образом, новое энергетическое состояния в CuBr@OCHT обусловлено низкой размерностью

внедренного кристалла и недостаточной координацией по сравнению с объемной фазой. Гибридизация и контактный перенос зарядовой плотности являются двумя разными видами взаимодействия между углеродным листом и допантом, при этом в случае двумерной пленки наблюдается только последний тип взаимодействия.

4.6 Формирование квази-свободного графена на Ge

Отсутствие химического взаимодействия между 2D углеродом и допантом при формировании двумерных многослойных наноструктур свидетельствует о достаточно высокой стабильности графенового листа при контактной модификации, что в свою очередь может быть использовано для получения квази-свободного графена. При этом взаимодействие будет определяться лишь контактной разницей потенциалов, а соответствующий подбор соединений для этой цели должен осуществляться на основе равенства работ выхода. Следует отметить, что работа выхода электрона для графена составляет ~ 4.6 эВ, что хорошо соответствует значениям, известным для большинства объемных полупроводников, совместимых с кремниевой технологией (Si – 4,8 эВ; Ge – 4,76 эВ). Наибольший интерес, как с научной, так и с технологической точки зрения представляют монослои эпитаксиального графена, обладающие известной ориентацией графеновой плоскости относительно подложки, и максимальным среди известных графеновых систем размером м онодоменных областей, определяющих оптимальные функциональные характеристики (проводимость, возможность использования литографических методов для формирования монослойных схем) устройств на его основе. С точки зрения имплементации в современную полупроводниковую индустрию использование кремния в качестве подслоя графена представляет наибольший интерес, однако его интеркаляция осложняется наличием широкого спектра силицидов с металлами, что осложняет изучение данного интерфейса и не приводит к желаемому результату – формированию эпитаксиального графена на полупроводниковой подложке, однако демонстрирует успешность подхода основанного на интеркаляции атомов полупроводников под эпитаксиальный графен. Альтернативой кремниевым подслоям может являться германий, обладающий близкой работой выхода электрона и, по-видимому, обладающему большим диффузионным барьером, что позволяет провести его интеркаляцию под графен, однако избежать сплавления с никелевой подложкой. Для синтеза образцов графен/Ge была проведена интеркаляция Ge в графен/Ni, что привело к формированию терминированного слоя Ge между графеновым листом и подложкой Ni (111). Интеркаляцию германия под слой графена осуществляли напылением 1 монослоя германия на внешнюю поверхность структуры графен/Ni(111)/W(110) с последующей термической модификацией при температуре 450 °C (соответствует минимальной температуре

полного внедрения германия под графен по данным РФЭС). Интеркаляция германия приводит к реконструкции поверхности, что наблюдается в виде возникновения дополнительных рефлексов в картине ДМЭ (рис. 4.38). Это служит косвенным подтверждением успешности процесса интеркаляции, а также свидетельствует о высокой степени кристалличности графена после проведения процесса. Также формирование сверхструктуры $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ свидетельствует в пользу стехиометрии GeC_6 , обеспечивающей минимальную корrugацию структуры графена.

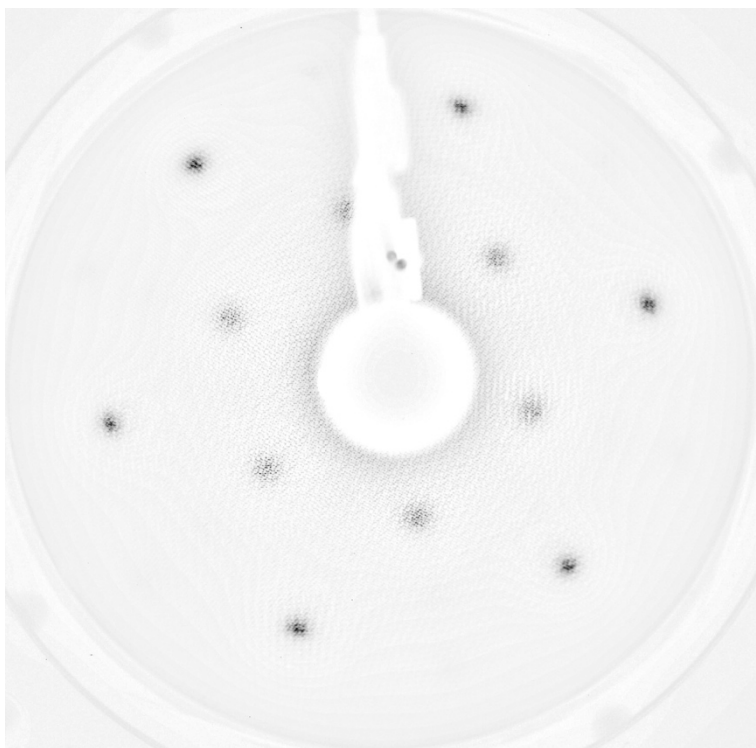


Рис. 4.38 Картина ДМЭ графена на никеле после интеркаляции Ge

Для того чтобы охарактеризовать успешность интеркаляции, а также исследовать структуру интерфейса в ходе формирования требуемой структуры были получены РФЭС спектры регионов $\text{C}1s$ и $\text{Ge}3d$ (рис. 4.39). Спектры были сняты при нормальном и скользящем угле эмиссии фотоэлектронов. Спектры снятые при разных углах эмиссии были нормированы на интенсивность $\text{C}1s$. При такой нормировке ввиду высокой поверхностной чувствительности метода РФЭС большая интенсивность спектра $\text{Ge}3d$ при скользящем угле эмиссии будет соответствовать Ge на поверхности графена, а меньшая интенсивность будет соответствовать атомам германия находящимся под графеном. Согласно полученным данным интенсивность спектра $\text{Ge}3d$ при скользящем угле эмиссии оказывается существенно меньше, чем при нормальном, что свидетельствует об успешной интеркаляции атомов Ge под графен. Следует отметить, что спектр $\text{Ge}3d$ состоит из двух дублетов, при этом дублет расположенный при более низкой энергии связи имеет меньшую глубину залегания. Таким образом, логично соотнести эти компоненты с терминированным слоем германия находящимся сразу под графеном (низкоэнергетичный дублет) и некоторой частью Ge, взаимодействовавшей с подложкой Ni (111) (более высокоэнергетичный дублет), как это показано на рис. 4.40.

Для изучения электронной структуры графена после интеркаляции германия была привлечена фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, которая является наиболее информативным прямым методом изучения зонной структуры твердых тел. На рис.

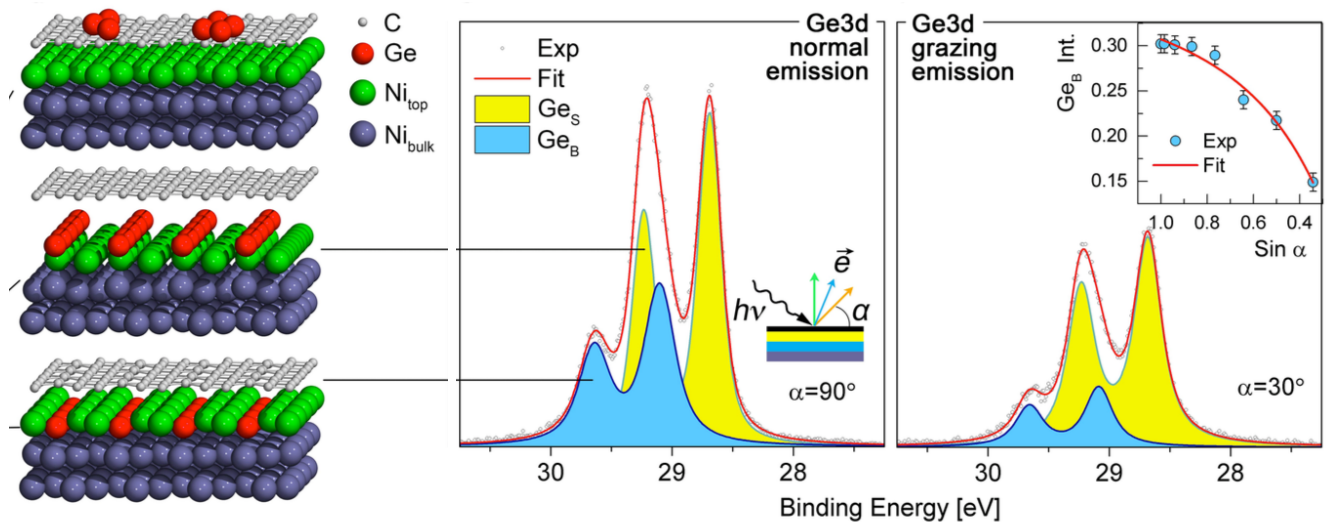


Рис. 4.39 РФЭС спектры композита графен/Ge, полученные при нормальном и скользящем угле эмиссии фотоэлектронов.

4.42 представлены данные ФЭСУР до и после интеркаляции Ge. Изображения получены в окрестности точки K зоны Бриллюэна в направлении перпендикулярном $ГК$. На рис. 4.39 представлена экспериментально полученная дисперсия зон графен/Ni в окрестности точки K . Спектр данной структуры иллюстрирует разрушение конуса Дирака в результате гибридизации между $Ni3d$ и $C2p_z$ орбиталями, а энергия связи для точки Дирака составляет почти 3 эВ. Следует отметить, что уровень Ферми для структуры графен/Ni оказывается представлен, в основном, состояниями $Ni3d$. Данное поведение было неоднократно описано в литературе и характерно для сильной связи между графеновым листом и подложкой.

В то же время интеркаляция германия существенно меняет электронную структуру композита и его связывание с подложкой, что выражается в существенном изменении дисперсии зон возле уровня Ферми. Прежде всего следует отметить, что восстанавливается конус Дирака, и точка Дирака вновь перемещается на уровень Ферми, что свидетельствует о формировании квази-свободного графена. Такое поведение было неоднократно описано в литературе и соответствует ситуации когда графен слабо связан с подложкой и не допирован. Следует отметить, что на уровне Ферми интенсивность состояний $Ni3d$ значительно уменьшается, что также свидетельствует об уменьшении связи графена с подложкой в результате интеркаляции германия. Следует отметить, что после интеркаляции германия на уровне Ферми сохраняется слабоинтенсивная зона, которая, по-видимому соответствует состояниям $Ni3d$. Однако наличие этой зоны, как мы видим из данных, никак не влияет на двумерный электронный газ графена.

Таким образом, было показано, что интеркаляция германия приводит к формированию терминированного слоя германия на никелевой подложке. Также, по-видимому, незначительная часть растворяется в объеме никеля, однако данный вопрос требует дальнейших исследований.

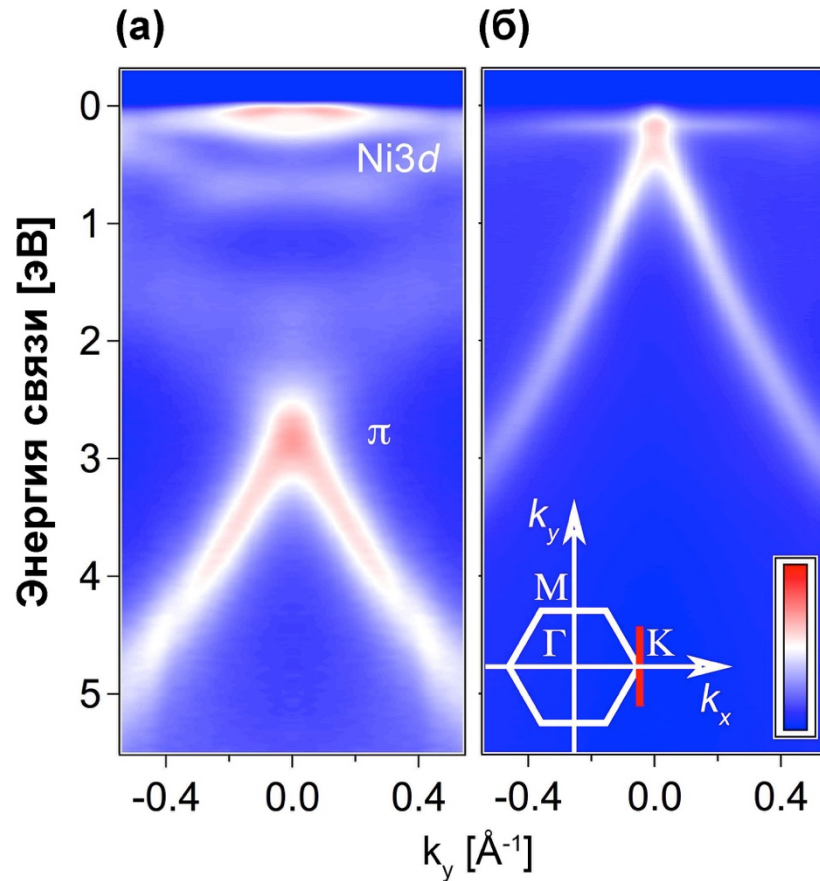


Рис. 4.40 Данные ФЭСУР графена на подложке Ni(111) до (слева) и после (справа) интеркаляции Ge.

Тем не менее, на основании полученных данных можно утверждать, что интеркаляция германия под эпитаксиальный графен на Ni(111), приводит к ослаблению связи графена с подложкой, а именно исчезает гибридизация между $C2p_z$ и $Ni3d$ орбиталями, что в конечном итоге приводит к формированию квази-свободного графена на полупроводниковой подложке. Данный результат в будущем может позволить внедрить графен в современную полупроводниковую технологию и использовать его уникальные свойства для нужд микроэлектроники.

5. Выводы

1. Предложена и успешно реализована методика заполнения каналов ОСНТ из расплава, позволившая сформировать нанокompозиты $X@OCHT$ с упорядоченной структурой и достичь высоких степеней заполнения нанотрубок. Впервые синтезированы нанокompозиты $TbBr_3@OCHT$, $TbI_3@OCHT$, $RbAg_4I_5@OCHT$.
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 $X@OCHT$ 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 разницей работ выхода электрона ОСНТ и материала модификатора.
4. На примере $CuI@OCHT$ 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. Изучение химической структуры и электронного строения нанокompозитов 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 нанокompозитов $X@OCHT$ 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 Хова 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 Хова (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.
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.

6. Список сокращений и условных обозначений

НТ	(NT)	Нанотрубка
УНТ	(CNT)	Углеродная нанотрубка
ОСНТ	(SWNT)	Одностенная углеродная нанотрубка
X@ОСНТ		Одностенная углеродная нанотрубка с материалом X во внутреннем канале
МСНТ	(MWNT)	Многостенная углеродная нанотрубка
МС	(ML)	Монослой
ХОГФ	(CVD)	Химическое осаждение из газовой фазы
ГПУ	(hcp)	Гексагональная плотнейшая упаковка
РСМА	(EDX)	Рентгеноспектральный микроанализ
ВЕТ		Brunauer-Emmett-Teller
ВЈН		Barrett-Joyner-Halenda
ПЭМ	(TEM)	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМВР	(HRTEM)	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
НАADF		Темное поле рассеянных на большие углы электронов
STEM		Скпнирующая просвечивающая электронная микроскопия
КР		Комбинационное рассеяние
РФЭС	(XPS)	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ФЭСУР	(ARPES)	Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением
БТРСП	(NEXAFS)	Ближняя тонкая рентгеновская структура поглощения
EXAFS		Рентгеновская спектроскопия поглощения
СХПЭЭ	(EELS)	Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов
ДМЭ	(LEED)	Дифракция медленных электронов
ТФП	(DFT)	Теория функционала плотности

7. Список литературы

- [1] J. Ke, W. Su, S. M. Howdle, M. W. George, D. Cook, M. Perdjion-Abel, P. N. Bartlett, W. Zhang, F. Cheng, W. Levason, G. Reid, J. Hyde, J. Wilson, D. C. Smith, K. Mallik, and P. Sazio, "Electrodeposition of metals from supercritical fluids," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 106, no. 35, pp. 14768–14772, Sep. 2009.
- [2] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, "Effects of confinement on freezing and melting," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, no. 6, p. R15, Feb. 2006.
- [3] Y. D. Tretyakov, A. V. Lukashin, and A. A. Eliseev, "Synthesis of functional nanocomposites based on solid-phase nanoreactors," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 73, no. 9, pp. 899–921, Sep. 2004.
- [4] L. V. Yashina, A. A. Eliseev, M. V. Kharlamova, A. A. Volykhov, A. V. Egorov, S. V. Savilov, A. V. Lukashin, R. Püttner, and A. I. Belogorokhov, "Growth and Characterization of One-Dimensional SnTe Crystals within the Single-Walled Carbon Nanotube Channels," *J Phys Chem C*, vol. 115, no. 9, pp. 3578–3586, 2011.
- [5] A. Eliseev, L. Yashina, M. Kharlamova, and N. Kiselev, "One-Dimensional Crystals inside Single-Walled Carbon Nanotubes: Growth, Structure and Electronic Properties," in *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, J. M. Marulanda, Ed. InTech, 2011.
- [6] E. Flahaut, J. Sloan, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, K. S. Coleman, V. C. Williams, N. Hanson, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Crystallization of 2H and 4H PbI₂ in Carbon Nanotubes of Varying Diameters and Morphologies," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 8, pp. 2059–2069, Apr. 2006.
- [7] A. S. Kumskov, V. G. Zhigalina, A. L. Chuvilin, N. I. Verbitskiy, A. G. Ryabenko, D. D. Zaytsev, A. A. Eliseev, and 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*, vol. 50, no. 12, pp. 4696–4704, Oct. 2012.
- [8] J. H. Spencer, J. M. Nesbitt, H. Trehwitt, R. J. Kashtiban, G. Bell, V. G. Ivanov, E. Faulques, J. Sloan, and D. C. Smith, "Raman Spectroscopy of Optical Transitions and Vibrational Energies of ~1 nm HgTe Extreme Nanowires within Single Walled Carbon Nanotubes," *ACS Nano*, vol. 8, no. 9, pp. 9044–9052, 2014.
- [9] R. Carter, M. Suetin, S. Lister, M. A. Dyson, H. Trehwitt, S. Goel, Z. Liu, K. Suenaga, C. Giusca, R. J. Kashtiban, J. L. Hutchison, J. C. Dore, G. R. Bell, E. Bichoutskaia, and J. Sloan, "Band gap expansion, shear inversion phase change behaviour and low-voltage induced crystal oscillation in low-dimensional tin selenide crystals," *Dalton Trans.*, vol. 43, no. 20, pp. 7391–7399, Apr. 2014.

- [10] T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Young Hong, Y. Chul Choi, D. Tománek, and K. Kaneko, “Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes,” *Nat. Commun.*, vol. 4, Jul. 2013.
- [11] C. E. Giusca, V. Stolojan, J. Sloan, F. Börrnert, H. Shiozawa, K. Sader, M. H. Rummeli, B. Büchner, and S. R. P. Silva, “Confined Crystals of the Smallest Phase-Change Material,” *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4020–4027, 2013.
- [12] 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, and M. Nachtegaal, “Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X = Cl, Br, I) nanostructures,” *Carbon*, vol. 50, no. 11, pp. 4021–4039, Sep. 2012.
- [13] A. Ilie, J. S. Bendall, K. Nagaoka, S. Egger, T. Nakayama, and S. Crampin, “Encapsulated Inorganic Nanostructures: A Route to Sizable Modulated, Noncovalent, On-Tube Potentials in Carbon Nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 4, pp. 2559–2569, 2011.
- [14] V. S. Neudachina, T. B. Shatalova, V. I. Shtanov, L. V. Yashina, T. S. Zyubina, M. E. Tamm, and S. P. Kobeleva, “XPS study of SnTe(1 0 0) oxidation by molecular oxygen,” *Surf. Sci.*, vol. 584, no. 1, pp. 77–82, Jun. 2005.
- [15] L. V. Yashina, R. Püttner, V. S. Neudachina, T. S. Zyubina, V. I. Shtanov, and M. V. Poygin, “X-ray photoelectron studies of clean and oxidized α -GeTe(111) surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 9, p. 094909, May 2008.
- [16] K. Kobayashi, K. Suenaga, T. Saito, H. Shinohara, and S. Iijima, “Photoreactivity Preservation of AgBr Nanowires in Confined Nanospaces,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 29, pp. 3156–3160, 2010.
- [17] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 605–607, Jun. 1993.
- [18] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *Nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, Jun. 1993.
- [19] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Physics of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [20] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [21] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Electronic structure of chiral graphene tubules,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 60, no. 18, pp. 2204–2206, May 1992.
- [22] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, “Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube,” *Nature*, vol. 393, no. 6680, pp. 49–52, May 1998.

- [23] G. Brown, S. R. Bailey, J. Sloan, C. Xu, S. Friedrichs, E. Flahaut, K. S. Coleman, J. L. Hutchison, R. E. Dunin-Borkowski, and M. L. H. Green, "Electron beam induced in situ clusterisation of 1D ZrCl_4 chains within single-walled carbon nanotubes," *Chem. Commun.*, no. 9, pp. 845–846, Jan. 2001.
- [24] E. L. Sceats, J. C. Green, and S. Reich, "Theoretical study of the molecular and electronic structure of one-dimensional crystals of potassium iodide and composites formed upon intercalation in single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, p. 125441, Mar. 2006.
- [25] J. Sloan, S. J. Grosvenor, S. Friedrichs, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "A One-Dimensional BaI_2 Chain with Five- and Six-Coordination, Formed within a Single-Walled Carbon Nanotube," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 7, pp. 1156–1159, Apr. 2002.
- [26] P. Chaturvedi, P. Verma, A. Singh, P. K. Chaudhary, D. Harsh, and P. K. Basu, "Carbon Nanotube–Purification and Sorting Protocols," *Def. Sci. J.*, vol. 58, no. 5, pp. 591–599, Sep. 2008.
- [27] M. Mahmudur Rahman, M. Kisaku, T. Kishi, T. Abat Roman, W. Agerico Diño, H. Nakanishi, and H. Kasai, "Electric and Magnetic Properties of Co-filled Carbon Nanotube," *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 74, no. 2, pp. 742–745, Feb. 2005.
- [28] M. Weissmann, G. García, M. Kiwi, R. Ramírez, and C.-C. Fu, "Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 12, p. 125435, Mar. 2006.
- [29] P. M. Ajayan and S. Iijima, "Capillarity-induced filling of carbon nanotubes," *Nature*, vol. 361, no. 6410, pp. 333–334, Jan. 1993.
- [30] M. R. Pederson and J. Q. Broughton, "Nanocapillarity in fullerene tubules," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, no. 18, pp. 2689–2692, Nov. 1992.
- [31] M. L. Cohen, "Superconductivity in fullerene systems," 2001, vol. 590, pp. 297–304.
- [32] P. Corio, A. P. Santos, P. S. Santos, M. L. A. Temperini, V. W. Brar, M. A. Pimenta, and M. S. Dresselhaus, "Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 383, no. 5–6, pp. 475–480, Jan. 2004.
- [33] A. A. Eliseev, M. V. Chernysheva, N. I. Verbitskii, E. A. Kiseleva, A. V. Lukashin, Y. D. Tretyakov, N. A. Kiselev, O. M. Zhigalina, R. M. Zakalyukin, A. L. Vasiliev, A. V. Krestinin, J. L. Hutchison, and B. Freitag, "Chemical Reactions within Single-Walled Carbon Nanotube Channels," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 21, pp. 5001–5003, Nov. 2009.
- [34] S. B. Fagan, A. G. S. Filho, J. M. Filho, P. Corio, and M. S. Dresselhaus, "Electronic properties of Ag- and CrO_3 -filled single-wall carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 406, no. 1–3, pp. 54–59, Apr. 2005.

- [35] A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath, and C. N. R. Rao, "Metal Nanowires and Intercalated Metal Layers in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles," *Chem. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 202–205, Jan. 2000.
- [36] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba, "Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods," *Appl. Phys. A*, vol. 74, no. 3, pp. 349–354, Mar. 2002.
- [37] M. Monthieux, "Filling single-wall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 40, no. 10, pp. 1809–1823, Aug. 2002.
- [38] M. Monthieux, E. Flahaut, and J.-P. Cleuziou, "Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives," *J. Mater. Res.*, vol. 21, no. 11, pp. 2774–2793, Nov. 2006.
- [39] J. Sloan, M. C. Novotny, S. R. Bailey, G. Brown, C. Xu, V. C. Williams, S. Friedrichs, E. Flahaut, R. L. Callender, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, R. E. Dunin-Borkowski, and J. L. Hutchison, "Two layer 4:4 co-ordinated KI crystals grown within single walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 329, no. 1–2, pp. 61–65, Oct. 2000.
- [40] P. M. Ajayan and T. W. Ebbesen, "Nanometre-size tubes of carbon," *Rep. Prog. Phys.*, vol. 60, no. 10, p. 1025, Oct. 1997.
- [41] F. Béguin, E. Flahaut, A. Linares-Solano, and J. Pinson, "Surface Properties, Porosity, Chemical and Electrochemical Applications," in *Understanding Carbon Nanotubes*, vol. 677, A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, and J.-P. Salvetat, Eds. Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 495–549.
- [42] N. Demoncey, O. Stéphan, N. Brun, C. Colliex, A. Loiseau, and H. Pascard, "Filling carbon nanotubes with metals by the arc-discharge method: the key role of sulfur," *Eur. Phys. J. B - Condens. Matter Complex Syst.*, vol. 4, no. 2, pp. 147–157, Jul. 1998.
- [43] A. Leonhardt, M. Ritschel, R. Kozhuharova, A. Graff, T. Mühl, R. Huhle, I. Mönch, D. Elefant, and C. M. Schneider, "Synthesis and properties of filled carbon nanotubes," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 12, no. 3–7, pp. 790–793, Mar. 2003.
- [44] A. A. Eliseev, M. V. Kharlamova, M. V. Chernysheva, A. V. Lukashin, Y. D. Tretyakov, A. S. Kumskov, and N. A. Kiselev, "Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic compounds," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 78, no. 9, p. 833, Sep. 2009.
- [45] M. Monthieux, B. W. Smith, B. Burtiaux, A. Claye, J. E. Fischer, and D. E. Luzzi, "Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation," *Carbon*, vol. 39, no. 8, pp. 1251–1272, Jul. 2001.
- [46] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, and R. Loutfy, "Yttrium carbide in nanotubes," *Nature*, vol. 362, no. 6420, pp. 503–503, Apr. 1993.

- [47] Z. X. Zhang, Z. Y. Pan, Q. Wei, Z. J. Li, L. K. Zang, and Y. X. Wang, "Mechanics of nanotubes filled with c60, c36 and c20," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 17, no. 26, pp. 4667–4674, Oct. 2003.
- [48] J. Chancolon, F. Archaimbault, A. Pineau, and S. Bonnamy, "Filling of carbon nanotubes with selenium by vapor phase process," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 82–86, Jan. 2006.
- [49] B. W. Smith and D. E. Luzzi, "Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 321, no. 1–2, pp. 169–174, Apr. 2000.
- [50] C. Pan, M. S. Chandrasekharaiah, D. Agan, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, "Determination of sublimation pressures of a fullerene (C60/C70) solid solution," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 16, pp. 6752–6755, Aug. 1992.
- [51] G.-H. Jeong, A. A. Farajian, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, T. M. Briere, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, "Encapsulation of cesium inside single-walled carbon nanotubes by plasma-ion irradiation method," *Thin Solid Films*, vol. 435, no. 1–2, pp. 307–311, Jul. 2003.
- [52] K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, "One-Dimensional Metallofullerene Crystal Generated Inside Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 25, pp. 5384–5387, Dec. 2000.
- [53] T. Okazaki, T. Shimada, K. Suenaga, Y. Ohno, T. Mizutani, J. Lee, Y. Kuk, and H. Shinohara, "Electronic properties of Gd@C82 metallofullerene peapods: (Gd@C82)n@SWNTs," *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 4, pp. 475–478, Mar. 2003.
- [54] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, and M. L. H. Green, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes," *Nature*, vol. 372, no. 6502, pp. 159–162, Nov. 1994.
- [55] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbanna, and C. N. R. Rao, "Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes," *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 29, no. 21, p. 4925, Nov. 1996.
- [56] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M. L. H. Green, and J. Sloan, "The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs)," *Chem. Commun.*, no. 3, pp. 347–348, Jan. 1998.
- [57] Y. K. Chen, A. Chu, J. Cook, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S. C. Tsang, and J. F. C. Turner, "Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 3, pp. 545–549, Jan. 1997.
- [58] J. Sloan, S. Friedrichs, R. R. Meyer, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Structural changes induced in nanocrystals of binary compounds confined within single walled carbon nanotubes: a brief review," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 330, no. 1, pp. 1–12, Mar. 2002.
- [59] C. Xu, J. Sloan, G. Brown, S. Bailey, V. C. Williams, S. Friedrichs, K. S. Coleman, E. Flahaut, J. L. Hutchison, R. E. Dunin-Borkowski, and M. L. H. Green, "1D lanthanide halide crystals

- inserted into single-walled carbon nanotubes,” *Chem. Commun.*, no. 24, pp. 2427–2428, Jan. 2000.
- [60] G. Brown, S. R. Bailey, M. Novotny, R. Carter, E. Flahaut, K. S. Coleman, J. L. Hutchison, M. L. H. Green, and J. Sloan, “High yield incorporation and washing properties of halides incorporated into single walled carbon nanotubes,” *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 4, pp. 457–462, Mar. 2003.
- [61] R. Carter, J. Sloan, A. I. Kirkland, R. R. Meyer, P. J. D. Lindan, G. Lin, M. L. H. Green, A. Vlandas, J. L. Hutchison, and J. Harding, “Correlation of Structural and Electronic Properties in a New Low-Dimensional Form of Mercury Telluride,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 21, p. 215501, May 2006.
- [62] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, “Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes,” *Science*, vol. 265, no. 5180, pp. 1850–1852, Sep. 1994.
- [63] J. Sloan, D. M. Wright, S. Bailey, G. Brown, A. P. E. York, K. S. Coleman, M. L. H. Green, J. Sloan, D. M. Wright, J. L. Hutchison, and H.-G. Woo, “Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes,” *Chem. Commun.*, no. 8, pp. 699–700, Jan. 1999.
- [64] J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, “Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes,” *Chem. Commun.*, no. 13, pp. 1319–1332, Jun. 2002.
- [65] C. Kramberger, H. Rauf, M. Knupfer, H. Shiozawa, D. Batchelor, A. Rubio, H. Kataura, and T. Pichler, “Potassium-intercalated single-wall carbon nanotube bundles: Archetypes for semiconductor/metal hybrid systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 19, p. 195442, May 2009.
- [66] H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger, M. Rmmeli, D. Batchelor, Z. Liu, K. Suenaga, H. Kataura, and S. R. P. Silva, “Screening the missing electron: nanochemistry in action,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 4, p. 046804, Jan. 2009.
- [67] J. Cao, J.-Z. Sun, J. Hong, H.-Y. Li, H.-Z. Chen, and M. Wang, “Carbon Nanotube/CdS Core–Shell Nanowires Prepared by a Simple Room-Temperature Chemical Reduction Method,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 84–87, Jan. 2004.
- [68] J. L. Hutchison, N. Grobert, R. M. Zakalyukin, A. A. Eliseev, M. V. Chernisheva, A. S. Kumskov, Y. V. Grigoriev, A. V. Krestinin, B. Freitag, and N. A. Kiselev, “The Behaviour of 1D CuI Crystal@SWNT Nanocomposite under Electron Irradiation,” in *AIP Conference Proceedings*, 2008, vol. 999, pp. 79–92.
- [69] H. P. Boehm, “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons,” *Carbon*, vol. 32, no. 5, pp. 759–769, 1994.
- [70] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K. Sawada, and H. Honda, “Chemical treatment of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 34, no. 2, pp. 279–281, 1996.

- [71] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, and M. L. H. Green, "Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: the effect of surface acid groups," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 13, pp. 1355–1356, Jan. 1995.
- [72] R. Yu, L. Chen, Q. Liu, J. Lin, K.-L. Tan, S. C. Ng, H. S. O. Chan, G.-Q. Xu, and T. S. A. Hor, "Platinum Deposition on Carbon Nanotubes via Chemical Modification," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 3, pp. 718–722, Mar. 1998.
- [73] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, "Chemistry of carbon nanotubes," *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 3, pp. 1105–1136, Mar. 2006.
- [74] K. S. Coleman, A. K. Chakraborty, S. R. Bailey, J. Sloan, and M. Alexander, "Iodination of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 5, pp. 1076–1081, Mar. 2007.
- [75] J. Chen and G. Lu, "Controlled decoration of carbon nanotubes with nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 12, p. 2891, Jun. 2006.
- [76] K. Yu, G. Ruan, Y. Ben, and J. J. Zou, "Synthesis of carbon nanotubes within Pt nanoparticles-decorated AAO template," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 1, pp. 97–100, Jan. 2007.
- [77] I. Robel, G. Girishkumar, B. A. Bunker, P. V. Kamat, and K. Vinodgopal, "Structural changes and catalytic activity of platinum nanoparticles supported on C60 and carbon nanotube films during the operation of direct methanol fuel cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 7, p. 073113, Feb. 2006.
- [78] J. Xie, N. Zhang, and V. K. Varadan, "Functionalized carbon nanotubes in platinum decoration," *Smart Mater. Struct.*, vol. 15, no. 1, p. S5, Feb. 2006.
- [79] J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, and Y. Kuang, "Platinum Catalysts Prepared with Functional Carbon Nanotube Defects and Its Improved Catalytic Performance for Methanol Oxidation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 24, pp. 11775–11779, Jun. 2006.
- [80] S. J. Kim, Y. J. Park, E. J. Ra, K. K. Kim, K. H. An, Y. H. Lee, J. Y. Choi, C. H. Park, S. K. Doo, M. H. Park, and C. W. Yang, "Defect-induced loading of Pt nanoparticles on carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 2, p. 023114, Jan. 2007.
- [81] H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger, A. Grüneis, M. Knupfer, B. Büchner, V. Zólyomi, J. Koltai, J. Kürti, D. Batchelor, and H. Kataura, "Fine tuning the charge transfer in carbon nanotubes via the interconversion of encapsulated molecules," *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 15, p. 153402, Apr. 2008.
- [82] R. R. Meyer, J. Sloan, R. E. Dunin-Borkowski, A. I. Kirkland, M. C. Novotny, S. R. Bailey, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Discrete Atom Imaging of One-Dimensional Crystals Formed Within Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 289, no. 5483, pp. 1324–1326, Aug. 2000.

- [83] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, "Encapsulated C60 in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 396, no. 6709, pp. 323–324, Nov. 1998.
- [84] N. A. Kiselev, R. M. Zakalyukin, O. M. Zhigalina, N. Grobert, A. S. Kumskov, Y. V. Grigoriev, M. V. Chernysheva, A. A. Eliseev, A. V. Krestinin, Y. D. Tretyakov, B. Freitag, and J. L. Hutchison, "The structure of 1D CuI crystals inside SWNTs," *J. Microsc.*, vol. 232, no. 2, pp. 335–342, Nov. 2008.
- [85] T. W. Ebbesen, "Wetting, filling and decorating carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 6–8, pp. 951–955, Jun. 1996.
- [86] A. I. Kirkland, R. R. Meyer, J. Sloan, and J. L. Hutchison, "Structure determination of atomically controlled crystal architectures grown within single wall carbon nanotubes," *Microsc. Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can.*, vol. 11, no. 5, pp. 401–409, Oct. 2005.
- [87] J. Mittal, M. Monthieux, H. Allouche, and O. Stephan, "Room temperature filling of single-wall carbon nanotubes with chromium oxide in open air," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 339, no. 5–6, pp. 311–318, May 2001.
- [88] S. Friedrichs, R. R. Meyer, J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, "Complete characterization of an (Sb₂O₃)_n/SWNT inclusion composite," *Phys. Solid State*, vol. 44, no. 3, pp. 463–466, Mar. 2002.
- [89] S. Chen, K. Kobayashi, Y. Miyata, N. Imazu, T. Saito, R. Kitaura, and H. Shinohara, "Morphology and Melting Behavior of Ionic Liquids inside Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 41, pp. 14850–14856, Oct. 2009.
- [90] X. Fan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, K. A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook, "Atomic Arrangement of Iodine Atoms inside Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 20, pp. 4621–4624, May 2000.
- [91] Y. Liu and Q. Wang, "Transport behavior of water confined in carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 8, p. 085420, Aug. 2005.
- [92] A. A. Eliseev, L. V. Yashina, M. M. Brzhezinskaya, M. V. Chernysheva, M. V. Kharlamova, N. I. Verbitsky, A. V. Lukashin, N. A. Kiselev, A. S. Kumskov, R. M. Zakalyuhin, J. L. Hutchison, B. Freitag, and A. S. Vinogradov, "Structure and electronic properties of AgX (X = Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 48, no. 10, pp. 2708–2721, Aug. 2010.
- [93] N. A. Kiselev, A. A. Eliseev, V. V. Kursheva, N. I. Verbitskii, and A. S. Vyacheslavov, "Diode based on single-shift carbon nanotube and method of making said diode.," 2011.
- [94] J. S. Bendall, A. Ilie, M. E. Welland, J. Sloan, and M. L. H. Green, "Thermal Stability and Reactivity of Metal Halide Filled Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 13, pp. 6569–6573, Apr. 2006.

- [95] P. M. F. J. Costa, J. Sloan, T. Rutherford, and M. L. H. Green, "Encapsulation of RexOy Clusters within Single-Walled Carbon Nanotubes and Their in tubulo Reduction and Sintering to Re Metal," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 26, pp. 6579–6582, Dec. 2005.
- [96] P. A. Khomyakov, G. Giovannetti, P. C. Rusu, G. Brocks, J. van den Brink, and P. J. Kelly, "First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals," *Phys. Rev. B*, vol. 79, no. 19, p. 195425, May 2009.
- [97] M. V. Chernysheva, E. A. Kiseleva, N. I. Verbitskii, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, Y. D. Tretyakov, S. V. Saviolov, N. A. Kiselev, O. M. Zhigalina, A. S. Kumskov, A. V. Krestinin, and J. L. Hutchison, "The electronic properties of SWNTs intercalated by electron acceptors," *Phys. E-Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 40, no. 7, pp. 2283–2288, May 2008.
- [98] K. De Blauwe, C. Kramberger, W. Plank, H. Kataura, and T. Pichler, "Raman response of FeCl₃ intercalated single-wall carbon nanotubes at high doping," *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, no. 11–12, pp. 2732–2736, Dec. 2009.
- [99] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, and H. Kataura, "Electronic properties of FeCl₃-intercalated single-wall carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 20, p. 205405, Nov. 2004.
- [100] M. V. Kharlamova, M. M. Brzhezinskay, A. S. Vinogradov, I. P. Suzdalev, Y. V. Maksimov, V. K. Imshennik, S. V. Novichikhin, A. V. Krestinin, L. V. Yashina, A. V. Lukashin, Y. D. Tretyakov, and A. A. Eliseev, "The formation and properties of one-dimensional FeHal₂ (Hal = Cl, Br, I) nanocrystals in channels of single-walled carbon nanotubes," *Nanotechnologies Russ.*, vol. 4, no. 9–10, pp. 634–646, Oct. 2009.
- [101] M. V. Kharlamova, A. A. Eliseev, L. V. Yashina, D. I. Petukhov, C.-P. Liu, C.-Y. Wang, D. A. Semenenko, and A. I. Belogorokhov, "Study of the electronic structure of single-walled carbon nanotubes filled with cobalt bromide," *JETP Lett.*, vol. 91, no. 4, pp. 196–200, Feb. 2010.
- [102] C. Kramberger, H. Rauf, M. Knupfer, H. Shiozawa, D. Batchelor, H. Kataura, and T. Pichler, "Electronic and optical properties of alkali metal doped carbon nanotubes," *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, no. 11–12, pp. 2693–2698, Dec. 2009.
- [103] H. Shiozawa, C. Kramberger, M. Rmmeli, D. Batchelor, H. Kataura, T. Pichler, and S. R. P. Silva, "Electronic properties of single-walled carbon nanotubes encapsulating a cerium organometallic compound," *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, no. 11–12, pp. 2626–2630, Dec. 2009.
- [104] P. Ayala, R. Kitaura, R. Nakanishi, H. Shiozawa, D. Ogawa, P. Hoffmann, H. Shinohara, and T. Pichler, "Templating rare-earth hybridization via ultrahigh vacuum annealing of ErCl₃ nanowires inside carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 8, p. 085407, Feb. 2011.
- [105] T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara, and K. Tohji, "P-N junction with donor and acceptor encapsulated single-walled carbon nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 8, p. 083109, Aug. 2009.

- [106] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, and J. Fink, “Electronic properties of barium-intercalated single-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 24, p. 245435, Dec. 2004.
- [107] E. Borowiak-Palen, M. H. Ruemmeli, T. Gemming, T. Pichler, R. J. Kalenczuk, and S. R. P. Silva, “Silver filled single-wall carbon nanotubes—synthesis, structural and electronic properties,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 9, p. 2415, May 2006.
- [108] M. Zhao, Y. Xia, J. P. Lewis, and R. Zhang, “First-principles calculations for nitrogen-containing single-walled carbon nanotubes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 4, pp. 2398–2402, Aug. 2003.
- [109] Z. Zhou, J. Zhao, Z. Chen, X. Gao, J. P. Lu, P. von Ragué Schleyer, and C.-K. Yang, “True nanocable assemblies with insulating BN nanotube sheaths and conducting Cu nanowire cores,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 6, pp. 2529–2532, Feb. 2006.
- [110] G. Lota, E. Frackowiak, J. Mittal, and M. Monthieux, “High performance supercapacitor from chromium oxide-nanotubes based electrodes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 434, no. 1–3, pp. 73–77, Jan. 2007.
- [111] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. London: Imperial College Press, 1999.
- [112] A. Grüneis, C. Attacalite, L. Wirtz, H. Shiozawa, R. Saito, T. Pichler, and A. Rubio, “Tight-binding description of the quasiparticle dispersion of graphite and few-layer graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 20, p. 205425, Nov. 2008.
- [113] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, “Tight-binding description of graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 3, p. 035412, Jul. 2002.
- [114] P. R. Wallace, “The Band Theory of Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, no. 9, pp. 622–634, 1947.
- [115] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff, “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils,” *Science*, vol. 324, no. 5932, pp. 1312–1314, Jun. 2009.
- [116] A. Grüneis, K. Kummer, and D. V. Vyalikh, “Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study,” *New J. Phys.*, vol. 11, no. 7, p. 073050, Jul. 2009.
- [117] Y. Gamo, A. Nagashima, M. Wakabayashi, M. Terai, and C. Oshima, “Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111),” *Surf. Sci.*, vol. 374, no. 1–3, pp. 61–64, Mar. 1997.
- [118] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M. F. Crommie, “Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene,” *Nat. Phys.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, Oct. 2009.
- [119] A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, “Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 23, pp. 17487–17495, Dec. 1994.

- [120] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, and O. Rader, “Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 15, p. 157601, Oct. 2008.
- [121] J. Kang, D. Shin, S. Bae, and B. H. Hong, “Graphene transfer: key for applications,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 18, pp. 5527–5537, Aug. 2012.
- [122] A. Nagashima, N. Tejima, and C. Oshima, “Electronic states of the pristine and alkali-metal-intercalated monolayer graphite/Ni(111) systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 23, pp. 17487–17495, Dec. 1994.
- [123] E. Voloshina and Y. Dedkov, “Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 39, pp. 13502–13514, Sep. 2012.
- [124] A. M. Shikin, D. Farías, and K. H. Rieder, “Phonon stiffening induced by copper intercalation in monolayer graphite on Ni(111),” *Europhys. Lett. EPL*, vol. 44, no. 1, pp. 44–49, Oct. 1998.
- [125] E. N. Voloshina, A. Generalov, M. Weser, S. Böttcher, K. Horn, and Y. S. Dedkov, “Structural and electronic properties of the graphene/Al/Ni(111) intercalation system,” *New J. Phys.*, vol. 13, no. 11, p. 113028, 2011.
- [126] Y. S. Park, J. H. Park, H. N. Hwang, T. S. Laishram, K. S. Kim, M. H. Kang, and C. C. Hwang, “Quasi-Free-Standing Graphene Monolayer on a Ni Crystal through Spontaneous Na Intercalation,” *Phys. Rev. X*, vol. 4, no. 3, p. 031016, Jul. 2014.
- [127] O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachov, L. V. Yashina, A. V. Generalov, K. Borygina, N. I. Verbitskiy, A. Grüneis, and D. V. Vyalikh, “Controlled assembly of graphene-capped nickel, cobalt and iron silicides,” *Sci. Rep.*, vol. 3, Jul. 2013.
- [128] K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti, S. Forti, and U. Starke, “Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation,” *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 12, p. 125423, Sep. 2011.
- [129] G. Li, H. Zhou, L. Pan, Y. Zhang, L. Huang, W. Xu, S. Du, M. Ouyang, A. C. Ferrari, and H.-J. Gao, “Role of Cooperative Interactions in the Intercalation of Heteroatoms between Graphene and a Metal Substrate,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 22, pp. 7099–7103, Jun. 2015.
- [130] E. Grånäs, J. Knudsen, U. A. Schröder, T. Gerber, C. Busse, M. A. Arman, K. Schulte, J. N. Andersen, and T. Michely, “Oxygen Intercalation under Graphene on Ir(111): Energetics, Kinetics, and the Role of Graphene Edges,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 11, pp. 9951–9963, Nov. 2012.
- [131] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke, “Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, no. 24, p. 246804, Dec. 2009.

- [132] G. Lippert, J. Dąbrowski, T. Schroeder, M. A. Schubert, Y. Yamamoto, F. Herziger, J. Maultzsch, J. Baringhaus, C. Tegenkamp, M. C. Asensio, J. Avila, and G. Lupina, “Graphene grown on Ge(0 0 1) from atomic source,” *Carbon*, vol. 75, pp. 104–112, Aug. 2014.
- [133] G. Wang, M. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, D. Jiang, Q. Guo, S. Liu, X. Xie, P. K. Chu, Z. Di, and X. Wang, “Direct growth of graphene film on germanium substrate,” *Sci. Rep.*, vol. 3, p. 2465, 2013.
- [134] J.-H. Lee, E. K. Lee, W.-J. Joo, Y. Jang, B.-S. Kim, J. Y. Lim, S.-H. Choi, S. J. Ahn, J. R. Ahn, M.-H. Park, C.-W. Yang, B. L. Choi, S.-W. Hwang, and D. Whang, “Wafer-Scale Growth of Single-Crystal Monolayer Graphene on Reusable Hydrogen-Terminated Germanium,” *Science*, vol. 344, no. 6181, pp. 286–289, Apr. 2014.
- [135] F. Cavallo, R. Rojas Delgado, M. M. Kelly, J. R. Sánchez Pérez, D. P. Schroeder, H. G. Xing, M. A. Eriksson, and M. G. Lagally, “Exceptional Charge Transport Properties of Graphene on Germanium,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 10, pp. 10237–10245, Oct. 2014.
- [136] C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, and J. Hone, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, Oct. 2010.
- [137] D. Haberer, L. Petaccia, A. V. Fedorov, C. S. Praveen, S. Fabris, S. Piccinin, O. Vilkov, D. V. Vyalikh, A. Preobrajenski, N. I. Verbitskiy, H. Shiozawa, J. Fink, M. Knupfer, B. Büchner, and A. Grüneis, “Anisotropic Eliashberg function and electron-phonon coupling in doped graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 8, p. 081401, Aug. 2013.
- [138] A. V. Generalov, K. A. Simonov, N. A. Vinogradov, E. M. Zagrebina, N. Mårtensson, A. B. Preobrajenski, and A. S. Vinogradov, “Evolution of CuI/Graphene/Ni(111) System during Vacuum Annealing,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 22, pp. 12434–12444, Jun. 2015.
- [139] N. A. Vinogradov, K. A. Simonov, A. A. Zakharov, J. W. Wells, A. V. Generalov, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson, and A. B. Preobrajenski, “Hole doping of graphene supported on Ir(111) by AlBr₃,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 6, p. 061601, Feb. 2013.
- [140] D. Usachov, O. Vilkov, A. Grüneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, and D. V. Vyalikh, “Nitrogen-Doped Graphene: Efficient Growth, Structure, and Electronic Properties,” *Nano Lett*, vol. 11, no. 12, pp. 5401–5407, 2011.
- [141] J. Gebhardt, R. J. Koch, W. Zhao, O. Höfert, K. Gotterbarm, S. Mammadov, C. Papp, A. Görling, H.-P. Steinrück, and T. Seyller, “Growth and electronic structure of boron-doped graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 15, p. 155437, Apr. 2013.
- [142] G. Kresse and J. Hafner, “\textit{Ab initio} molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993.

- [143] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 15–50, Jul. 1996.
- [144] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for \textit{ab initio} total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996.
- [145] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996.
- [146] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976.
- [147] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, “Optical properties of single-wall carbon nanotubes,” *Synth. Met.*, vol. 103, no. 1, pp. 2555–2558, 1999.
- [148] P. Ayala, Y. Miyata, K. De Blauwe, H. Shiozawa, Y. Feng, K. Yanagi, C. Kramberger, S. R. P. Silva, R. Follath, H. Kataura, and T. Pichler, “Disentanglement of the electronic properties of metallicity-selected single-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 20, p. 205427, Nov. 2009.
- [149] M. V. Chernysheva, A. A. Eliseev, A. V. Lukashin, Y. D. Tretyakov, S. V. Saviolov, N. A. Kiselev, O. M. Zhigalina, A. S. Kumskov, A. V. Krestinin, and J. L. Hutchison, “Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique,” *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 37, no. 1–2, pp. 62–65, Mar. 2007.
- [150] A. V. Generalov, M. M. Brzhezinskaya, R. Püttner, A. S. Vinogradov, M. V. Chernysheva, A. A. Eliseev, N. A. Kiselev, A. V. Lukashin, and Y. D. Tretyakov, “Electronic Structure of CuI@SWCNT Nanocomposite Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures*, vol. 18, no. 4–6, pp. 574–578, 2010.
- [151] A. V. Generalov, M. M. Brzhezinskaya, A. S. Vinogradov, R. Püttner, M. V. Chernysheva, A. V. Lukashin, and A. A. Eliseev, “X-ray absorption investigation of the electronic structure of the CuI@SWCNT nanocomposite,” *Phys. Solid State*, vol. 53, no. 3, pp. 643–653, Mar. 2011.
- [152] M. Grioni, J. B. Goedkoop, R. Schoorl, F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, F. Schäfers, E. E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteva, and R. C. Karnatak, “Studies of copper valence states with Cu $L_{2,3}$ x-ray-absorption spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 3, pp. 1541–1545, Jan. 1989.
- [153] A. S. Vinogradov, S. I. Fedoseenko, S. A. Krasnikov, A. B. Preobrajenski, V. N. Sivkov, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, V. K. Adamchuk, C. Laubschat, and G. Kaindl, “Low-lying unoccupied electronic states in $3d$ transition-metal fluorides probed by NEXAFS at the

- F threshold,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 4, p. 045127, Jan. 2005.
- [154] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, and M. S. Dresselhaus, “Development of the Tangential Mode in the Raman Spectra of SWCNT Bundles during Electrochemical Charging,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 4, pp. 1257–1264, Apr. 2008.
- [155] K. Sasaki, H. Farhat, R. Saito, and M. S. Dresselhaus, “Kohn anomaly in Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes,” *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 42, no. 8, pp. 2005–2015, Jun. 2010.
- [156] L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, and J.-L. Sauvajol, “Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 316, no. 3–4, pp. 186–190, Jan. 2000.
- [157] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. Ferrari, and F. Mauri, “Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 3, p. 035427, Jan. 2007.
- [158] W. A. Deheer, W. S. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forro, and D. Ugarte, “Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties,” *Science*, vol. 268, no. 5212, pp. 845–847, May 1995.
- [159] S. L. Hulbert, B. A. Bunker, F. C. Brown, and P. Pianetta, “Copper $L_{2,3}$ near-edge structure in $\mathrm{Cu}_2\mathrm{O}$,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 4, pp. 2120–2126, Aug. 1984.
- [160] M. A. van Veenendaal and G. A. Sawatzky, “Intersite interactions in Cu L-edge XPS, XAS, and XES of doped and undoped Cu compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 5, pp. 3473–3482, Feb. 1994.

8. 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. Виноградова** 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**, **Dr N.A. Vinogradov** и д.ф.-м.н. **М.М. Бржезинскую** 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**, **А.В. Чувилину**, **А.Л. Васильеву**, **Dr. Jeremy Sloan**, **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.