



М.В. Харламова

**Нанокompозиты на основе
заполненных углеродных
нанотрубок: синтез
и физико-химические
свойства**

М.В. Харламова

**Нанокompозиты на основе
заполненных углеродных
нанотрубок: синтез
и физико-химические
свойства**

Тула
Издательство ТулГУ
2018

УДК 661.666-022.532
ББК 30.377
Х21

Рецензенты:

д-р техн. наук Иван Иванович Бобринецкий (Национальный исследовательский университет “Московский институт электронной техники”);
Кристиан Крамбергер (Dr. Christian Kramberger, Vienna University of Technology, Vienna, Austria).

Харламова М.В. Наноккомпозиты на основе заполненных углеродных нанотрубок: синтез и физико-химические свойства: монография. Тула: Изд-во ТулГУ, 2018. 260 с., с цв. ил.

ISBN 978-5-7679-4019-6

Представлены результаты экспериментального исследования физико-химических свойств наноккомпозитов на основе заполненных одностенных (ОСНТ) и двустенных (ДСНТ) углеродных нанотрубок. Приведены методики синтеза и исследования наноккомпозитов на основе заполненных углеродных нанотрубок. Рассмотрены электронные свойства ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, халькогенидами металлов, металлами и металлоорганическими соединениями, а также электронные свойства наноккомпозитов на основе ДСНТ и кинетика роста ДСНТ из ОСНТ, заполненных металлоорганическими соединениями.

Книга рассчитана на научных сотрудников – специалистов в области нанотехнологий, а также может быть полезна и интересна широкой аудитории читателей: студентам, аспирантам, всем, кто интересуется современным состоянием и перспективами развития химии и физики.

УДК 661.666-022.532
ББК 30.377

ISBN 978-5-7679-4019-6

© Харламова М.В., 2018
© Издательство ТулГУ, 2018

Содержание

Перечень используемых сокращений.....	6
Введение.....	8
Глава 1 Синтез и методы исследования заполненных одностенных и двустенных углеродных нанотрубок	13
1.1 Синтез наноструктур X@ОСНТ	13
1.1.1 Заполнение каналов ОСНТ галогенидами и халькогенидами металлов	14
1.1.2 Заполнение каналов ОСНТ металлами.....	21
1.1.3 Заполнение каналов ОСНТ металлоорганическими соединениями.....	22
1.1.4 Синтез ДСНТ	23
1.2 Исследование свойств синтезированных образцов с использованием физико-химических методов	25
1.2.1 Метод капиллярной конденсации азота при 77 К	25
1.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения	26
1.2.3 Рентгеноспектральный микроанализ.....	27
1.2.4 Спектроскопия оптического поглощения	27
1.2.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния	27
1.2.6 Рентгеновская спектроскопия поглощения.....	28
1.2.7 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ..	29
1.2.8 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия	31
Глава 2 Наноккомпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок	32
2.1 ОСНТ, заполненные галогенидами металлов	32
2.1.1 Сопоставление пористости незаполненных и заполненных нанотрубок	32
2.1.2 Изучение степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных галогенидов металлов.....	34
2.1.3 Анализ химического состава внедренных соединений	39

2.1.4	Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ	39
2.2	ОСНТ, заполненные халькогенидами металлов	72
2.2.1	Исследование пористости нанокompозитов	72
2.2.2	Анализ степени заполнения каналов нанотрубок и степени кристаллизации внедренных веществ	72
2.2.3	Изучение химического состава образцов	76
2.2.4	Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ	76
2.3	ОСНТ, заполненные металлами	93
2.3.1	Исследование степени заполнения каналов ОСНТ	93
2.3.2	Изучение химического состава нанокompозитов	94
2.3.3	Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ	95
2.4	Обобщение результатов	103
Глава 3	Нанокompозиты на основе двустенных углеродных нанотрубок	115
3.1	Подтверждение образования ДСНТ и установление их распределения по диаметрам	115
3.2	Установление температуры формирования внутренних нанотрубок	121
3.3	Зависимость температуры формирования внутренних нанотрубок от их диаметра и типа металла	129
3.4	Исследование химической модификации металлоцена, происходящей при термической обработке	133
3.5	Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ и ДСНТ	143
3.6	Исследование кинетики роста внутренних нанотрубок	158
3.6.1	<i>In situ</i> спектроскопия комбинационного рассеяния при длинах волн лазера 633 и 568 нм	158
3.6.2	Модель роста и вычисление скоростей роста внутренних нанотрубок	178

3.6.3	Зависимость скоростей роста внутренних нанотрубок от их диаметра и температуры отжига	186
3.6.4	Вычисление энергии активации роста внутренних нанотрубок	190
3.6.5	Зависимость энергии активации роста внутренних нанотрубок от их диаметра и хиральности ...	192
3.6.6	Обсуждение процесса роста внутренних нанотрубок	195
3.6.7	Сравнение скоростей и энергий активации роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ	206
3.7	Обобщение результатов	213
Выводы		224
Список литературы		229
Об авторе		259

Перечень используемых сокращений

ОСНТ	одностенная углеродная нанотрубка
ДСНТ	двустенная углеродная нанотрубка
МСНТ	многостенная углеродная нанотрубка
X@ОСНТ	одностенная углеродная нанотрубка, внутренние каналы которой заполнены веществом X
КР	спектроскопия комбинационного рассеяния
ОП	спектроскопия оптического поглощения
ПЗ	плотность переноса зарядовой плотности нанотрубки на единицу ее длины
ПЭМ(ВР)	просвечивающая электронная микроскопия (высокого разрешения)
РСП	рентгеновская спектроскопия поглощения
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
УФЭС	ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия
ХОГФ	метод химического осаждения из газовой фазы
BET	метод Брунауэра-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller)
<i>BE</i>	положение максимума пика в РФЭС спектре
VJH	метод Баррета-Джойнера-Халенды (Barrett-Joyner-Halenda)
RBM	радиальная дышащая мода (в области частот $< 200 \text{ см}^{-1}$) в спектре комбинационного рассеяния ОСНТ
C_c	концентрация углерода в насыщенном твердом растворе углерода в металле
d_t	диаметр нанотрубки
E_a	энергия активации
E_{ex}	энергия лазера
E_{ii}^S	энергии разрешенных оптических переходов между сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых ОСНТ

E_{ii}^M	энергии разрешенных оптических переходов между сингулярностями Ван Хова металлических ОСНТ
G	ширина на полувывсоте гауссовой составляющей С 1s РФЭС спектра ОСНТ
k_B	константа Больцмана
k_d	коэффициент, пропорциональный коэффициенту диффузии углерода в объемном металле
L	ширина на полувывсоте лоренцевой составляющей С 1s РФЭС спектра ОСНТ
(n,m)	индексы хиральности ОСНТ
T	температура
v	скорость роста нанотрубок, осуществляемого путем объемной диффузии углерода через металлическую частицу
α	скорость роста внутренней нанотрубки на карбидизированной каталитической наночастице
β	скорость роста внутренней нанотрубки на металлической каталитической наночастице
γ	скорость роста нанотрубки при синтезе методом ХОГФ
E_α	энергия активации роста нанотрубки на карбидизированной каталитической наночастице
E_β	энергия активации роста нанотрубки на металлической каталитической наночастице

Введение

Открытые 25 лет назад одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) [1, 2] привлекают внимание исследователей по всему миру. Свойства этой аллотропной модификации углерода являются предметом исследования многих научных групп. Исследования нанотрубок обусловлены как интересами фундаментальной науки, поскольку ОСНТ обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами, которые полностью определяются их атомной структурой [3], так и возможностью практического применения нанотрубок. Обладающие малым диаметром (менее 2 нм) и выдающимися физическими характеристиками (высокими значениями электрической проводимости, плотности тока) ОСНТ рассматриваются в качестве перспективных элементов наноэлектронных устройств (логических элементов, устройств памяти и передачи данных, эмиттеров) [4, 5].

Для практического применения наноматериалов на основе нанотрубок важными являются их физические свойства, в частности, электрические, транспортные, оптические, которые определяются электронной структурой ОСНТ. Однако ввиду зависимости электронной структуры нанотрубок от их атомной структуры применение нанотрубок ограничено. В связи с этим актуальным является изучение механизма роста нанотрубок для синтеза ОСНТ с заданными свойствами и поиск методов модификации электронной структуры ОСНТ.

В литературе присутствуют работы, посвященные исследованию кинетики роста ОСНТ при синтезе методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) [6-12]. Однако короткое время синтеза ОСНТ, обусловленное быстрой пассивацией каталитических наночастиц, затрудняло изучение механизма роста нанотрубок и получение количественных данных о кинетике роста ОСНТ. Большинство работ были посвящены изучению кинетики роста массивов ОСНТ и, таким образом, не позволяли получать информацию о скоростях и энергиях активации роста индивидуальных нанотрубок. В работах [8, 10] были измерены скорости роста ОСНТ с индивидуальными хиральностями. Однако в этих работах не было проведено систематическое исследование влияния параметров синтеза на кинетику роста ОСНТ.

Для систематического исследования кинетики роста ОСНТ и изучения их механизма роста необходимо проведение эксперимента в стабильной системе, где рост нанотрубок продолжается с достаточно низкой скоростью в течение длительного времени. Мониторинг кинетики роста нанотрубок должен проводиться *in situ* с использованием точного метода, пригодного для длительных экспериментов. Используемая система для синтеза нанотрубок должна позволять осуществление точного контроля температуры синтеза, диаметра нанотрубок и химического состава катализатора и источника углерода.

ОСНТ, заполненные молекулами металлоценов, являются системой, обладающей всеми перечисленными выше характеристиками. В литературе было показано, что отжиг ОСНТ, заполненных молекулами металлоценов, приводит к росту внутренних нанотрубок в канале ОСНТ с образованием нанокомпозитов на основе заполненных двустенных углеродных нанотрубок (ДСНТ), и рост внутренних трубок может продолжаться в течение многих часов [13, 14]. Заполненные ОСНТ являются одновременно источником катализатора, источником углерода и контейнером, обеспечивающим защищенное пространство для роста внутренних нанотрубок [13]. При термическом воздействии происходит разложение металлоцена. В результате образует-

ся продукт разложения, являющийся источником катализатора и углерода для роста внутренних нанотрубок, с известным химическим составом. Было показано, что в нанокompозитах на основе заполненных ДСНТ можно прецизионно контролировать перенос заряда и уровень легирования [14, 15]. Диаметр внутренних трубок задается диаметром внешних ОСНТ и, таким образом, его можно контролировать путем выбора исходного образца ОСНТ.

Помимо изучения механизма роста нанотрубок для синтеза ОСНТ с заданными свойствами актуальным является поиск методов модификации электронной структуры ОСНТ. В настоящее время существует несколько подходов, позволяющих изменять электронную структуру ОСНТ. К ним относятся: модификация внешней поверхности нанотрубок, замещение атомов углерода стенок нанотрубок, интеркаляция пучков нанотрубок, электрохимическое легирование и заполнение каналов ОСНТ [16-18]. Среди этих методов заполнение каналов нанотрубок является наиболее перспективным способом модификации их электронной структуры. Это обусловлено тремя основными причинами.

Во-первых, широк спектр веществ, которые можно внедрить в каналы ОСНТ, что обеспечивает возможность акцепторного и донорного легирования ОСНТ и контроля уровня легирования путем заполнения нанотрубок простыми веществами и соединениями с определенными химическими и физическими свойствами. В литературе было показано, что каналы нанотрубок могут быть заполнены металлами [19-25], галогенидами металлов [26-33], халькогенидами металлов [34, 35], различными молекулами [13, 14, 36-40] и другими веществами [41-43].

Во-вторых, для внедрения в каналы ОСНТ веществ различной химической природы могут применяться разные методы заполнения: из жидкой фазы (раствора, расплава), газовой фазы, с использованием плазмы или путем проведения химических реакций [17, 18, 44-47]. Это значительно расширяет список веществ, которые могут быть введены в каналы нанотрубок. Одновременно большинство методов заполнения каналов углерод-

ных нанотрубок обычно просты в реализации.

В-третьих, в результате процесса внедрения веществ может быть достигнута высокая степень заполнения каналов ОСНТ в синтезируемых наноструктурах, традиционно обозначаемых $X@ОСНТ$, что приведет к значительному изменению электронной структуры нанотрубок.

В то же время с момента проведения в 1998 году первых удачных экспериментов по заполнению каналов ОСНТ молекулами фуллерена C_{60} [39] и $RuCl_3$ [24] исследователи уделяли особое внимание изучению атомной структуры полученных нанокompозитов [27, 29, 30, 32], а также поведения внедренных молекул внутри каналов ОСНТ (диффузии, коалесценции и димеризации) [44-47], тогда как электронная структура заполненных нанотрубок оказалась изучена в меньшей степени. Однако именно особенности электронной структуры нанокompозитов на основе ОСНТ являются определяющими для их практического применения.

В связи с этим автором данной монографии были проведены экспериментальные исследования электронных свойств заполненных ОСНТ и ДСНТ, а также кинетики роста ДСНТ. В данной монографии проводится анализ, систематизация и обобщение полученных данных.

Монография имеет следующую структуру. В главе 1 проведено описание методик синтеза и исследования нанокompозитов на основе заполненных ОСНТ и ДСНТ. В главе 2 рассматриваются результаты экспериментального исследования электронных свойств нанокompозитов на основе ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, халькогенидами металлов и металлами. В главе 3 обсуждаются результаты исследования электронных свойств нанокompозитов на основе ДСНТ и кинетики роста ДСНТ из ОСНТ, заполненных металлоорганическими соединениями.

Автор выражает большую благодарность за детальный анализ рукописи книги и ценные рекомендации рецензентам: д.т.н. И.И. Бобринецкому (Национальный исследовательский уни-

верситет “Московский институт электронной техники”) и К. Крамбергеру (Dr. C. Kramberger, Vienna University of Technology, Vienna, Austria).

Автор благодарит чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. А.В. Лукашина (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова), д.х.н. Л.В. Яшину (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и Т. Пихлера (Prof. Dr. T. Pichler) (University of Vienna, Австрия) за поддержку, внимание и возможность участия в научных исследованиях.

Автор признателен Т. Пихлеру, Х. Шиозаве (Dr. H. Shiozawa) и К. Крамбергеру за обсуждение результатов работы.

Благодарность за помощь и исследование образцов методом капиллярной конденсации азота автор выражает к.х.н. А.С. Вячеславову (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова), методом ПЭМВР – чл.-корр. РАН, д.б.н. Н.А. Киселеву (Институт Кристаллографии РАН), Дж. Ниу (Dr. J. Niu) (Drexel University, США), к.х.н. А.В. Егорову, к.х.н. С.В. Савилу (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и к.х.н. Д.И. Петухову (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова), методом рентгеноспектрального микроанализа – М. Куртоглу (Dr. M. Kurtoglu) (Drexel University, США) и к.х.н. К.С. Напольскому (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), методом спектроскопии комбинационного рассеяния – к.х.н. В.Н. Мочалину (Drexel University, США) и К. Крамбергеру, методами РФЭС, УФЭС и РСП – д.ф.-м.н. М.М. Бржезинской (BESSY II, Германия), к.х.н. А.А. Елисееву (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова), к.х.н. В.С. Неудачиной (ОАО “Гиредмет”), д.х.н. Л.В. Яшиной (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и М. Сауер (M. Sauer) (University of Vienna, Австрия).

Автор благодарит д.х.н. А.В. Крестинина (Институт проблем химической физики РАН), д.х.н. Ю.Г. Гогоци (Drexel University, США), Т. Сайто (Prof. Dr. T. Saito) (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Япония) за предоставление углеродных нанотрубок.

Глава 1 Синтез и методы исследования заполненных одностенных и двустенных углеродных нанотрубок

1.1 Синтез наноструктур X@ОСНТ

Как было отмечено во введении, заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок может быть осуществлено с использованием различных методов в зависимости от химической природы внедряемого соединения. В данной работе заполнение каналов ОСНТ было проведено с использованием методов из жидкой фазы (раствора и расплава) и газовой фазы.

Для внедрения в каналы ОСНТ галогенидов и халькогенидов металлов был использован метод из расплава, поскольку, как было показано ранее, этот метод является наиболее перспективным для достижения максимальных степеней заполнения каналов ОСНТ. Одновременно, галогениды и халькогениды обладают температурами плавления, достаточно низкими для проведения синтеза без термической деструкции нанотрубок.

Поскольку металлы обладают высокими температурами плавления, их внедрение в каналы ОСНТ не может быть осуществлено с использованием метода из расплава. В связи с этим заполнение каналов нанотрубок металлами было проведено путем двухстадийного синтеза, первым этапом которого являлось заполнение нанотрубок раствором нитрата металла, а вторым – термическая обработка полученного нанокompозита с целью разложения соли в канале ОСНТ с образованием металла.

Заполнение каналов ОСНТ металлоорганическими соединениями было проведено методом из газовой фазы, поскольку эти соединения разлагаются при температурах, меньших температуры плавления или в процессе плавления. В то же время металлоцены испаряются в вакууме при достаточно низких температурах (менее 50°C), что позволяет внедрять эти соединения в каналы ОСНТ без значительной химической модификации.

1.1.1 Заполнение каналов ОСНТ галогенидами и халькогенидами металлов

Для заполнения были использованы нанотрубки со средним диаметром 1,4 нм, предоставленные А.В. Крестининым (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка). ОСНТ были синтезированы электродуговым методом с использованием смеси Y/Ni (в атомном соотношении 1:4) в качестве катализатора [48, 49].

На первом этапе синтеза было проведено открытие концов ОСНТ с помощью термической обработки при 500°C на воздухе в течение 30 минут. Далее навеску открытых ОСНТ (0,025 г) смешивали с навеской соответствующей соли, взятой в определенном молярном соотношении. Для синтеза нанокомпозитов были использованы следующие безводные галогениды: MnCl₂, MnBr₂, FeCl₂, FeBr₂, FeI₂, CoCl₂, CoBr₂, CoI₂, NiCl₂, NiBr₂, ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂, CdCl₂, CdBr₂, CdI₂, PrCl₃, TbCl₃, TmCl₃ (все реактивы Aldrich, 99,999%), а также халькогениды: GaSe, GaTe, SnS, SnSe, SnTe, Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ (все реактивы х. ч.). Ввиду гигроскопичности галогенидов и возможности окисления халькогенидов металлов эту стадию эксперимента проводили в атмосфере аргона в сухом боксе. Полученную смесь вакуумировали при 10⁻⁴ мбар в течение 3 часов и отпаивали в кварцевую ампулу. Далее образец в ампуле нагревали до температуры, на 100°C превышающей точку плавления соответствующего соединения, и выдерживали при этой температуре в течение определенного времени. Затем проводили медленное охлаждение системы до комнатной температуры последовательно в несколько этапов с различными

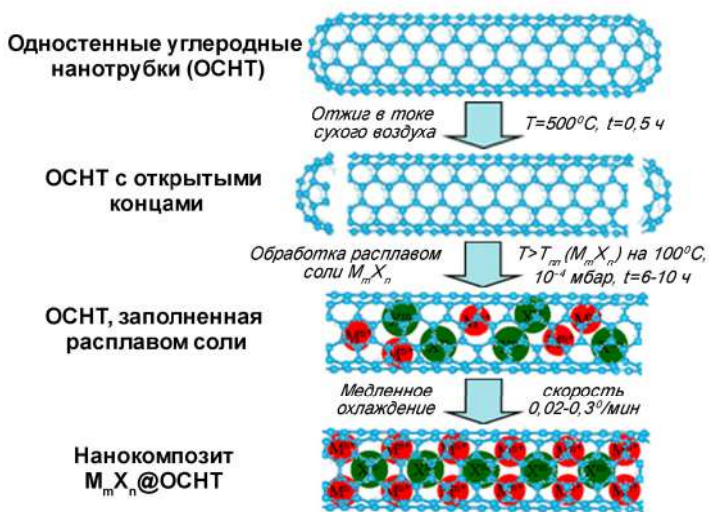


Рис. 1.1. Схема заполнения каналов ОСНТ галогенидами и халькогенидами металлов

скоростями с целью достижения лучшей кристаллизации расплавов в каналах ОСНТ. На рис. 1.1 представлена схема заполнения каналов ОСНТ галогенидами и халькогенидами металлов. Условия синтеза наноккомпозитов приведены в таблице 1.1. Эти методики синтеза были апробированы в работах автора [50-66]. Полученные образцы были обозначены $X@OSNT$, где X – внедренное соединение.

Отметим, что температуры плавления многих внедряемых в каналы ОСНТ соединений значительно выше заявленного в литературе предела для метода заполнения из расплава (800°C [44-47, 67]), обусловленного термическим разрушением ОСНТ. Разработка методик внедрения этих веществ позволила значительно расширить список соединений, которые могут быть введены в каналы трубок путем одностадийного метода заполнения из расплава. В этой работе впервые демонстрируется возможность внедрения в каналы ОСНТ солей с температурами плавления до 1001°C (NiCl_2) без значительной деструкции трубок.

Таблица 1.1. Условия заполнения каналов ОСНТ галогенидами и халькогенидами металлов

Образец $X@OCHT$	Молярное отношение $X : OCHT$	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ C$	Скорость нагрева, $^\circ C/\text{мин}$	Время вы- держки при $T_{\text{синтеза}}, \text{ч}$	Режим охлаждения	
					$T_{\text{охл.}}, ^\circ C$	Скорость охлажде- ния, $^\circ C/\text{мин}$
Заполнение галогенидами металлов						
Синтез $MX_2@OCHT$, где $M = 3d\text{-металл}$, $X = Cl, Br, I$						
$MnCl_2@OCHT$	1:1	750	1	10	670	0,1
					570	0,02
					25	1,5
$MnBr_2@OCHT$	1:1	798	1	10	718	0,1
					618	0,02
					25	1,5
$FeCl_2@OCHT$	1:1	774	1	10	694	0,1
					594	0,02
					25	1
$FeBr_2@OCHT$	1:1	784	1	10	704	0,1
					604	0,02
					25	1
$FeI_2@OCHT$	1:1	687	1	10	487	0,02
					287	0,1
					25	1

Образец X@ОСНТ	Молярное отношение X : ОСНТ	Т _{синтеза} , °C	Скорость нагрева, °C/мин	Время вы- держки при Т _{синтеза} , ч	Режим охлаждения	
					Т _{охл} , °C	Скорость охлажде- ния, °C/мин
CoCl ₂ @ОСНТ	1:1	840	1	10	640	0,02
					440	0,1
					25	1
CoBr ₂ @ОСНТ	1:1	778	1	10	578	0,02
					378	0,1
					25	1
CoI ₂ @ОСНТ	1:1	615	1	10	415	0,02
					215	0,1
					25	1
NiCl ₂ @ОСНТ	1:1	1101	1	10	1021	0,1
					921	0,02
					25	1
NiBr ₂ @ОСНТ	1:1	1063	1	10	983	0,1
					863	0,02
					25	1
ZnCl ₂ @ОСНТ	1:1	400	1	10	346	0,1
					226	0,02
					25	1

Образец X@ОСНТ	Молярное отношение X : ОСНТ	Т _{синтеза} , °C	Скорость нагрева, °C/мин	Время вы- держки при Т _{синтеза} , ч	Режим охлаждения	
					Т _{охла} , °C	Скорость охлажде- ния, °C/мин
ZnBr ₂ @ОСНТ	1:1	494	1	10	414	0,1
					334	0,02
					25	1
ZnI ₂ @ОСНТ	1:1	546	1	10	466	0,1
					386	0,02
					25	1
					Синтез MX ₂ @ОСНТ, где M= 4d-металл, X= Cl, Br, I	
CdCl ₂ @ОСНТ	1:1	668	1,5	10	588	0,2
					488	0,02
					25	1
CdBr ₂ @ОСНТ	1:1	669	1	10	589	0,1
					489	0,02
					25	1
CdI ₂ @ОСНТ	1:1	488	1	10	408	0,1
					308	0,02
					25	1
					Синтез MX ₃ @ОСНТ, где M= 4f-металл, X= Cl	
PrCl ₃ @ОСНТ	2:1	886	1	10	806	0,1

Образец X@ОСНТ	Молярное отношение X : ОСНТ	Т _{синтеза} , °C	Скорость нагрева, °C/мин	Время вы- держки при Т _{синтеза} , ч	Режим охлаждения	
					Т _{охла} , °C	Скорость охлажде- ния, °C/мин
TbCl ₃ @ОСНТ	2:1	688	1	10	706	0,02
					25	1
					608	0,1
					508	0,02
					25	1
TmCl ₃ @ОСНТ	2:1	924	2	6	844	0,2
					744	0,02
					25	1,5
					Заполнение халькогенидами металлов	
					GaSe	2:1
880	0,1					
50	1					
GaTe	2:1	924	2	6	844	0,3
					744	0,05
					50	1
SnS	2:1	980	1	10	900	0,1
					820	0,02
					50	1

Образец X@ОСНТ	Молярное отношение X : ОСНТ	Т _{синтеза} , °C	Скорость нагрева, °C/мин	Время вы- держки при Т _{синтеза} , ч	Режим охлаждения	
					Т _{охла} , °C	Скорость охлажде- ния, °C/мин
SnSe	2:1	961	1	10	881	0,1
					801	0,02
					50	1
SnTe	2:1	907	1	10	827	0,1
					747	0,02
					50	1
Bi ₂ Se ₃	1:1	806	2	10	726	0,3
					626	0,02
					50	1
Bi ₂ Te ₃	1:1	686	1	10	606	0,1
					526	0,02
					50	1

1.1.2 Заполнение каналов ОСНТ металлами

Для заполнения металлами были использованы коммерчески доступные одностенные углеродные нанотрубки (Carbon Solutions Inc.) со средним диаметром 1,4 нм, синтезированные методом электродугового синтеза с использованием смеси Y/Ni в качестве катализатора. ОСНТ были предоставлены Ю. Гогоци (Drexel University, США).

Схема заполнения ОСНТ металлами представлена на рис. 1.2. На первом этапе синтеза было проведено открытие концов нанотрубок с помощью температурной обработки при 500°C на воздухе в течение 30 минут. Далее навеску (0,015 г) открытых ОСНТ помещали в насыщенный раствор нитрата серебра (222,5 г $AgNO_3$ (х. ч.) в 100 г H_2O при 20°C) или нитрата меди (150,0 г $Cu(NO_3)_2$ (х. ч.) в 100 г H_2O при 25°C). Полученную смесь подвергали воздействию ультразвука в течение 15 минут и проводили пропитку в течение 48 часов при комнатной температуре. Затем нанотрубки отфильтровывали, промывали и высушивали

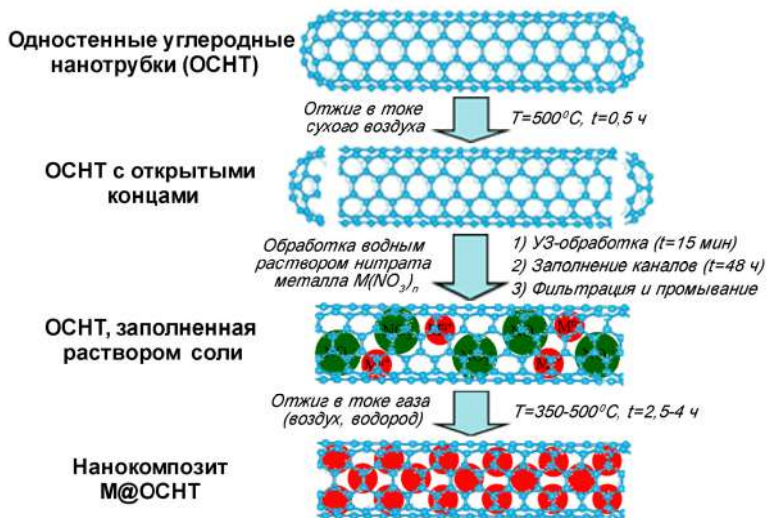
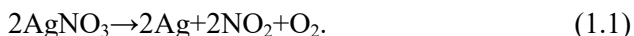
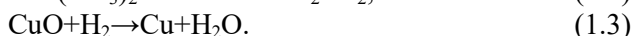
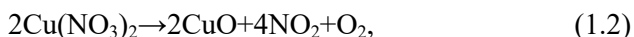


Рис. 1.2. Схема заполнения каналов ОСНТ металлами

при 150°C в течение 8 часов. В случае серебросодержащего нанокompозита далее проводили отжиг образца при 350°C на воздухе в течение 4 часов для разложения нитрата серебра по реакции:



В случае медьсодержащего нанокompозита далее осуществляли отжиг образца при 500°C в токе водорода в течение 2,5 часов. При этом происходило разложение нитрата меди и восстановление оксида меди с образованием металлической меди по реакциям:



Эти методики синтеза серебро- и медь-содержащих ОСНТ были апробированы в работах автора [55, 68-70]. Нанотрубки, заполненные серебром и медью, были обозначены соответственно Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ.

1.1.3 Заполнение каналов ОСНТ металлоорганическими соединениями

Для заполнения были использованы нанотрубки со средним диаметром 1,7 нм, предоставленные Т. Сайто (Т. Saito) (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Япония). Нанотрубки были синтезированы методом e-DIPS (enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis, усовершенствованный пиролизический синтез с прямым введением прекурсора катализатора), основанным на химическом осаждении из газовой фазы источников углерода (толуола и этилена) на каталитических наночастицах, образующихся в результате термического разложения прекурсора – ферроцена, вводимого в реактор ХОГФ в виде 4%-го раствора в толуоле [71].

На первом этапе синтеза было проведено открытие концов нанотрубок с помощью температурной обработки при 500°C на воздухе в течение 60 минут. Далее навеску открытых ОСНТ (0,05 г) помещали вместе с избытком металлоцена в ампулу, изготовленную из стекла марки Рухе, проводили вакуумирова-

ние системы при 10^{-6} мбар в течение 20 минут и отпаивали ампулу. В случае заполнения ферроценом далее образец в ампуле нагревали в трубчатой печи до температуры 350°C , выдерживали при этой температуре в течение 42 часов и охлаждали вместе с печью.

При использовании подобной процедуры для внедрения никелоцена и кобальтоцена в каналы ОСНТ было обнаружено разложение этих соединений. Поэтому для заполнения каналов трубок этими солями использовали другую методику. Половину ампулы нагревали до температуры 50°C , при этом происходило испарение металлоцена и конденсация его паров в более холодной части ампулы. В зависимости от исходного количества соли этот процесс занимал 12-24 часа. После этого положение ампулы меняли таким образом, чтобы половина ампулы, содержащая металлоцен, оказалась нагретой. Эту процедуру повторяли 5-10 раз в течение 5 дней. Эти методики синтеза никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ были апробированы в работах автора [72-74]. Синтезированные образцы были обозначены $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}@OSHT$, где $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ – внедренный металлоцен ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$).

1.1.4 Синтез ДСНТ

Как было отмечено во введении, при термической обработке металлоцен-содержащих ОСНТ происходит химическая модификация внедренного соединения и рост внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ. В данной работе был применен этот метод формирования ДСНТ из ОСНТ, заполненных молекулами ферроцена, никелоцена и кобальтоцена. На рис. 1.3 представлена схема синтеза.

Термическая обработка ОСНТ заполненных молекулами металлоценов, была проведена *in situ* (когда образец находился внутри установки для спектроскопических измерений) и *ex situ* (с использованием печи).

Для синтеза ДСНТ *in situ* образец заполненных нанотрубок в

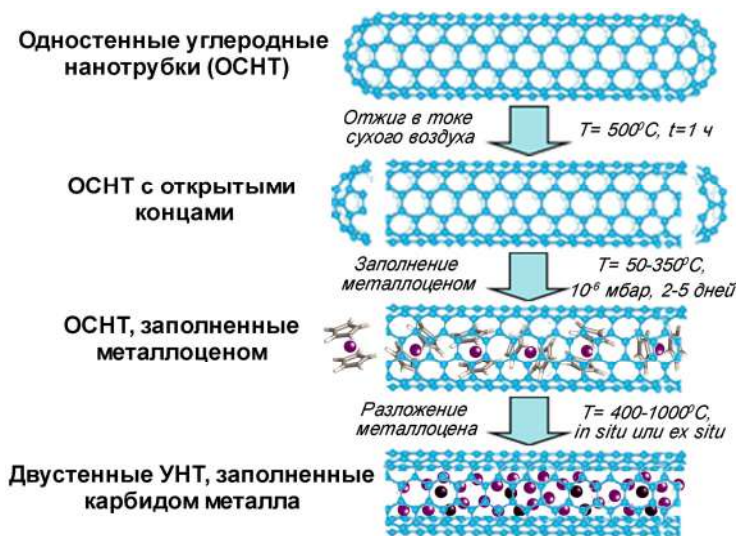


Рис. 1.3. Схема синтеза ДСНТ

виде углеродной бумаги размером 5х5 мм помещали в кварцевую ампулу, один конец которой подсоединяли к вакуумному насосу, обеспечивающему вакуум 10^{-6} мбар. Отжиг проводили при температуре 480-600°C (в случае никелоцена) и 540-640°C (в случае кобальтоцена) с шагом в 20°C в течение удваивающихся периодов времени, описываемых формулой $t = 2 + 2^n$, где $n = 1, 2, \dots, 12$ и размерность t – минуты. Таким образом, отжиг был проведен в течение 4, 6, 10, 18, 34, 66, 130, 258, 514, 1026, 2050 и 4098 минут. После каждого этапа отжига образец охлаждали и исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния (см. раздел 1.2.5).

Синтез ДСНТ *ex situ* проводили в трубчатой печи при 400-1200°C в вакууме 10^{-6} мбар в течение 2 часов.

1.2 Исследование свойств синтезированных образцов с использованием физико-химических методов

В работе был применен комплекс взаимодополняющих физико-химических методов исследования для изучения следующих свойств исходных, заполненных ОСНТ, а также синтезированных ДСНТ:

- 1) пористости (метод капиллярной конденсации азота при 77 К),
- 2) химического состава (рентгеноспектральный микроанализ),
- 3) степени заполнения каналов нанотрубок, степени кристаллизации внедренных солей и структуры сформированных двустенных углеродных нанотрубок (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР)),
- 4) температуры формирования внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ (спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)),
- 5) кинетики роста внутренних трубок в каналах ОСНТ (спектроскопия КР),
- 6) электронной структуры
 - а) на качественном уровне (спектроскопия оптического поглощения (ОП), спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП)),
 - б) на количественном уровне (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС)).

Ниже будет проведено описание процедур исследования синтезированных наноструктур с использованием перечисленных методов.

1.2.1 Метод капиллярной конденсации азота при 77 К

Исследование пористости исходных и заполненных нанотрубок осуществляли методом капиллярной конденсации азота при 77 К на анализаторе поверхности NOVA 4200E (Quanta

Chrome, США). Полученные изотермы адсорбции-десорбции были использованы для оценки величины удельной площади поверхности образцов по методу BET (Brunauer-Emmett-Teller) [75], а также для оценки величины микро- и мезопористости и функции распределения пор по размерам по методу BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [76] с помощью программы NovaWin-2.1.

1.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Исследование образцов методом ПЭМВР осуществляли на четырех приборах: трех микроскопах JEOL JEM2100, расположенных в США (Drexel University), Тайване (National Cheng Kung University) и России (МГУ им. М.В. Ломоносова), а также микроскопе FEI 80-300 Titan (FEI Company, Нидерланды) с коррекцией сферических и хроматических аберраций – при ускоряющем напряжении 120-200 кВ.

Образцы готовили путем диспергирования образцов заполненных нанотрубок в гептане, гексане или изопропиловом спирте с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 минут. Затем несколько капель полученной суспензии с помощью дозатора накапывали на 3-мм электронно-микроскопическую медную сетку с углеродным покрытием.

Степень заполнения каналов нанотрубок (то есть отношение длины заполненных участков ОСНТ к общей анализируемой длине нанотрубок) и степень кристаллизации внедренных соединений в каналах ОСНТ (то есть отношение длины участков нанотрубок, заполненных нанокристаллами с упорядоченной структурой, к общей длине участков заполненных ОСНТ) определяли путем измерения длины соответствующих участков нанотрубок на полученных изображениях ПЭМВР при общей анализируемой длине ОСНТ не менее 1 мкм. Погрешность определения степени заполнения составляла $\pm 10\%$.

1.2.3 Рентгеноспектральный микроанализ

Изучение элементного состава образцов методом рентгеноспектрального микроанализа проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора Energy+ (Oxford Instruments, Англия), установленного на просвечивающих электронных микроскопах JEOL JEM2100 и FEI 80-300 Titan, во время исследования заполненных нанотрубок методом ПЭМБР, а также на растровом электронном микроскопе Supra 50VP (Leo, Германия).

1.2.4 Спектроскопия оптического поглощения

Исследование образцов методом спектроскопии оптического поглощения проводили на спектрометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм. В процессе измерения шаг сканирования составлял 2 нм, ширина щели – 3 нм. Образцы готовили путем диспергирования нанотрубок в 1,2-дихлорэтаноле с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 минут.

1.2.5 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследование исходных и заполненных нанотрубок методом спектроскопии комбинационного рассеяния проводили на четырех спектрометрах. Изучение образцов ОСНТ, заполненных галогенидами и халькогенидами металлов, а также металлами, было осуществлено на двух рамановских спектрометрах Renishaw InVia, расположенных в США (Drexel University) и России (МГУ им. М.В. Ломоносова), с использованием лазеров с длинами волн 514 нм (Ar), 633 нм (HeNe) и 785 нм (NIR) с варьируемой с помощью ND (neutral density) фильтров мощностью в интервале 0,00005-100% при комнатной температуре. Образцы для измерений готовили путем диспергирования нанотрубок в гептане с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 минут. Затем несколько капель полученной суспензии с помощью

дозатора накапывали на кремниевую подложку. Обработку полученных спектров проводили путем описания пиков набором функций Гаусса и Лоренца (pseudo-Voight) в программе WiRE 3.1.

Исследование металлоценсодержащих ОСНТ, а также образцов ДСНТ осуществляли на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM, расположенном в Австрии (University of Vienna). ДСНТ, синтезированные путем отжига *ex situ*, исследовали при длинах волн лазера 633 нм (HeNe), а также 458, 488, 514, 531, 568 и 647 нм (ArKr). Исследование этих наноструктур осуществляли также на рамановском спектрометре Brucker RFS 100/S FT, оборудованном лазером с длиной волны 1064 нм (Nd:YAG). В обоих случаях измерения проводили при комнатной температуре на воздухе, для этого образцы в виде углеродной бумаги прикрепляли к клейкой алюминиевой фольге. ДСНТ, синтезированные путем отжига *in situ*, изучали при длинах волн лазера 633 и 568 нм. Исследование проводили после каждого этапа отжига (см. раздел 1.1.4). Обработку полученных спектров проводили путем описания пиков набором функций Гаусса и Лоренца (pseudo-Voight) в программе PeakFit 4.12. Погрешность определения положений пиков составляла $\pm 1 \text{ см}^{-1}$.

1.2.6 Рентгеновская спектроскопия поглощения

Исследование рентгеновских спектров поглощения образцов было выполнено с использованием оборудования двух каналов вывода и монохроматизации синхротронного излучения для специализированного электронного накопителя BESSY II (Берлин, Германия): Российско-Германского (RGLB) (в случае образцов ОСНТ, заполненных галогенидами и халькогенидами металлов) и UE-52-PGM (в случае ОСНТ, заполненных металлоорганическими соединениями). В первом случае подготовку образцов для измерений осуществляли в атмосфере аргона, исследуемые порошки втирали в рифлёную поверхность подложки – металлического индия размером $7 \times 7 \text{ мм}^2$. Во втором случае образцы в виде углеродной бумаги прикрепляли непосредствен-

но к молибденовому держателю. Ближняя тонкая структура спектров поглощения была получена путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов в диапазоне 125-1500 эВ с использованием пикоамперметра Keithley. Измерения проводили при комнатной температуре. Спектры поглощения нормировали на падающий фотонный поток, который измеряли путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности кристалла золота, установленного на держателе манипулятора.

1.2.7 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали с использованием двух лабораторных спектрометров с использованием монохроматического $Al K_{\alpha}$ излучения с энергией 1486,6 эВ, а также с применением синхротронного излучения.

В случае ОСНТ, заполненных галогенидами и халькогенидами металлов, а также металлами, измерения проводили на лабораторном спектрометре Axis Ultra (Kratos), расположенном в ОАО “Гиредмет” (Москва). Порошкообразные образцы для съемки втирали в свежеочищенную рифлёную поверхность подложки – металлического индия, которую прикрепляли к держателю манипулятора. Измерения проводили при комнатной температуре, размер анализируемой области составлял 300×700 мкм². Калибровка шкалы энергии, проведенная предварительно, отвечала следующим значениям энергетического положения пиков стандартов (очищенные ионным распылением поверхности металлов): Au $4f_{7/2}$ – 83,96 эВ, Cu $2p_{3/2}$ – 932,62 эВ, Ag $3d_{5/2}$ – 368,21 эВ (точность $\pm 0,03$ эВ).

Исследование металлоценсодержащих ОСНТ, а также образцов двустенных углеродных нанотрубок осуществляли на лабораторном спектрометре, расположенном в Австрии (University of Vienna), оборудованном полусферическим анализатором SCIENTA RS4000. Для проведения измерений образцы

в виде углеродной бумаги прикрепляли непосредственно к молибденовому держателю. Измерения проводили при комнатной температуре. Калибровку шкалы энергии осуществляли по энергетическому положению пика золота $Au\ 4f_{7/2} - 83,96\ \text{эВ}$.

Кроме того, изучение образцов ОСНТ, заполненных галогенидами и халькогенидами металлов, было проведено с использованием оборудования Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения для специализированного электронного накопителя BESSY II (Берлин, Германия). Фотоэлектронные спектры (обзорные спектры, спектры остовных уровней, спектры валентной зоны и спектры “истинных” вторичных электронов) для всех образцов были измерены в режиме регистрации нормальной фотоэмиссии с использованием сферического анализатора Phoibos 150 (фирма-производитель Specs). Обзорные спектры получали при энергии излучения 1030 эВ, $C\ 1s$ -спектры регистрировали при энергии возбуждающих квантов 330-485 эВ, а спектры валентной зоны и спектры “истинных” вторичных электронов получали при энергии излучения 86,7 эВ. Измерения проводили при комнатной температуре. Калибровку шкалы энергии осуществляли по энергетическому положению пика золота $Au\ 4f_{7/2} - 83,96\ \text{эВ}$. Образцы для измерений готовили в атмосфере аргона, исследуемые порошки втирали в рифлёную поверхность подложки - металлического индия размером $7 \times 7\ \text{мм}^2$, которую прикрепляли к держателю манипулятора.

Обработку полученных спектров остовных уровней проводили в программе Unifit путем описания пиков сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона. Погрешность определения положений пиков составляла $\pm 0,03\ \text{эВ}$. Асимметрию пика $C\ 1s$ описывали функцией Доньяк-Сунжич (Doniach-Šunjić, DS). Фон описывали функцией $U(E) = a + s \cdot S(E) + t \cdot T(E)$, где a , s и t – оптимизированные параметры, $S(E)$ - функция Ширли (Shirley) и $T(E)$ - функция Тугарда (Tougaard).

Работу выхода электронов нанотрубок определяли как значение кинетической энергии на полувысоте пика в спектре “истинных” вторичных электронов, то есть электронов ОСНТ, получивших от первичных электронов энергию, достаточную для выхода в вакуум. Погрешность измерения составляла $\pm 0,1$ эВ.

1.2.8 Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

Регистрацию спектров валентной зоны металлоцен-содержащих ОСНТ, а также образцов двустенных углеродных нанотрубок проводили на лабораторном спектрометре, расположенном в Австрии (University of Vienna), оборудованном полусферическим анализатором SCIENTA RS4000, с использованием источника He II (энергия излучения 40,8 эВ). Для проведения измерений образцы в виде углеродной бумаги прикрепляли непосредственно к молибденовому держателю. Измерения проводили при комнатной температуре. Калибровку шкалы энергии осуществляли по энергетическому положению уровня Ферми золота. Погрешность определения положений пиков составляла $\pm 0,03$ эВ.

Глава 2 Наноккомпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок

2.1 ОСНТ, заполненные галогенидами металлов

2.1.1 Сопоставление пористости незаполненных и заполненных нанотрубок

Исследование пористости незаполненных и заполненных галогенидами металлов ОСНТ было проведено методом капиллярной конденсации азота при 77 К. На рис. 2.1а представлены полученные данные для незаполненных нанотрубок, концы которых были открыты путем отжига на воздухе. На графике распределения пор по размерам (синяя кривая на рис. 2.1а) можно выделить три области. Первая из них ($r_{пор} < 0,50$ нм) соответствует треугольным полостям между плотноупакованными ОСНТ в пучке. Вторая область ($r_{пор} = 0,50-0,75$ нм) относится к внутренним каналам нанотрубок. Третий участок графика ($r_{пор} = 0,75-8,00$ нм) соответствует дефектам упаковки ОСНТ в пучке, а также другим порам в порошкообразном образце [77]. Внутренние каналы углеродных нанотрубок вносят значительный вклад в общую площадь поверхности, которая достигает 1070 ± 110 м²/г (фиолетовая кривая на рис. 2.1а). Это подтверждает успешное открытие концов ОСНТ.

Заполнение каналов ОСНТ приводит к существенному изменению пористости нанотрубок, которое идентично для всех вне-

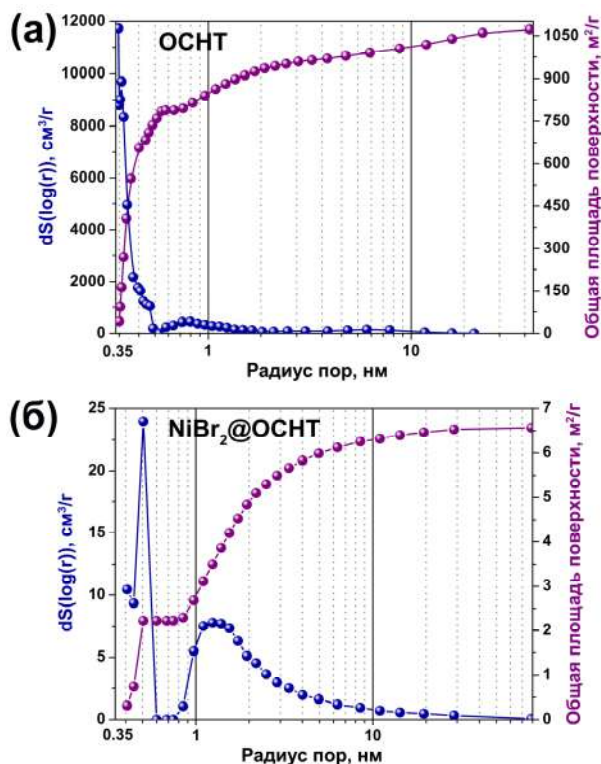


Рис. 2.1. Данные метода капиллярной конденсации азота при 77 К: распределение пор по размеру (синяя кривая) и зависимость вклада пор разного радиуса в общую площадь поверхности (фиолетовая кривая) для исходных ОСНТ, концы которых были открыты путем отжига на воздухе (а), и нанотрубок, заполненных бромидом никеля (б)

дренных галогенидов. Во-первых, наблюдается уменьшение удельной площади поверхности до величин $6\text{-}20 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$. Во-вторых, в распределении пор по размерам значительно уменьшается вклад внутренних каналов ОСНТ. В качестве примера на рис. 2.16 представлены данные исследования образца ОСНТ, заполненных NiBr_2 . На графике распределения пор по размерам

(синяя кривая на рис. 2.1б) отсутствует вклад пор с радиусом 0,60-0,75 нм, то есть внутренних каналов ОСНТ, а также наблюдается существенное уширение пика, соответствующего дефектам упаковки нанотрубок в пучке и другим порам в порошкообразном образце. При этом основной вклад в общую площадь поверхности вносят именно эти поры (фиолетовая кривая на рис. 2.1б). Подобная тенденция наблюдалась для нанотрубок, заполненных галогенидами серебра [77] и меди [78]. Полученные данные свидетельствуют о заполнении, по крайней мере, концов ОСНТ наночастицами вводимой соли.

2.1.2 Изучение степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных галогенидов металлов

Для исследования степени заполнения каналов нанотрубок и степени кристаллизации внедренных соединений и установления их зависимости от химической природы галогенида металла образцы были изучены методом ПЭМВР.

Согласно полученным данным, при внедрении всех галогенидов происходит заполнение каналов нанотрубок. Степень заполнения каналов ОСНТ (то есть отношение длины заполненных участков нанотрубок к общей анализируемой длине ОСНТ), которую определяли путем измерения длины соответствующих участков нанотрубок на полученных изображениях ПЭМВР при общей анализируемой длине ОСНТ не менее 1 мкм, зависит от химической природы внедренного галогенида металла и составляет 30-90%. При этом введенные химические соединения формируют в каналах ОСНТ как аморфные частицы, так и нанокристаллы с упорядоченной структурой. В таблице 2.1 обобщены данные о степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных галогенидов 3d-, 4d- и 4f-металлов.

Следует отметить, что практически все галогениды металлов, представленные в таблице 2.1, были внедрены в каналы ОСНТ впервые. В частности, до сих пор в литературе не было

Таблица 2.1. Степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных галогенидов металлов, и соотношения числа атомов металла и галогена в наноккомпозитах

Образец	Степень заполнения, % ($\pm 10\%$)	Степень кристаллизации	$N_{\text{ат}}(\text{металл}): N_{\text{ат}}(\text{галоген})$ ($\pm 0,1$)
MnCl ₂ @ОСНТ	30	аморфный	1,0:1,9
MnBr ₂ @ОСНТ	50	аморфный + кристаллический	1,0:2,1
FeCl ₂ @ОСНТ	50	аморфный + кристаллический	1,0:2,1
FeBr ₂ @ОСНТ	60	кристаллический	1,0:2,0
FeI ₂ @ОСНТ	70	кристаллический	1,0:1,7
CoCl ₂ @ОСНТ	40	аморфный	1,0:2,1
CoBr ₂ @ОСНТ	50	аморфный + кристаллический	1,0:1,7
CoI ₂ @ОСНТ	80	кристаллический	1,0:2,1
NiCl ₂ @ОСНТ	40	аморфный	1,1:1,9
NiBr ₂ @ОСНТ	60	кристаллический	1,0:2,0
ZnCl ₂ @ОСНТ	30	аморфный	1,0:1,8
ZnBr ₂ @ОСНТ	70	аморфный + кристаллический	1,0:2,0
ZnI ₂ @ОСНТ	90	кристаллический	1,0:1,9
CdCl ₂ @ОСНТ	60	аморфный + кристаллический	1,1:2,0
CdBr ₂ @ОСНТ	60	аморфный + кристаллический	1,1:2,1
CdI ₂ @ОСНТ	80	кристаллический	1,0:1,9
PrCl ₃ @ОСНТ	70	кристаллический	1,0:3,0
TbCl ₃ @ОСНТ	80	кристаллический	1,0:2,9
TmCl ₃ @ОСНТ	70	кристаллический	1,0:2,9

описано заполнение каналов нанотрубок $MnHal_2$ ($Hal = Cl, Br$), $FeHal_2$ ($Hal = Br, I$), $CoHal_2$ ($Hal = Br$), $NiHal_2$ ($Hal = Cl, Br$), $ZnHal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$), $CdHal_2$ ($Hal = Br$), $PrCl_3$ и $TmCl_3$. Более того, достигнутые в данной работе степени заполнения каналов ОСНТ (до 90 %) достаточно велики по сравнению с описанными в литературе данными [44-47].

Из полученных данных следует, что степень заполнения и степень кристаллизации взаимосвязаны с химической природой введенной соли. Для галогенидов всех *3d*- и *4d*-металлов наблюдается тенденция увеличения степени заполнения каналов нанотрубок при переходе от хлорида к бромиду и иодиду. Для хлоридов металлов эта величина составляет 30-50%, для бромидов – 50-70%, для иодидов – 70-90%. Максимальная степень заполнения наблюдается в случае иодидов цинка (90%), кобальта и кадмия (80%) (таблица 2.1).

Степень кристаллизации также увеличивается в ряду хлорид-бромид-иодид металла. Так, хлориды *3d*- и *4d*-металлов аморфные, либо формируют в каналах ОСНТ смесь аморфной и кристаллической фазы, как и бромиды металлов. Заполнение углеродных нанотрубок иодидами металлов приводит к формированию нанокристаллов с упорядоченной структурой (таблица 2.1).

Чтобы проиллюстрировать вышесказанное, на рис. 2.2 представлены микрофотографии ПЭМВР нанотрубок, заполненных хлоридом, бромидом и иодидом цинка, в сопоставлении с данными для пустых ОСНТ. Во всех случаях в канале ОСНТ можно различить атомы внедренных химических соединений. В случае $ZnCl_2$ атомы неупорядочены и формируют аморфные наночастицы (рис. 2.2б). В случае $ZnBr_2$ часть внедренной соли закристаллизована (рис. 2.2в). На микрофотографии ОСНТ, заполненной ZnI_2 , в канале нанотрубки можно различить периодически расположенные вдоль оси ОСНТ элементы контраста (соответствующие отдельным атомам соли), то есть внутри нанотрубки присутствует нанокристалл иодида цинка (рис. 2.2г). Степень заполнения увеличивается от 30% для хлорида до 70% для бро-

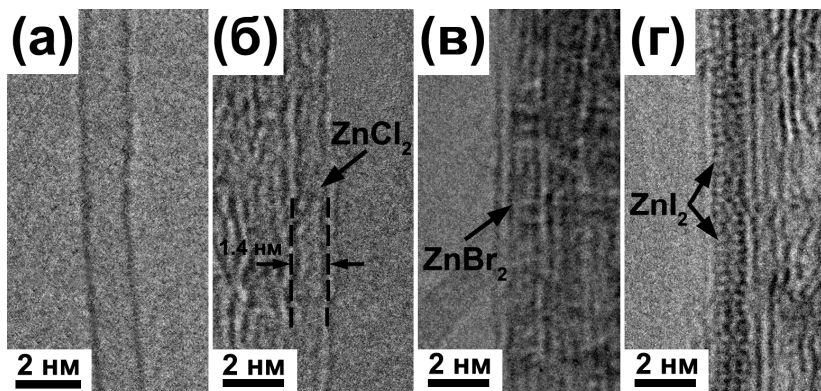


Рис. 2.2. Данные ПЭМВР незаполненной ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных хлоридом (б), бромидом (в) и иодидом (г) цинка

мида и 90% для иодида цинка (таблица 2.1).

Выявленная тенденция увеличения степени заполнения и степени кристаллизации в ряду хлорид-бромид-иодид металла согласуется с литературными данными. Подобная зависимость была описана для ОСНТ, заполненных галогенидами серебра [77] и меди [78], и была связана с увеличением радиуса аниона в этом ряду ($r_{(\text{Cl}^-)} = 0,181$ нм, $r_{(\text{Br}^-)} = 0,196$ нм, $r_{(\text{I}^-)} = 0,220$ нм [79]). В случае хлорида металла диаметр наночастицы существенно меньше диаметра внутреннего канала ОСНТ, в результате атомы соли оказываются достаточно подвижными в канале нанотрубки, что затрудняет стабилизацию кристаллической структуры. В противоположность, в случае иодида металла диаметр кристалла близок к диаметру внутреннего канала ОСНТ, поэтому происходит стабилизация нанокристалла [44, 45, 77, 78]. Кроме того, в ряду Cl-Br-I также уменьшается сродство к электрону (от 3,617 (Cl) до 3,365 (Br) и 3,059 (I) [79]), и этот параметр также может влиять на стабильность нанокристалла внутри канала ОСНТ [78].

Вероятно, радиус катиона также влияет на степень заполнения каналов ОСНТ и степень кристаллизации внедренных солей. Этим, по-видимому, объясняется увеличение этих парамет-

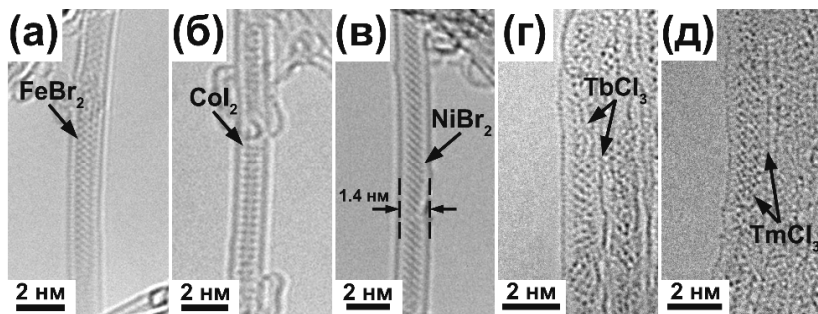


Рис. 2.3. Данные ПЭМВР нанотрубок, заполненных бромидом железа (а), иодидом кобальта (б), бромидом никеля (в), хлоридом тербия (г) и хлоридом тулия (д)

ров в случае хлоридов редкоземельных металлов (празеоидима, тербия и тулия). Для них степень заполнения составляет 70-80%, и внутри каналов нанотрубок наблюдается формирование нанокристаллов с упорядоченной структурой (таблица 2.1), в то время как хлориды $3d$ -металлов аморфные, либо формируют в каналах ОСНТ смесь аморфной и кристаллической фазы. Действительно, радиусы катионов редкоземельных элементов составляют 0,113 нм (Pr^{3+}), 0,107 нм (Tb^{3+}) и 0,102 нм (Tm^{3+}) [79], тогда как радиусы $3d$ -металлов меньше и составляют от 0,069 нм (Ni^{2+}) до 0,091 нм (Mn^{2+}) [79], поэтому в случае $4f$ -металлов происходит стабилизация нанокристалла внутри канала ОСНТ уже в случае хлоридов металлов. На рис. 2.3 представлены данные ПЭМВР нанотрубок, заполненных нанокристаллами с упорядоченной структурой: бромидом железа, иодидом кобальта, бромидом никеля, хлоридом тербия и хлоридом тулия.

Таким образом, оптимизация условий синтеза позволила не только впервые заполнить каналы нанотрубок галогенидами $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов с высокой степенью заполнения, но также впервые сформировать в каналах нанотрубок нанокристаллы с упорядоченной структурой диаметром ~ 1 нм: FeBr_2 , FeI_2 , NiBr_2 , ZnI_2 , PrCl_3 , TmCl_3 (в данной работе было показано, что CoI_2 , CdI_2 и TbCl_3 также образуют нанокристаллы в каналах ОСНТ,

но подобные результаты уже были получены в литературе [28, 33]).

2.1.3 Анализ химического состава внедренных соединений

Исследование химического состава внедренных галогенидов металлов было проведено методом рентгеноспектрального микроанализа. Полученные данные о соотношении числа атомов металла и галогена в образцах представлены в таблице 2.1. Из этих данных следует, что для галогенидов всех металлов в образцах заполненных нанотрубок сохраняются стехиометрические соотношения атомов металла и галогена. Это свидетельствует о том, что при внедрении соединений в каналы нанотрубок не происходит их значительной химической модификации. На рис. 2.4 в качестве примера представлены данные для образцов ОСНТ, заполненных галогенидами кадмия. В полученных спектрах наблюдаются интенсивные пики углерода, кадмия и галогена. Присутствие в спектрах малоинтенсивных пиков кислорода, вероятно, связано с формированием $C=O$ и $C-OH$ связей на внешней поверхности ОСНТ в процессе открытия их концов. Пик Si в спектрах относится к кремниевой подложке, используемой при измерениях.

2.1.4 Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ

Исследование модификации электронной структуры ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, было проведено с использованием экспериментальных методов на качественном уровне (установление наличия переноса зарядовой плотности) и на количественном (определение положения уровня Ферми модифицированных ОСНТ и его сдвига относительно положения для исходных нанотрубок).

Для изучения модификации электронной структуры заполненных ОСНТ на качественном уровне были использованы ме-

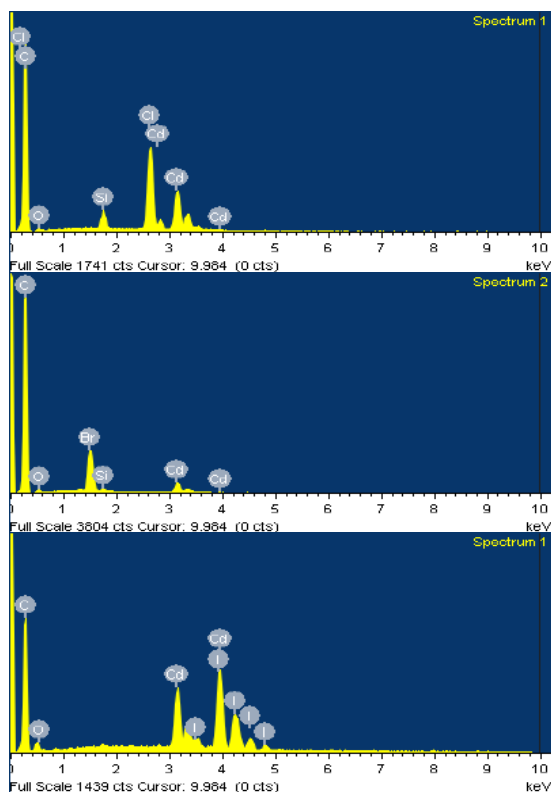


Рис. 2.4. Данные рентгеноспектрального микроанализа образцов $\text{CdHal}_2@\text{ОСНТ}$

тоды спектроскопии оптического поглощения и спектроскопии комбинационного рассеяния.

На рис. 2.5 представлены спектры ОП незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных галогенидами цинка. В спектре исходных ОСНТ наблюдаются три пика, максимумы которых расположены при энергиях 0,64, 1,20 и 1,72 эВ. В соответствии с графиком Катауры для ОСНТ с диаметром 1,4-1,6 нм, наличие пика в области 0,6-0,8 эВ соответствует электронному переходу E_{11}^S между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводни-

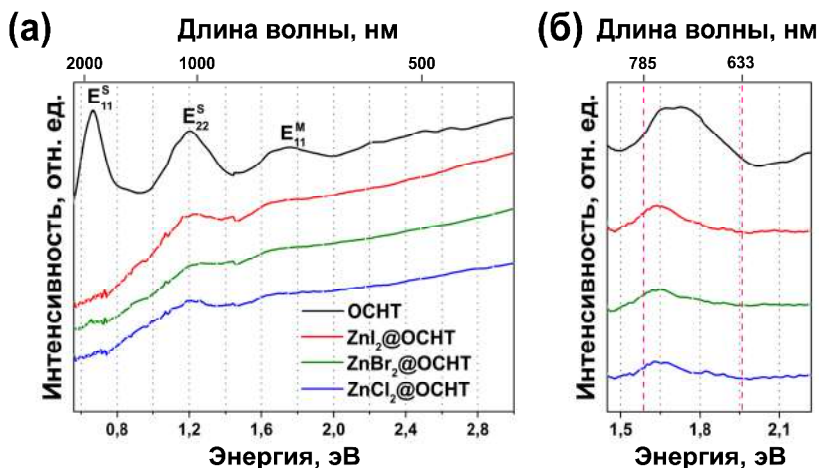


Рис. 2.5. Спектры оптического поглощения незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных хлоридом, бромидом и иодидом цинка (а), и сопоставление областей спектров, содержащих пик металлических нанотрубок (б) (пунктирными линиями отмечены энергии 1,58 и 1,96 эВ)

ковых ОСНТ, в области 1,0-1,4 эВ – переходу E_{22}^S между вторыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок и в области 1,7-2,0 эВ – переходу E_{11}^M между первыми сингулярностями Ван Хова металлических ОСНТ [80]. Таким образом, экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими расчетами. В случае нанотрубок, использованных для заполнения в данной работе, расстояние между первыми и вторыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ составляет, соответственно, 0,64 и 1,20 эВ. В предположении, что уровень Ферми располагается посередине между соответствующими сингулярностями Ван Хова валентной зоны и зоны проводимости, расстояние от уровня Ферми до первой и второй сингулярности Ван Хова полупроводниковых ОСНТ составляет 0,32 и 0,6 эВ, соответственно. Энергетический зазор между первыми сингулярностями Ван Хова металлических нанотру-

бок равен 1,72 эВ, то есть расстояние от уровня Ферми до первой сингулярности Ван Хова металлических ОСНТ составляет 0,86 эВ.

В спектрах ОСНТ, заполненных галогенидами цинка (рис. 2.5а), наблюдаются существенные изменения. Происходит полное редуцирование пика, соответствующего электронному переходу E_{11}^S между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок. Подобная тенденция наблюдалась в случае ОСНТ, заполненных галогенидами серебра [77] и меди [78]. Этот эффект может быть обусловлен либо сдвигом уровня Ферми ОСНТ ниже первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ, либо выше первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ. Первый случай соответствует акцепторному легированию ОСНТ в результате заполнения их каналов, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности со стенок нанотрубок и соответствующим опустошением первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ. Второй случай относится к донорному легированию ОСНТ, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности на стенки трубок и соответствующим заполнением первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ [78]. Таким образом, данные спектроскопии ОП свидетельствуют о наличии переноса зарядовой плотности в заполненных нанотрубках.

Кроме того, в спектрах ОСНТ, заполненных галогенидами цинка, наблюдается сдвиг максимумов пиков E_{11}^M в сторону меньших энергий от положения 1,72 эВ до 1,64 эВ (рис. 2.5б). Такая тенденция наблюдалась в случае нанотрубок, заполненных галогенидами серебра [77] и меди [78] и, вероятно, свидетельствует о сужении энергетических зазоров между сингулярностями Ван Хова при заполнении каналов ОСНТ.

Следует отметить, что в спектрах оптического поглощения ОСНТ, заполненных галогенидами других металлов, наблюдаются подобные изменения по сравнению со спектром незапол-

ненных нанотрубок, эти данные представлены в публикациях автора [50-52, 54, 56, 58, 61]. Описанные изменения свидетельствуют о существенной модификации электронной структуры ОСНТ при внедрении в их каналы галогенидов металлов.

Дальнейшее исследование электронной структуры на качественном уровне было проведено с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно графику Катауры [80], использование лазеров с различной энергией приводит к инициированию электронных переходов между сингулярностями Ван Хова металлических и полупроводниковых нанотрубок разных диаметров. На рис. 2.6 показаны RBM- и G-области спектров КР незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных галогенидами цинка, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм).

Исходя из графика Катауры, облучение нанотрубок лазером с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) приводит к инициированию электронных переходов E_{33}^S между третьими сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ с диаметром 1,3-1,5 нм [80]. В RBM-области спектра КР незаполненных ОСНТ присутствуют три пика при 161, 171 и 182 см^{-1} (рис. 2.6а). Положение пиков RBM-моды связано с диаметром нанотрубок d_t следующим выражением:

$$\varpi_{\text{RBM}} = \frac{A}{d} + B, \quad (2.1)$$

где $A = 232$ нм см^{-1} и $B = 6,5$ см^{-1} в случае нанотрубок, упакованных в пучки [81].

Таким образом, эти пики соответствуют ОСНТ с диаметрами 1,50, 1,40 и 1,34 нм.

В G-области спектра КР (рис. 2.6а) присутствуют узкие симметричные пики, такой профиль G-моды является характерным для полупроводниковых ОСНТ. В состав пика входят три компоненты при 1556, 1570 и 1593 см^{-1} . Эти значения близки к теоретически рассчитанным положениям пиков G-моды для по-

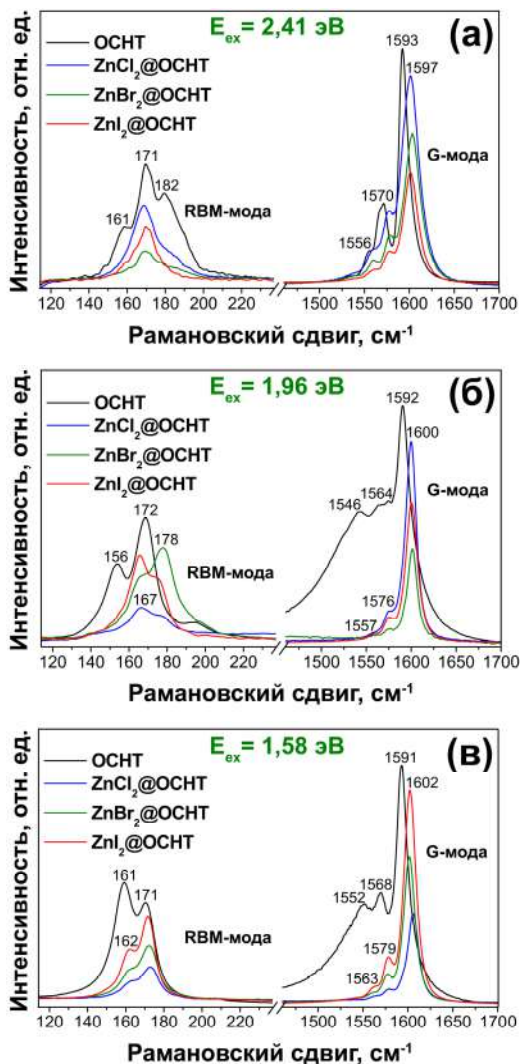


Рис. 2.6. RBM- и G-области спектров КР незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных галогенидами цинка, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{ex} = 514$ нм) (а), 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм) (б) и 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм) (в)

лупроводниковых нанотрубок с диаметром 1,3-1,5 нм [82-84]. Исходя из полученных данных, возможные хиральности ОСНТ с диаметром 1,50 нм: (19,0), (18,1), (17,3), (16,5), (12,10), нанотрубок с диаметром 1,40 нм: (17,1), (16,3), (14,6), (12,8), (11,9), ОСНТ с диаметром 1,34 нм: (17,0), (16,2), (13,6), (12,7), (10,9) [77, 78].

Согласно графику Катауры, использование лазера с энергией 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) приводит к инициированию электронных переходов E_{11}^M между первыми сингулярностями Ван Хова металлических нанотрубок с диаметром $\sim 1,4$ нм и переходов E_{33}^S между третьими сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ с диаметром $\sim 1,6$ нм [80]. В RBM-области спектра КР незаполненных ОСНТ присутствуют два пика при 156 и 172 см^{-1} (рис. 2.6б), которые относятся к нанотрубкам с диаметром 1,55 и 1,40 нм, соответственно. G-область спектра КР представляет собой широкий асимметричный пик, такой профиль G-моды является характерным для металлических ОСНТ. В состав пика входят три компонента при 1546, 1564 и 1592 см^{-1} . Эти значения близки к теоретически рассчитанным положениям пиков G-моды для металлических нанотрубок с диаметром 1,4 нм [82-84]. Согласно полученным данным, возможные хиральности полупроводниковых ОСНТ с диаметром 1,55 нм: (20,1), (19,3), (17,4), (16,6), (15,8), (14,10), металлических углеродных нанотрубок с диаметром 1,40 нм: (18,0), (17,2), (16,4), (13,7), (14,5), (10,10) [77, 78].

Исходя из графика Катауры, облучение нанотрубок лазерным излучением с энергией 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) инициирует электронные переходы E_{11}^M между первыми сингулярностями Ван Хова металлических ОСНТ с диаметром 1,4-1,5 нм [80]. В RBM-области спектра КР незаполненных ОСНТ присутствуют два пика при 161 и 171 см^{-1} (рис. 2.6в). Положения этих пиков соответствуют металлическим трубкам с диаметром 1,50 и 1,40 нм, соответственно. В G-области спектра КР присутствует ши-

рокий асимметричный пик, характерный для металлических ОСНТ. В состав пика входят три компонента при 1552, 1568 и 1591 см^{-1} . Эти значения близки к теоретически рассчитанным положениям пиков G-моды для металлических нанотрубок с диаметром 1,5 нм [82-84]. Исходя из полученных данных, возможные хиральности ОСНТ с диаметром 1,50 нм: (15,6), (14,8), (11,11), трубок с диаметром 1,40 нм: (18,0), (17,2), (16, 4) [77, 78].

Следует отметить, что описанная выше процедура отнесения пиков, присутствующих в RBM-области спектров КР, к нанотрубкам определенного диаметра, типа проводимости и хиральности была описана в публикациях автора [77, 78].

В спектрах КР ОСНТ, заполненных галогенидами цинка, наблюдаются изменения по сравнению со спектрами незаполненных нанотрубок, которые зависят от химической природы внедренного в канал ОСНТ галогенида и энергии использованного лазерного излучения.

В RBM-области спектра КР галогенидов цинка, полученных при использовании лазерного излучения с энергиями 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), наблюдаются незначительные изменения: происходит сдвиг пиков на 1-2 см^{-1} , тогда как в спектрах, полученных при применении лазера с энергией 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм), наблюдается сдвиг пиков на 3-11 см^{-1} в сторону больших частот (рис. 2.6). В спектрах заполненных нанотрубок, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) (рис. 2.6а) соотношение интенсивностей трех пиков RBM-моды практически не изменяется при переходе от незаполненных ОСНТ к композитам, что свидетельствует о сохранении условий резонансного возбуждения полупроводниковых ОСНТ. В то же время профиль RBM-области спектров КР, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) (рис. 2.6б, в), значительно модифицируется: происходит значительное изменение соотношения интенсивностей пиков по сравнению со спектрами незаполненных нанотрубок.

Следует отметить, что профиль RBM-области спектров КР нанокomпозитов, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), сходен с профилем RBM-моды спектра незаполненных ОСНТ, полученного при энергии лазерного излучения 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) (рис. 2.6б, в): наибольшей интенсивностью обладает пик металлических ОСНТ с диаметром 1,4 нм. Учитывая сдвиг пика, отвечающего энергетическому зазору между первыми сингулярностями Ван Хофа металлических нанотрубок, в спектре оптического поглощения с 1,72 до 1,64 эВ (рис. 2.5), можно сделать вывод о вероятном изменении энергии резонансного возбуждения металлических нанотрубок с диаметром 1,50 нм. В результате при использовании лазерного излучения с энергией 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) наблюдается резонансное возбуждение ОСНТ меньшего диаметра (1,40 нм). Такая интерпретация изменения профиля RBM-моды трубок, наблюдающаяся при заполнении их каналов, была изложена в публикации автора [78].

В G-области спектров комбинационного рассеяния композитов ZnNaI_2 @ОСНТ наблюдается существенный сдвиг пиков в высокочастотную область на $3\text{--}15\text{ см}^{-1}$. Сдвиг пиков G-моды был отмечен также в публикациях, посвященных заполнению каналов ОСНТ Ag, CrO_3 [20], CuCl, CuBr, CuI [78, 85, 86], S, Se, Te [87], SnF_2 [88], органическими молекулами [40], AgCl, AgBr, AgI [77], и в этих работах возникновение сдвига было связано с изменением энергии связи C-C и электронной структуры нанотрубок при заполнении их каналов вследствие переноса зарядовой плотности между стенками ОСНТ и внедренными веществами. Это объяснение согласуется с модификацией RBM-моды спектров КР нанотрубок при их заполнении, которая обсуждалась выше.

Отметим, что величины сдвигов различаются в случае полупроводниковых и металлических нанотрубок и составляют $3\text{--}7\text{ см}^{-1}$ в первом случае и $9\text{--}15\text{ см}^{-1}$ – во втором. Это может свидетельствовать о более сильном влиянии внедренных соединений на электронную структуру металлических ОСНТ (рис. 2.6).

Кроме того, величины наблюдаемых сдвигов пиков G-моды зависят от химической природы введенного галогенида цинка. Например, при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) величина сдвига пика G^+ по сравнению с положением для ОСНТ увеличивается в ряду $\text{ZnCl}_2@\text{ОСНТ} \rightarrow \text{ZnBr}_2@\text{ОСНТ} \rightarrow \text{ZnI}_2@\text{ОСНТ}$ с 4 см^{-1} до 7 см^{-1} . В то же время, в спектрах металлических трубок, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) отсутствует четкая закономерность в сдвиге пиков G-моды.

Предположение о модификации электронной структуры нанотрубок при заполнении их каналов галогенидами цинка подтверждается наблюдаемым изменением профиля G-моды в спектрах заполненных ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости (рис. 2.6б, в). Подобная тенденция наблюдалась в литературе для нанотрубок, заполненных оксидом хрома [20], галогенидами меди [78, 85, 86] и серебра [77], а также халькогенами [87], и может быть связана с изменением энергии резонансного возбуждения ОСНТ при их заполнении, приводящим к детектированию полупроводниковых нанотрубок вместо металлических при использовании лазера с той же энергией.

Описанная выше модификация спектров комбинационного рассеяния ОСНТ, наблюдающаяся при заполнении их каналов галогенидами цинка, является типичным случаем для всех галогенидов, внедренных в каналы нанотрубок в данной работе. Во всех случаях наблюдается изменение профиля RBM-моды в спектрах, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), до вида, сходного с профилем RBM-моды спектра незаполненных ОСНТ, полученного при энергии лазерного излучения 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм), что соответствует резонансному возбуждению нанотрубок меньшего диаметра при использовании лазера с энергией 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). Кроме того, при заполнении каналов ОСНТ всеми галогенидами наблюдается сдвиг пиков G-

моды в высокочастотную область, а также изменение профиля в спектрах заполненных ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости. Это свидетельствует о наличии переноса зарядовой плотности во всех нанокompозитах между стенками нанотрубок и солями.

В таблице 2.2 обобщены данные о положении пиков в RBM- и G-областях спектров комбинационного рассеяния нанокompозитов $\text{MX}_2@\text{ОСНТ}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $\text{MCl}_3@\text{ОСНТ}$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Tm}$), полученных с использованием лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). Большинство этих данных также представлены в публикациях автора [50-56, 58, 60-65].

Следует отметить, что, согласно данным спектроскопии КР, не наблюдается однозначной зависимости величин сдвигов пиков в спектрах от химической природы галогена для соединений $3d$ - и $4d$ -металлов. При этом в случаях всех энергий лазера наблюдается тенденция уменьшения величин сдвигов пиков G-моды в ряду галогенидов $3d$ -металлов (железо-кобальт-никель). Для лазеров с энергиями 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) и 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) величины сдвигов пиков в спектрах галогенидов $4d$ - и $4f$ -металлов меньше таковых в спектрах галогенидов железа и кобальта, тогда как величины сдвигов в спектрах, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), сопоставимы с ними.

Таблица 2.2. Данные о положении пиков в RBM- и G-областях спектров КР композитов $\text{MX}_2@\text{ОСНТ}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $\text{MCl}_3@\text{ОСНТ}$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Tm}$), полученных при использовании лазеров с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ nm}$), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ nm}$). В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением для незаполненных трубок

Образец	$E_{\text{ex}}, \text{эВ}$	RBM-область, см^{-1}			G-область, см^{-1}		
					$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
ОСНТ	2,41	157	170	176	1554	1572	1592
$\text{MnCl}_2@\text{ОСНТ}$		159 (+2)	169 (-1)	177 (+1)	1558 (+4)	1575 (+3)	1599 (+7)
$\text{MnBr}_2@\text{ОСНТ}$		158 (+1)	169 (-1)	176	1555 (+1)	1573 (+1)	1596 (+4)
$\text{FeCl}_2@\text{ОСНТ}$		158 (+1)	170	174 (-2)	1559 (+5)	1578 (+6)	1601 (+9)
$\text{FeBr}_2@\text{ОСНТ}$		159 (+2)	169 (-1)	173 (-3)	1560 (+6)	1579 (+7)	1603 (+11)
$\text{FeI}_2@\text{ОСНТ}$		160 (+3)	174 (+4)	178 (+2)	1560 (+6)	1579 (+7)	1602 (+10)
$\text{CoCl}_2@\text{ОСНТ}$		158 (+1)	172 (+2)	178 (+2)	1561 (+7)	1576 (+4)	1600 (+8)
$\text{CoBr}_2@\text{ОСНТ}$		160 (+3)	169 (-1)	177 (+1)	1563 (+9)	1577 (+5)	1600 (+8)
$\text{CoI}_2@\text{ОСНТ}$		159 (+2)	170	177 (+1)	1565 (+11)	1579 (+7)	1601 (+9)
$\text{NiCl}_2@\text{ОСНТ}$		154 (-3)	169 (-1)	178 (+2)	1558 (+4)	1574 (+2)	1595 (+3)
$\text{NiBr}_2@\text{ОСНТ}$		155 (-2)	168 (-2)	178 (+2)	1559 (+5)	1576 (+4)	1597 (+5)

Образец	$E_{\text{ex}}, \text{эВ}$	RBM-область, см^{-1}			G-область, см^{-1}		
					$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
ОСНТ	2,41	161	171	182	1556	1570	1593
$\text{ZnCl}_2@\text{ОСНТ}$		160 (-1)	169 (-2)	183 (+1)	1559 (+3)	1575 (+5)	1597 (+4)
$\text{ZnBr}_2@\text{ОСНТ}$		162 (+1)	169 (-2)	184 (+2)	1559 (+3)	1576 (+6)	1599 (+6)
$\text{ZnI}_2@\text{ОСНТ}$		162 (+1)	171	180 (-2)	1560 (+4)	1577 (+7)	1600 (+7)
$\text{CdCl}_2@\text{ОСНТ}$		159 (-2)	172 (+1)	181 (-1)	1558 (+2)	1575 (+5)	1595 (+2)
$\text{CdBr}_2@\text{ОСНТ}$		160 (-1)	173 (+2)	181 (-1)	1559 (+3)	1577 (+7)	1597 (+4)
$\text{CdI}_2@\text{ОСНТ}$		162 (+1)	173 (+2)	181 (-1)	1562 (+6)	1578 (+8)	1599 (+6)
ОСНТ		153	168		1547	1563	1591
$\text{MnCl}_2@\text{ОСНТ}$	1,96	165 (+12)	175 (+7)		1555 (+8)	1575 (+12)	1599 (+8)
$\text{MnBr}_2@\text{ОСНТ}$		167 (+14)	177(+9)		1556 (+9)	1574 (+11)	1603 (+12)
$\text{FeCl}_2@\text{ОСНТ}$		166 (+13)	174 (+6)		1559 (+12)	1580 (+17)	1605 (+14)
$\text{FeBr}_2@\text{ОСНТ}$		165 (+12)	176 (+8)		1558 (+11)	1579 (+16)	1606 (+15)
$\text{FeI}_2@\text{ОСНТ}$		164 (+11)	172 (+4)		1558 (+11)	1579 (+16)	1605 (+14)
$\text{CoCl}_2@\text{ОСНТ}$		167 (+14)	173 (+5)		1558 (+11)	1579 (+16)	1604 (+13)

Образец	$E_{\text{ex}}, \text{эВ}$	RBM-область, см^{-1}			G-область, см^{-1}		
					$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
$\text{CoBr}_2@OCHT$	1,96	164 (+11)	176 (+8)		1557 (+10)	1578 (+15)	1605 (+14)
$\text{CoI}_2@OCHT$		165 (+12)	174 (+6)		1559 (+12)	1577 (+14)	1603 (+12)
$\text{NiCl}_2@OCHT$		165 (+12)	173 (+5)		1555 (+8)	1576 (+13)	1596 (+5)
$\text{NiBr}_2@OCHT$		167 (+14)	174 (+6)		1556 (+9)	1578 (+15)	1600 (+9)
OCHT		156	172		1546	1564	1592
$\text{ZnCl}_2@OCHT$		167 (+11)	177 (+5)		1557 (+11)	1576 (+12)	1600 (+8)
$\text{ZnBr}_2@OCHT$		167 (+11)	178 (+6)		1558 (+12)	1576 (+12)	1601 (+9)
$\text{ZnI}_2@OCHT$		166 (+10)	175 (+3)		1560 (+14)	1575 (+11)	1601 (+9)
$\text{CdCl}_2@OCHT$		167 (+11)	176 (+4)		1556 (+10)	1575 (+11)	1598 (+6)
$\text{CdBr}_2@OCHT$		166 (+10)	177 (+5)		1559 (+13)	1577 (+13)	1601 (+9)
$\text{CdI}_2@OCHT$		166 (+10)	176 (+4)		1555 (+9)	1575 (+11)	1597 (+5)
$\text{PrCl}_3@OCHT$		167 (+11)	178 (+6)		1558 (+12)	1576 (+12)	1601 (+9)
$\text{TbCl}_3@OCHT$		167 (+11)	177 (+5)		1557 (+11)	1576 (+12)	1600 (+8)
$\text{TmCl}_3@OCHT$		166 (+10)	175 (+3)		1560 (+14)	1575 (+11)	1601 (+9)

Образец	$E_{\text{ex}}, \text{эВ}$	RBM-область, см^{-1}			G-область, см^{-1}		
					$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
ОСНТ	1,58	158	170		1557	1571	1593
MnCl ₂ @ОСНТ		160 (+2)	171 (+1)		1556 (-1)	1573 (+2)	1598 (+5)
MnBr ₂ @ОСНТ		159 (+1)	171 (+1)		1557	1575 (+4)	1598 (+5)
FeCl ₂ @ОСНТ		160 (+2)	171 (+1)		1560 (+3)	1578 (+7)	1603 (+10)
FeBr ₂ @ОСНТ		160 (+2)	172 (+2)		1562 (+5)	1579 (+8)	1606 (+13)
FeI ₂ @ОСНТ		157 (-1)	168 (-2)		1559 (+2)	1578 (+7)	1604 (+11)
CoCl ₂ @ОСНТ		161 (+3)	172 (+2)		1561 (+4)	1580 (+9)	1605 (+12)
CoBr ₂ @ОСНТ		160 (+2)	171 (+1)		1559 (+2)	1577 (+6)	1602 (+9)
CoI ₂ @ОСНТ		162 (+4)	172 (+2)		1561 (+4)	1578 (+7)	1604 (+11)
NiCl ₂ @ОСНТ		158	171 (+1)		1559 (+2)	1578 (+7)	1597 (+4)
NiBr ₂ @ОСНТ		157 (-1)	170		1558 (+1)	1579 (+8)	1601 (+8)
ОСНТ		161	171		1552	1568	1591
ZnCl ₂ @ОСНТ		163 (+2)	173 (+2)		1565 (+13)	1580 (+12)	1606 (+15)
ZnBr ₂ @ОСНТ		163 (+2)	172 (+1)		1562 (+10)	1578 (+10)	1602 (+11)

Образец	$E_{\text{ex}},$ эВ	RBM-область, см ⁻¹			G-область, см ⁻¹		
					$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
ZnI ₂ @OCHT	1,58	162 (+1)	172 (+1)		1563 (+11)	1579 (+11)	1602 (+11)
CdCl ₂ @OCHT		162 (+1)	172 (+1)		1561 (+9)	1579 (+11)	1602 (+11)
CdBr ₂ @OCHT		161	172 (+1)		1560 (+8)	1580 (+12)	1604 (+13)
CdI ₂ @OCHT		162 (+1)	173 (+2)		1562 (+10)	1580 (+12)	1603 (+12)
PrCl ₃ @OCHT		163 (+2)	173 (+2)		1565 (+13)	1580 (+12)	1606 (+15)
TbCl ₃ @OCHT		163 (+2)	172 (+1)		1562 (+10)	1578 (+10)	1602 (+11)
TmCl ₃ @OCHT		162 (+1)	172 (+1)		1563 (+11)	1579 (+11)	1602 (+11)

Выше было установлено, что в нанотрубках, заполненных галогенидами металлов, происходит перенос зарядовой плотности между стенками ОСНТ и внедренными солями. С одной стороны, этот эффект может быть объяснен легированием нанотрубок галогенидами металлов. С другой стороны, как было отмечено в литературном обзоре, если между внедряемым веществом и стенкой ОСНТ возникает взаимодействие, например, путем формирования локальных химических связей, то модификация электронной структуры не может быть рассмотрена в модели жесткой зонной структуры.

Для выявления локальных взаимодействий между введенными галогенидами и стенками ОСНТ, образцы были исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 2.7 представлены $C\ 1s$ спектры РСП незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных галогенидами $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов ($CoBr_2$, $CdBr_2$ и $PrCl_3$, соответственно).

В спектре незаполненных ОСНТ присутствуют два пика, первый из которых – π^* -резонанс, расположенный при энергии 285,4 эВ, соответствует переходу электронов в π^* -зону ОСНТ, а второй – σ^* -резонанс, расположенный при 291,7 эВ, – переходу электронов в σ^* -зону углеродных нанотрубок [89]. В случае заполненных нанотрубок в спектрах присутствуют два основных пика, при этом со стороны меньших энергий от π^* -резонанса появляется дополнительный пик (обозначен А на рис. 2.7), сдвинутый относительно него на 1,35 эВ.

Появление подобного дополнительного пика в $C\ 1s$ спектре РСП наблюдалось в случае нанотрубок, заполненных галогенидами серебра [77], меди [78] и хлоридом эрбия [90]. Данная тенденция может быть объяснена появлением нового незаполненного уровня в зоне проводимости ОСНТ вследствие гибридизации π -орбиталей углерода и d -орбиталей металла [78, 90], то есть образования химической связи между стенкой нанотрубки и внедренным галогенидом металла.

Из полученных данных следует, что, несмотря на то, что новый локализованный уровень формируется путем гибридизации

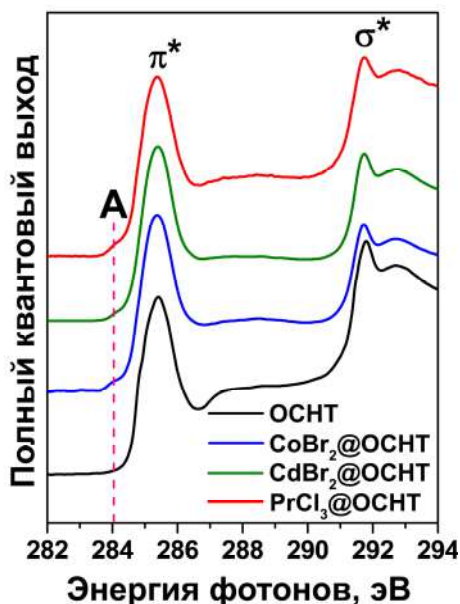


Рис. 2.7. С 1s рентгеновские спектры поглощения незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных CoBr_2 , CdBr_2 и PrCl_3

π -орбиталей углерода и различных d -орбиталей металлов ($3d$ в случае бромида кобальта, как и для галогенидов меди [78], $4d$ в случае бромида кадмия и $5d$ в случае хлорида празеодима, как и для хлорида эрбия [90], энергетическое положение этого нового уровня не различается для галогенидов разных металлов.

Следует отметить, что появление дополнительного пика в С 1s спектре РСП наблюдается и в случае галогенидов других металлов, эти данные представлены в публикациях автора [50, 52, 54, 56, 61]. Таким образом, при заполнении каналов нанотрубок галогенидами металлов наблюдается возникновение химической связи между стенкой нанотрубки и внедренным галогенидом металла, что согласуется с литературными данными. В этом случае, как отмечено в работе [78], может происходить перенос зарядовой плотности между стенками ОСНТ и образован-

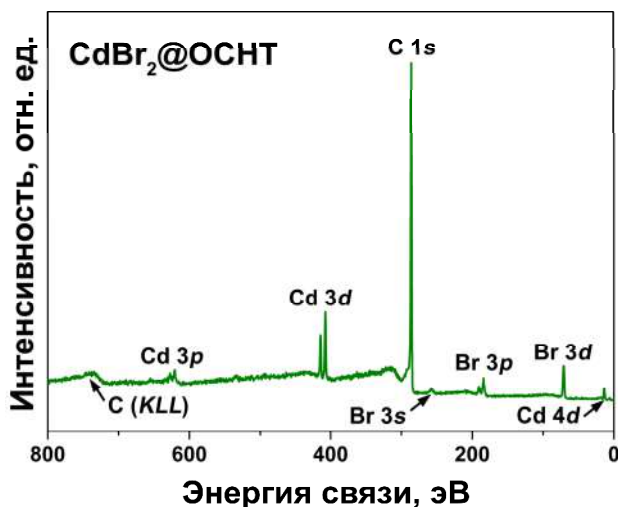


Рис. 2.8. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр образца $\text{CdBr}_2@\text{ОСНТ}$

ными локализованными уровнями. Кроме того, перенос зарядовой плотности, вероятно, является результатом легирования ОСНТ внедренными солями вследствие разницы работ выхода ОСНТ и солей и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. По всей видимости, оба этих эффекта вносят вклад в изменения, наблюдающиеся в спектрах оптического поглощения и спектрах комбинационного рассеяния заполненных нанотрубок, описанные выше.

Дальнейшее исследование модификации электронной структуры ОСНТ, происходящей при заполнении их каналов, было проведено с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рис. 2.8 представлен типичный обзорный спектр РФЭС нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, на примере нанокompозита $\text{CdBr}_2@\text{ОСНТ}$. В спектре присутствуют пики углерода, а также интенсивные пики кадмия и брома, что под-

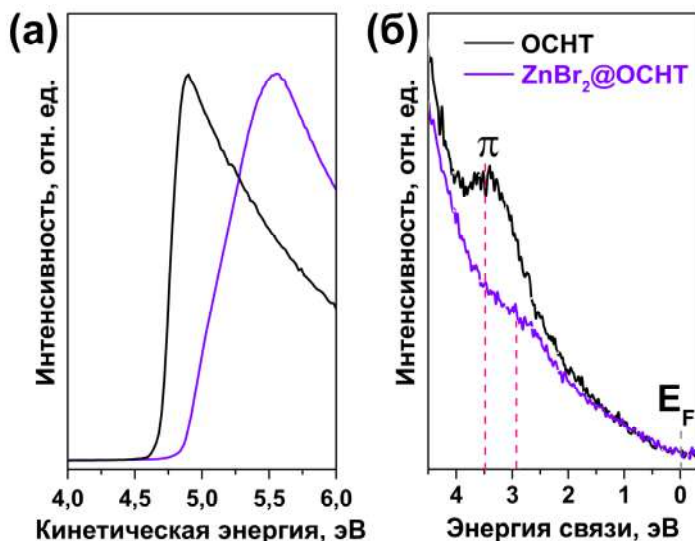


Рис. 2.9. Спектры “истинных” вторичных электронов (а) и валентной зоны (б) незаполненных ОСНТ и углеродных нанотрубок, заполненных ZnBr_2 @ОСНТ

тверждает присутствие галогенида кадмия в образце. Пиков каких-либо других элементов в спектре не наблюдается, что свидетельствует о том, что при внедрении соли в каналы нанотрубок не происходит загрязнения образца, а также химической модификации галогенида металла (например, его окисления, гидратации или разложения), что согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа, обсуждавшимися выше (таблица 2.1).

Для подтверждения предположения о сдвиге уровня Ферми с соответствующим изменением работы выхода электронов, происходящим при заполнении каналов ОСНТ галогенидами металлов, было проведено измерение работы выхода электронов и исследование спектров валентной зоны заполненных нанотрубок.

На рис. 2.9а представлены спектры “истинных” вторичных электронов (то есть электронов ОСНТ, получивших от первич-

ных электронов энергию, достаточную для выхода в вакуум (превышающую работу выхода)) незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных бромидом цинка. Они представляют собой острые пики, максимумы которых расположены, соответственно, при кинетических энергиях 4,9 эВ и 5,6 эВ. Работа выхода электронов соответствует значению кинетической энергии на полувысоте пика [78]. В случае незаполненных нанотрубок эта величина составляет 4,8 эВ, и согласуется с определенным в работе [78] значением 4,6 эВ. В случае нанокompозита $\text{ZnBr}_2@\text{ОСНТ}$ работа выхода увеличивается до 5,1 эВ. Эта величина сопоставима с полученными в работе [78] значениями работ выхода электронов ОСНТ, заполненных галогенидами меди. Поскольку изменение работы выхода напрямую связано с изменением положения уровня Ферми, из полученных данных может быть рассчитан сдвиг уровня Ферми заполненных ОСНТ как разница работ выхода незаполненных и заполненных нанотрубок. Эта величина составляет -0,3 эВ.

В полученном спектре валентной зоны заполненных ОСНТ (рис. 2.9б) отчетливо заметно смещение пика π -резонанса (соответствующего испусканию фотоэлектронов из π -зоны нанотрубок) в сторону энергии Ферми по сравнению с пиком ОСНТ. Так, для чистых трубок положение π -резонанса относительно уровня Ферми равно 3,22 эВ, тогда как для нанокompозита $\text{ZnBr}_2@\text{ОСНТ}$ эта величина составляет 2,96 эВ. Такое поведение можно объяснить изменением работы выхода электронов вследствие заполнения нанотрубок солью. При этом разница положений π -резонанса в случае заполненных и незаполненных ОСНТ соответствует сдвигу уровня Ферми. Эта величина составляет -0,26 эВ и хорошо согласуется со значением, полученным при измерении работы выхода.

Сдвиг уровня Ферми нанотрубок, происходящий при заполнении их каналов, приводит к изменению $\text{C } 1s$ спектра РФЭС. На рис. 2.10 представлены спектры высокого разрешения незаполненных трубок и ОСНТ, заполненных галогенидами никеля,

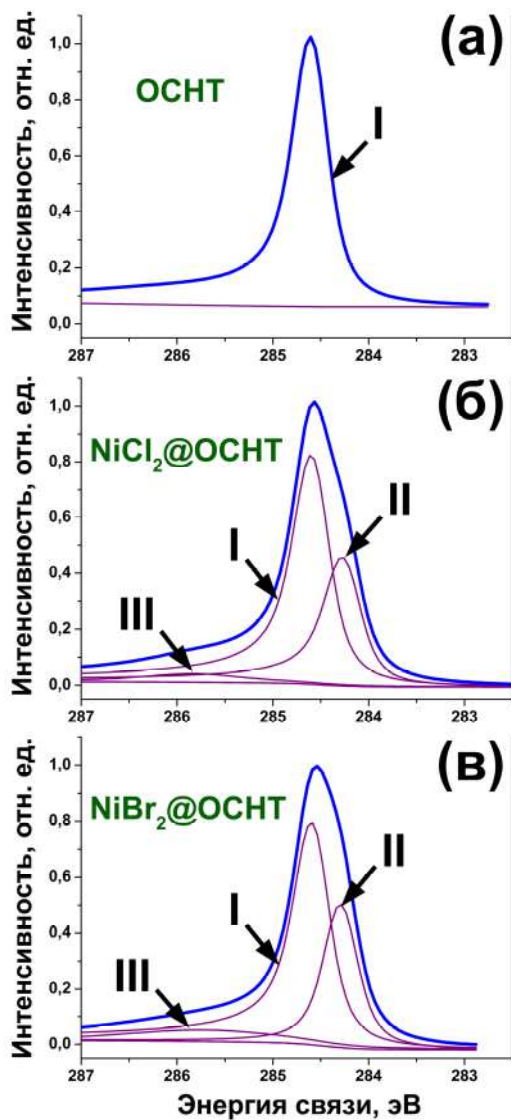


Рис. 2.10. Спектры РФЭС в области C 1s незаполненных ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных NiCl₂ (б) и NiBr₂ (в)

полученные с использованием синхротронного излучения. Спектр пустых ОСНТ представляет собой узкий пик. Он может быть описан одной компонентой, максимум которой расположен при энергии связи 284,60 эВ. Спектры заполненных нанотрубок описываются тремя компонентами (рис. 2.10). Параметры компоненты I в спектрах нанокompозитов сходны с таковыми для незаполненных нанотрубок. Учитывая, что в образцах присутствуют заполненные и незаполненные ОСНТ, эту компоненту можно отнести к незаполненным нанотрубкам в составе нанокompозитов. Компоненты II и III относятся к ОСНТ, заполненным галогенидами никеля.

Компонента II имеет такую же ширину на половине высоты, как компонента I, при этом ее максимум сдвинут в сторону больших энергий связи относительно положения компоненты I на 0,33 эВ для образца $\text{NiCl}_2@\text{ОСНТ}$ и 0,28 эВ – в случае $\text{NiBr}_2@\text{ОСНТ}$. Возникновение подобной дополнительной компоненты наблюдалось в C 1s спектрах РФЭС нанотрубок, заполненных галогенидами серебра [77] и меди [78]. Ее появление было объяснено изменением работы выхода электронов нанотрубок, происходящим при заполнении их каналов, вследствие снижения уровня Ферми ОСНТ и соответствующим сдвигом всех пиков, относящихся к нанокompозитам, в сторону меньших энергий связи. При этом величина сдвига компоненты II относительно положения компоненты I равна величине сдвига уровня Ферми нанотрубок при их заполнении. Такая интерпретация согласуется с данными измерения работы выхода и спектров валентной зоны, описанными выше. Подобное поведение системы, вероятно, обусловлено переносом зарядовой плотности со стенок углеродных нанотрубок на внедренные галогениды никеля, который является результатом акцепторного легирования ОСНТ внедренными соединениями вследствие разницы работ выхода ОСНТ и солей и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. Таким образом, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают результаты спектроскопии ОП и спектроскопии КР.

Появление в $C\ 1s$ спектрах РФЭС менее интенсивной и более уширенной компоненты III, максимум которой сдвинут в сторону больших энергий связи относительно компоненты I на 1,26 эВ в случае хлорида никеля и 1,13 эВ – в случае бромида никеля, остается дискуссионным вопросом. Одним из возможных объяснений является наличие локальных взаимодействий между атомами углерода нанотрубок и атомами внедренных солей [77, 78].

Следует отметить, что интенсивность компоненты II относительно компоненты I выше в спектре образца $NiBr_2@ОСНТ$. Учитывая, что компонента I относится к незаполненным трубкам, а компонента II – к заполненным, можно предположить, что степень заполнения больше в случае ОСНТ, заполненных бромидом никеля. Такой вывод согласуется с данными ПЭМВР, описанными выше.

Несмотря на то, что степень заполнения каналов ОСНТ хлоридом никеля меньше, чем бромидом, в случае образца $NiCl_2@ОСНТ$ наблюдается больший сдвиг компоненты II относительно компоненты I. Это может свидетельствовать о более сильном влиянии на электронную структуру ОСНТ хлорида никеля.

Описанная выше модификация $C\ 1s$ рентгеновских фотоэлектронных спектров ОСНТ, наблюдающаяся при заполнении их каналов галогенидами никеля, является типичным случаем для всех галогенидов, внедренных в каналы нанотрубок в данной работе. Во всех случаях $C\ 1s$ спектры РФЭС описываются тремя компонентами, при этом компонента II сдвинута относительно компоненты I в сторону меньших энергий связи, компонента III – в сторону больших энергий связи. Такая модификация спектров обусловлена переносом зарядовой плотности со стенок трубок на внедренные галогениды металлов в результате акцепторного легирования ОСНТ внедренными соединениями. Полученные результаты согласуются с описанными в литературе данными [77, 78].

В таблице 2.3 обобщены данные математической обработки $C\ 1s$ спектров РФЭС нанотрубок, заполненных галогенидами $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов: образцов $MX_2@ОСНТ$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, X = Cl, Br, I$) и $MCl_3@ОСНТ$ ($M = Pr, Tb, Tm$). Большинство этих данных также представлены в публикациях автора [50-56, 58, 61, 64].

Таблица 2.3. Данные математической обработки C 1s спектров РФЭС образцов $\text{MX}_2@\text{ОСНТ}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и $\text{MCl}_3@\text{ОСНТ}$ ($\text{M} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Tm}$) (BE – положение максимума пика, G - ширина на полувысоте гауссовой составляющей, L - ширина на полувысоте лоренцевой составляющей). В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением компонент незаполненных нанотрубок

Образец	Ком- понента	Природа ком- поненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
				BE, эВ	G, эВ	L, эВ
MnX ₂ @ОСНТ (X= Cl, Br)						
ОСНТ	I	sp ²	1,000	284,38	0,327	0,237
	I	sp ² ОСНТ	0,673	284,25	0,327	0,237
	II	sp ² MnCl ₂ @ОСНТ	0,277	283,82 (-0,43)	0,337	0,208
	III	лок. взаимодей.	0,050	284,57 (+0,32)	0,387	0,010
MnBr ₂ @ОСНТ	I	sp ² ОСНТ	0,594	284,27	0,327	0,237
	II	sp ² MnBr ₂ @ОСНТ	0,308	283,90 (-0,37)	0,350	0,307
	III	лок. взаимодей.	0,098	284,53 (+0,26)	0,400	0,010
	FeX ₂ @ОСНТ (X= Cl, Br, I)					
ОСНТ	I	sp ²	1,000	284,60	0,269	0,260
	I	sp ² ОСНТ	0,426	284,57	0,269	0,260
FeCl ₂ @ОСНТ	II	sp ² FeCl ₂ @ОСНТ	0,255	284,14 (-0,43)	0,269	0,260

Образец	Ком- понента	Природа ком- поненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
				<i>BE</i> , эВ	<i>G</i> , эВ	<i>L</i> , эВ
FeBr ₂ @ОСНТ	III	лок. взаимодействие.	0,319	284,94 (+0,37)	1,124	0,260
	I	<i>sp</i> ² ОСНТ	0,549	284,55	0,269	0,260
FeBr ₂ @ОСНТ	II	<i>sp</i> ² FeBr ₂ @ОСНТ	0,300	284,13 (-0,42)	0,269	0,260
	III	лок. взаимодействие.	0,151	285,08 (+0,53)	0,980	0,260
FeI ₂ @ОСНТ	I	<i>sp</i> ² ОСНТ	0,676	284,53	0,269	0,260
	II	<i>sp</i> ² FeI ₂ @ОСНТ	0,243	284,22 (-0,31)	0,269	0,260
	III	лок. взаимодействие.	0,081	285,96 (+1,43)	1,006	0,260
	<i>CoX₂@ОСНТ (X= Cl, Br, I)</i>					
ОСНТ	I	<i>sp</i> ²	1,000	284,60	0,269	0,260
	I	<i>sp</i> ² ОСНТ	0,490	284,53	0,269	0,260
CoCl ₂ @ОСНТ	II	<i>sp</i> ² CoCl ₂ @ОСНТ	0,294	284,16 (-0,37)	0,269	0,260
	III	лок. взаимодействие.	0,216	285,55 (+1,02)	0,055	1,300
CoBr ₂ @ОСНТ	I	<i>sp</i> ² ОСНТ	0,568	284,58	0,148	0,260
	II	<i>sp</i> ² CoBr ₂ @ОСНТ	0,278	284,19 (-0,39)	0,148	0,260
	III	лок. взаимодействие.	0,154	286,39 (+1,81)	0,015	1,300
CoI ₂ @ОСНТ	I	<i>sp</i> ² ОСНТ	0,478	284,64	0,269	0,260

Образец	Ком- понента	Природа ком- поненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
				<i>BE</i> , эВ	<i>G</i> , эВ	<i>L</i> , эВ
	II	sp^2 CoI ₂ @ОСНТ	0,316	284,29 (-0,35)	0,269	0,260
	III	лок. взаимод.	0,206	285,64 (+1,00)	1,345	0,685
	<i>NiX₂@ОСНТ (X= Cl, Br)</i>					
ОСНТ	I	sp^2	1,000	284,60	0,269	0,260
	I	sp^2 ОСНТ	0,556	284,58	0,269	0,260
	II	sp^2 NiCl ₂ @ОСНТ	0,311	284,25 (-0,33)	0,269	0,260
	III	лок. взаимод.	0,133	285,84 (+1,26)	0,275	1,277
	I	sp^2 ОСНТ	0,503	284,58	0,269	0,260
	II	sp^2 NiBr ₂ @ОСНТ	0,327	284,30 (-0,28)	0,269	0,260
	III	лок. взаимод.	0,170	285,71 (+1,13)	1,200	1,271
<i>ZnX₂@ОСНТ (X= Cl, Br, I)</i>						
ОСНТ	I	sp^2	1,000	284,37	0,143	0,196
	I	sp^2 ОСНТ	0,463	284,43	0,143	0,196
	II	sp^2 ZnCl ₂ @ОСНТ	0,247	284,15 (-0,28)	0,152	0,306
	III	лок. взаимод.	0,290	284,87 (+0,44)	0,715	0,980
	I	sp^2 ОСНТ	0,388	284,33	0,143	0,196

Образец	Ком- понента	Природа ком- поненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
				BE, эВ	G, эВ	L, эВ
	II	sp^2 ZnBr ₂ @ОСНТ	0,425	284,05 (-0,28)	0,182	0,336
	III	лок. взаимод.	0,187	284,69 (+0,36)	0,014	0,777
	I	sp^2 ОСНТ	0,383	284,36	0,143	0,196
ZnI ₂ @ОСНТ	II	sp^2 ZnI ₂ @ОСНТ	0,401	284,11 (-0,25)	0,192	0,360
	III	лок. взаимод.	0,216	284,72 (+0,36)	0,014	0,902
<i>CdX₂@ОСНТ (X= Cl, Br, I)</i>						
ОСНТ	I	sp^2	1,000	284,38	0,327	0,237
	I	sp^2 ОСНТ	0,554	284,38	0,327	0,237
CdCl ₂ @ОСНТ	II	sp^2 CdCl ₂ @ОСНТ	0,370	284,02 (-0,36)	0,375	0,186
	III	лок. взаимод.	0,076	284,63 (+0,25)	0,033	1,040
	I	sp^2 ОСНТ	0,338	284,38	0,327	0,237
CdBr ₂ @ОСНТ	II	sp^2 CdBr ₂ @ОСНТ	0,610	284,02 (-0,36)	0,462	0,055
	III	лок. взаимод.	0,052	284,62 (+0,24)	1,635	0,748
	I	sp^2 ОСНТ	0,679	284,36	0,327	0,237
CdI ₂ @ОСНТ	II	sp^2 CdI ₂ @ОСНТ	0,186	283,97 (-0,39)	0,302	0,024
	III	лок. взаимод.	0,135	284,86 (+0,50)	1,427	1,025

Образец	Ком- понента	Природа ком- поненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
				BE, эВ	G, эВ	L, эВ
MCl ₃ @OCHT (M= Pr, Tb, Tm)						
OCHT	I	sp ²	1,000	284,37	0,143	0,196
	I	sp ² OCHT	0,524	284,38	0,143	0,196
PrCl ₃ @OCHT	II	sp ² PrCl ₃ @OCHT	0,309	284,06 (-0,32)	0,172	0,333
	III	лок. взаимодей.	0,167	284,51 (+0,13)	0,014	0,560
OCHT	I	sp ²	1,000	284,38	0,424	0,234
	I	sp ² OCHT	0,441	284,38	0,600	0,310
TbCl ₃ @OCHT	II	sp ² TbCl ₃ @OCHT	0,244	283,97 (-0,41)	0,780	0,310
	III	лок. взаимодей.	0,315	284,82 (+0,44)	0,600	0,990
TmCl ₃ @OCHT	I	sp ² OCHT	0,464	284,38	0,600	0,310
	II	sp ² TmCl ₃ @OCHT	0,213	283,93 (-0,45)	0,600	0,420
	III	лок. взаимодей.	0,323	284,78 (+0,40)	0,600	1,320

Согласно полученным данным, для галогенидов всех металлов наблюдается увеличение величины сдвига компоненты II относительно компоненты I в ряду иодид-бромид-хлорид металла (таблица 2.3). Например, в случае галогенидов железа при переходе от FeI_2 к FeBr_2 и FeCl_2 величина сдвига увеличивается от 0,31 до 0,41 и 0,42 эВ. В случае галогенидов цинка при переходе от ZnI_2 к ZnBr_2 и ZnCl_2 величина сдвига увеличивается от 0,25 до 0,28 эВ, причем эти значения хорошо согласуются с величинами сдвигов уровня Ферми, полученных при измерении работы выхода и исследовании спектров валентной зоны (рис. 2.9).

Подобная тенденция наблюдалась в литературе для нанотрубок, заполненных галогенидами серебра [77] и меди [78]. Увеличение сдвига уровня Ферми ОСНТ было объяснено увеличением сродства к электрону галогена в ряду I-Br-Cl от 3,059 (I) до 3,365 (Br) и 3,617 (Cl) [79] и, как следствие, наибольшим влиянием на электронную структуру хлоридов металлов. При этом эта тенденция проявляется, несмотря на то, что степени заполнения каналов ОСНТ хлоридами металлов меньше, чем бромиды и иодидами.

Кроме того, наблюдается тенденция уменьшения величины сдвига максимума компоненты II относительно положения для компоненты I в ряду 3*d*-металлов Mn-Fe-Co-Ni-Zn, которая наиболее отчетливо проявляется для хлоридов металлов. Так, величины сдвигов в случае хлоридов 3*d*-металлов составляют 0,43 (MnCl_2), 0,43 (FeCl_2), 0,37 (CoCl_2), 0,33 (NiCl_2) и 0,28 эВ (ZnCl_2) (таблица 2.3). При этом результаты РФЭС согласуются с данными спектроскопии КР: в случаях всех энергий лазера в спектрах КР наблюдалась тенденция уменьшения величин сдвигов пиков G-моды в ряду галогенидов 3*d*-металлов (железо-кобальт-никель) (таблица 2.2). В случае галогенидов 4*d*- и 4*f*-металлов величины сдвигов пиков сопоставимы с таковыми в случае галогенидов марганца и железа.

Таким образом, изменение электронной структуры ОСНТ, наблюдающееся при внедрении в их каналы галогенидов метал-

лов, может быть описано следующим образом. В наноккомпозитах происходит гибридизация π -орбиталей углерода и d -орбиталей металла, то есть наблюдается образование химической связи между стенкой нанотрубки и внедренным галогенидом металла. Этот эффект проявляется как появление дополнительного пика с низкоэнергетической стороны от π -резонанса в $C\ 1s$ рентгеновском спектре поглощения заполненных нанотрубок вследствие возникновения нового локализованного уровня в зонной структуре ОСНТ. Несмотря на то, что он формируется путем гибридизации π -орбиталей углерода и различных d -орбиталей металлов ($3d$, $4d$ или $5d$), энергетическое положение этого уровня приблизительно одинаково для галогенидов разных металлов. В этом случае может происходить перенос зарядовой плотности со стенок ОСНТ на образованные локализованные уровни.

Кроме того, перенос зарядовой плотности является результатом акцепторного легирования ОСНТ внедренными соединениями вследствие разницы работ выхода ОСНТ и солей. Перенос зарядовой плотности происходит со стенок нанотрубок на внедренные соединения и сопровождается выравниванием их уровней Ферми (сдвигом вниз уровня Ферми ОСНТ). По всей видимости, оба описанных эффекта вносят вклад в изменения, наблюдающиеся в спектрах ОП и спектрах КР заполненных нанотрубок. В спектрах ОП наноккомпозитов происходит полное редуцирование пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых ОСНТ. Данные спектроскопии КР свидетельствуют об изменении условий резонансного возбуждения нанотрубок при их заполнении. Кроме того, в спектрах КР наноккомпозитов наблюдается сдвиг пиков G -моды в высокочастотную область, а также изменение ее профиля с характерной для металлических трубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости.

Сдвиг уровня Ферми с соответствующим изменением работы выхода электронов, происходящий при заполнении каналов

ОСНТ галогенидами металлов, подтверждается измерениями работы выхода электронов и спектров валентной зоны. Кроме того, сдвиг уровня Ферми приводит к возникновению дополнительной компоненты в $C 1s$ спектрах РФЭС заполненных нанотрубок, поскольку изменение работы выхода электронов нанотрубок приводит к сдвигу всех пиков, относящихся к нанокompозитам.

Величина сдвига уровня Ферми составляет $\sim 0,3-0,4$ эВ для галогенидов различных металлов. При сопоставлении этих значений с данными спектроскопии ОП можно сделать вывод, что при заполнении каналов нанотрубок происходит сдвиг уровня Ферми ниже первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ. Поэтому наблюдается исчезновение соответствующего пика в спектрах ОП. Величина сдвига уровня Ферми зависит от химической природы внедренного галогенида металла. Для галогенидов всех металлов наблюдается увеличение величины сдвига в ряду иодид-бромид-хлорид металла. Кроме того, наблюдается тенденция уменьшения величины сдвига в ряду $3d$ -металлов $Mn-Fe-Co-Ni-Zn$, которая наиболее отчетливо проявляется для хлоридов металлов. В случае галогенидов $4d$ - и $4f$ - металлов величины сдвигов пиков сопоставимы с таковыми в случае галогенидов марганца и железа.

Таким образом, наблюдается согласование данных спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которые свидетельствуют о существенной модификации электронной структуры ОСНТ, происходящей при заполнении их каналов галогенидами металлов.

2.2 ОСНТ, заполненные халькогенидами металлов

2.2.1 Исследование пористости наноккомпозитов

Исследование пористости нанотрубок, заполненных халькогенидами металлов, было проведено методом капиллярной конденсации азота при 77 К. Согласно полученным данным, заполнение каналов ОСНТ приводит к существенному изменению их пористости. Как и в случае галогенидов металлов (см. раздел 2.1), наблюдается значительное уменьшение удельной площади поверхности до величин $7-15 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ (по сравнению со значением $1070 \pm 110 \text{ м}^2/\text{г}$ для незаполненных ОСНТ с открытыми концами) и уменьшение вклада внутренних каналов ОСНТ в распределение пор по размерам.

В качестве примера на рис. 2.11 представлены данные исследования образца нанотрубок, заполненных теллуридом олова. На графике распределения пор по размерам (синяя кривая) вклад пор с радиусом 0,60-0,75 нм, то есть внутренних каналов ОСНТ, очень мал. Основной вклад в общую площадь поверхности вносят треугольные полости между плотноупакованными ОСНТ в пучке ($r_{\text{пор}} < 0,50 \text{ нм}$) и поры, соответствующие дефектам упаковки ОСНТ в пучке, а также другим порам в порошкообразном образце ($r_{\text{пор}} = 0,75-8,00 \text{ нм}$) (фиолетовая кривая). Полученные данные свидетельствуют о заполнении, по крайней мере, концов ОСНТ наночастицами вводимой соли.

2.2.2 Анализ степени заполнения каналов нанотрубок и степени кристаллизации внедренных веществ

Для исследования степени заполнения каналов нанотрубок и степени кристаллизации внедренных халькогенидов металлов образцы были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

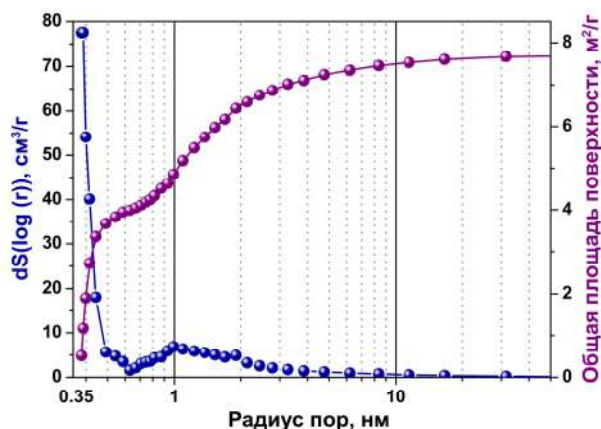


Рис. 2.11. Данные капиллярной конденсации азота при 77 К для нанотрубок, заполненных теллуридом олова

Согласно полученным данным, при внедрении всех халькогенидов происходит заполнение каналов нанотрубок. Степень заполнения каналов ОСНТ (то есть отношение длины заполненных участков нанотрубок к общей анализируемой длине ОСНТ) зависит от химической природы внедренного халькогенида металла и составляет 40-80%. При этом введенные химические соединения формируют в каналах ОСНТ как аморфные частицы, так и нанокристаллы с упорядоченной структурой. В таблице 2.4 обобщены данные о степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных халькогенидов металлов.

Следует отметить, что все халькогениды металлов, представленные в таблице 2.4, кроме SnSe [27], были внедрены в каналы ОСНТ впервые. При этом достигнутые в настоящей работе степени заполнения каналов ОСНТ (до 80 %) достаточно велики по сравнению с описанными в литературе данными [44-47].

Из полученных данных следует, что степень заполнения и степень кристаллизации взаимосвязаны с химической природой введенной соли. В случае всех металлов наблюдается тенденция повышения степени заполнения каналов нанотрубок с увели-

Таблица 2.4. Степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных халькогенидов металлов, и соотношения числа атомов металла и халькогена в наноккомпозитах

Образец	Степень заполнения, % ($\pm 10\%$)	Степень кристаллизации	$N_{\text{ат}}(\text{металл}): N_{\text{ат}}(\text{галоген})$ ($\pm 0,1$)
GaSe@ОСНТ	60	аморфный + кристаллический	1,0:1,1
GaTe@ОСНТ	80	кристаллический	1,0:1,2
Bi ₂ Se ₃ @ОСНТ	50	аморфный + кристаллический	1,0:1,6
Bi ₂ Te ₃ @ОСНТ	70	кристаллический	1,0:1,5
SnS@ОСНТ	40	аморфный	1,0:1,1
SnSe@ОСНТ	50	аморфный + кристаллический	1,0:1,2
SnTe@ОСНТ	80	кристаллический	1,0:1,1

чением радиуса аниона ($r_{(S^{2-})} = 0,184$ нм, $r_{(Se^{2-})} = 0,198$ нм, $r_{(Te^{2-})} = 0,221$ нм [79]). Для селенидов металлов эта величина составляет 50-60%, для теллуридов – 70-80%. В случае халькогенидов олова при переходе от сульфида к селениду и теллуриду степень заполнения возрастает от 40% до 50% и 80%, соответственно. Максимальная степень заполнения наблюдается в случае GaTe и SnTe (80%) (таблица 2.4).

Степень кристаллизации также повышается с увеличением радиуса аниона. Например, сульфид олова формирует в каналах нанотрубок аморфную фазу, селенид – смесь аморфной и кристаллической. При этом заполнение углеродных нанотрубок теллуридом олова приводит к формированию нанокристаллов с упорядоченной структурой (таблица 2.4).

Вероятно, тенденция увеличения степени заполнения и степени кристалличности с увеличением радиуса халькогена ана-

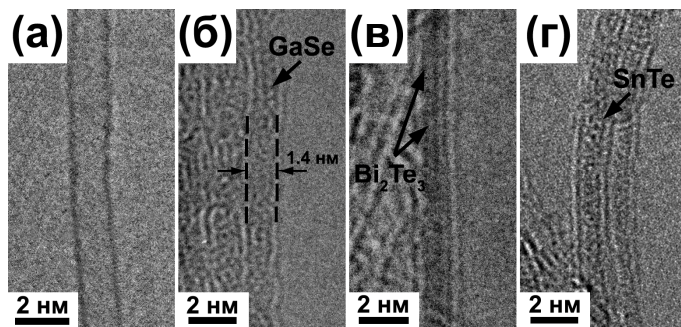


Рис. 2.12. Данные ПЭМВР незаполненной ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных селенидом галлия (б), теллуридом висмута (в) и теллуридом олова (г)

логична той, которая наблюдалась в случае галогенидов металлов (см. раздел 2.1). В случае сульфида и селенида металла диаметр наночастицы существенно меньше диаметра внутреннего канала ОСНТ, в результате атомы соли оказываются достаточно подвижными в канале нанотрубки, что затрудняет стабилизацию кристаллической структуры. В противоположность, в случае теллурида металла диаметр кристалла близок к диаметру внутреннего канала ОСНТ, поэтому происходит стабилизация нанокристалла.

На рис. 2.12 представлены микрофотографии ПЭМВР незаполненной ОСНТ и нанотрубок, заполненных селенидом галлия, теллуридом висмута и теллуридом олова. При сопоставлении микрофотографий пустой единичной ОСНТ и трубок в составе нанокомпозитов, в каналах последних можно различить периодически расположенные вдоль оси ОСНТ элементы контраста (соответствующие отдельным атомам соли), то есть внутри каналов нанотрубок присутствуют нанокристаллы халькогенидов металлов с упорядоченной структурой.

Таким образом, в данной работе каналы нанотрубок впервые были заполнены халькогенидами галлия ($A^{III}B^{VI}$), висмута ($A^{V}B^{VI}$) и олова ($A^{IV}B^{VI}$) с высокой степенью заполнения, при этом внутри каналов ОСНТ были сформированы нанокристаллы

с упорядоченной структурой диаметром ~ 1 нм. Следует отметить, что, несмотря на то, что в публикации [91] для внедрения в каналы ОСНТ тугоплавких халькогенидов металлов ($T_{пл} > 800^\circ\text{C}$) был предложен двустадийный метод, в настоящей работе для заполнения нанотрубок халькогенидами металлов, обладающими температурами плавления до 960°C (GaSe), был успешно применен одностадийный метод из расплава.

2.2.3 Изучение химического состава образцов

Для анализа химического состава образцы нанотрубок, заполненные халькогенидами металлов, были исследованы методом рентгеноспектрального микроанализа. Полученные данные о соотношении числа атомов металла и халькогена в нанокomпозитах представлены в таблице 2.4. Эти результаты свидетельствуют о сохранении стехиометрических количеств атомов металла и халькогена в образцах заполненных нанотрубок и подтверждают тот факт, что при внедрении солей в каналы нанотрубок не происходит их значительной химической модификации (например, окисления или разложения). На рис. 2.13 в качестве примера представлены данные для образцов ОСНТ, заполненных халькогенидами висмута. В полученных спектрах наблюдаются интенсивные пики углерода, висмута и халькогена. Наличие в спектрах малоинтенсивных пиков кислорода, вероятно, связано с формированием $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{OH}$ связей на внешней поверхности ОСНТ в процессе открытия их концов. Пик кремния в спектрах относится к кремниевой подложке, на которую наносили образец для проведения измерений.

2.2.4 Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ

Изучение электронной структуры нанотрубок, заполненных халькогенидами металлов, было проведено методами спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинацион-

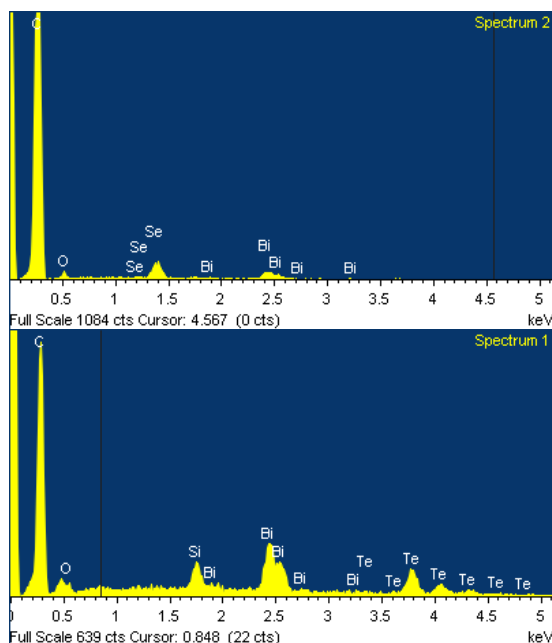


Рис. 2.13. Данные рентгеноспектрального микроанализа образцов $\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{OCHT}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{OCHT}$

ного рассеяния, рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

В спектрах оптического поглощения нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, висмута и олова не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ, которые имели место в случае нанотрубок, заполненных галогенидами металлов (см. раздел 2.1). На рис. 2.14 представлены спектры ОП нанотрубок, заполненных теллуридами галлия, висмута и олова в сопоставлении со спектром исходных ОСНТ. Из этих данных следует, что при заполнении каналов нанотрубок не происходит погасания электронных переходов между первыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых нанотрубок, поскольку в спектрах не наблюдается ис-

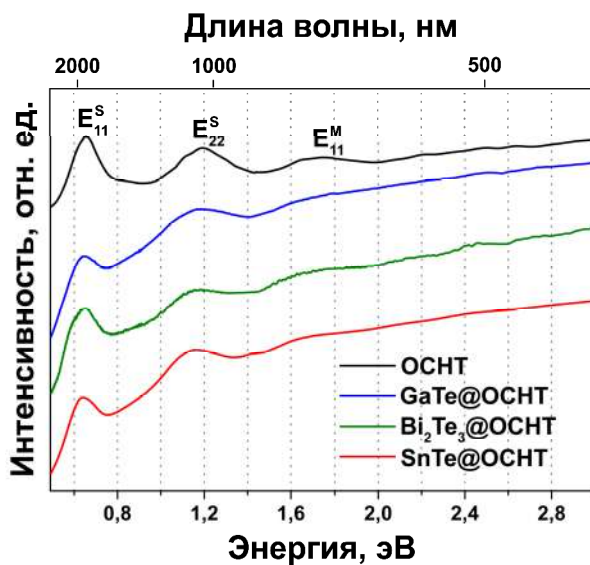


Рис. 2.14. Спектры оптического поглощения незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных теллуридами галлия, висмута и олова

чезновение пика E_{11}^S . Это свидетельствует о том, что если перенос зарядовой плотности и имеет место в данных системах, уровень Ферми остается выше первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса зарядовой плотности со стенок нанотрубок и сдвига уровня Ферми вниз) или ниже первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса зарядовой плотности на стенки нанотрубок и сдвига уровня Ферми вверх). Однако из полученных данных нельзя сделать однозначный вывод о наличии переноса зарядовой плотности в заполненных нанотрубках.

Дальнейшее исследование электронной структуры нанотрубок, заполненных халькогенидами металлов, было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. В таблице 2.5 представлены данные о положении пиков в RBM- и G-обла-

сти спектров КР образцов GaX@ОСНТ ($X = \text{Se}, \text{Te}$), $\text{Bi}_2\text{X}_3\text{@ОСНТ}$ ($X = \text{Se}, \text{Te}$) и SnX@ОСНТ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), полученных с использованием лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514 \text{ нм}$), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ нм}$) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785 \text{ нм}$). Большинство этих данных также представлены в публикациях автора [55, 57, 59, 66]. Из этих данных следует, что величина сдвига пиков в спектрах заполненных нанотрубок по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ зависит от химической природы внедренного в канал нанотрубки халькогенида (главным образом, от вида входящего в его состав металла) и энергии использованного лазерного излучения. При этом наибольшие изменения наблюдаются в спектрах КР ОСНТ, заполненных халькогенидами галлия, тогда как в спектрах нанотрубок, заполненных соединениями висмута и олова, не происходит значительных изменений.

Таблица 2.5. Данные о положении пиков в RBM- и G-области спектров КР композитов GaX@ОСНТ (X = Se, Te), Bi₂X₃@ОСНТ (X = Se, Te) и SnX@ОСНТ (X = S, Se, Te), полученных при использовании лазера с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением для незаполненных нанотрубок

Образец	E _{ex} , эВ	RBM-область, см ⁻¹			G-область, см ⁻¹		
					G ⁻ _{мет}	G ⁻ _{n/n}	G ⁺
ОСНТ	2,41	161	171	182	1556	1570	1593
GaSe@ОСНТ		157 (-4)	170 (-1)	181 (-1)	1558 (+2)	1573 (+3)	1595 (+2)
GaTe@ОСНТ		159 (-2)	169 (-2)	181 (-1)	1555 (-1)	1568 (-2)	1592 (-1)
Bi ₂ Se ₃ @ОСНТ		160 (-1)	171	181 (-1)	1554 (-2)	1569 (-1)	1592 (-1)
Bi ₂ Te ₃ @ОСНТ		159 (-2)	170 (-1)	181 (-1)	1555 (-1)	1570	1594 (+1)
SnS@ОСНТ		162 (+1)	172 (+1)	183 (+1)	1554 (-2)	1570	1593
SnSe@ОСНТ		162 (+1)	172 (+1)	182	1555 (-1)	1570	1593
SnTe@ОСНТ		159 (-2)	170 (-1)	181 (-1)	1557 (+1)	1571 (+1)	1594 (+1)
ОСНТ	1,96	156	172		1546	1564	1592
GaSe@ОСНТ		155 (-1)	170 (-2)		1556 (+10)	1573 (+9)	1594 (+2)
GaTe@ОСНТ		155 (-1)	171 (-1)		1551 (+5)	1568 (+4)	1591 (-1)

Образец	$E_{\text{ex}}, \text{эВ}$	RBM-область, см^{-1}			G-область, см^{-1}		
					$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
$\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{OCHT}$	1,96	157 (+1)	173 (+1)		1546	1565 (+1)	1592
$\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{OCHT}$		154 (-2)	172		1547 (+1)	1565 (+1)	1592
$\text{SnS}@\text{OCHT}$		157 (+1)	172		1547 (+1)	1566 (+2)	1591 (-1)
$\text{SnSe}@\text{OCHT}$		157 (+1)	173 (+1)		1547 (+1)	1566 (+2)	1591 (-1)
$\text{SnTe}@\text{OCHT}$		155 (-1)	170 (-2)		1547 (+1)	1566 (+2)	1590 (-2)
OCHT	1,58	161	171		1552	1568	1591
$\text{GaSe}@\text{OCHT}$		158 (-3)	172 (+1)		1558 (+6)	1576 (+8)	1594 (+3)
$\text{GaTe}@\text{OCHT}$		162 (+1)	172 (+1)		1557 (+5)	1571 (+3)	1590 (-1)
$\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{OCHT}$		160 (-1)	172 (+1)		1551 (-1)	1569 (+1)	1592 (+1)
$\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{OCHT}$		159 (-2)	172 (+1)		1551 (-1)	1568	1590 (-1)
$\text{SnS}@\text{OCHT}$		162 (+1)	172 (+1)		1553 (+1)	1570 (+2)	1592 (+1)
$\text{SnSe}@\text{OCHT}$		160 (-1)	172 (+1)		1553 (+1)	1569 (+1)	1592 (+1)
$\text{SnTe}@\text{OCHT}$		160 (-1)	172 (+1)		1554 (+2)	1570 (+2)	1593 (+2)

На рис. 2.15 в качестве примера показаны RBM- и G-области спектров комбинационного рассеяния незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных селенидом галлия, теллуридом висмута и сульфидом олова, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм).

В RBM-области спектров ОСНТ, заполненных халькогенидами металлов, полученных при применении всех энергий лазера, наблюдаются незначительные изменения по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ: происходит сдвиг пиков на 1-2 см^{-1} в случае Bi_2Te_3 и SnS и 1-4 см^{-1} – в случае GaSe , что может соответствовать незначительному изменению диаметра нанотрубок при их заполнении. При этом во всех спектрах практически не изменяется соотношение интенсивностей пиков RBM-моды при переходе от незаполненных ОСНТ к нанокomпозитам. В частности, не происходит существенного изменения профиля RBM-моды в спектрах, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), которое имело место в случае нанотрубок, заполненных галогенидами металлов (см. раздел 2.1). Это свидетельствует о сохранении условий резонансного возбуждения нанотрубок при их заполнении.

Изменения, наблюдающиеся в G-области спектров КР ОСНТ, заполненных халькогенидами металлов, зависят от их химической природы. В спектрах образца GaSe@ОСНТ наблюдается существенный сдвиг пиков в высокочастотную область на 2-10 см^{-1} . Это изменение аналогично тому, которое наблюдалось в случае галогенидов металлов, и возникновение сдвига может быть связано с изменением энергии связи C-C и электронной структуры нанотрубок при заполнении их каналов вследствие переноса зарядовой плотности между стенками ОСНТ и внедренным селенидом галлия. Это предположение подтверждается наблюдаемым изменением профиля G-моды в спектрах заполненных ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). В этих спектрах происходит изменение соотношения интенсивностей пиков G-

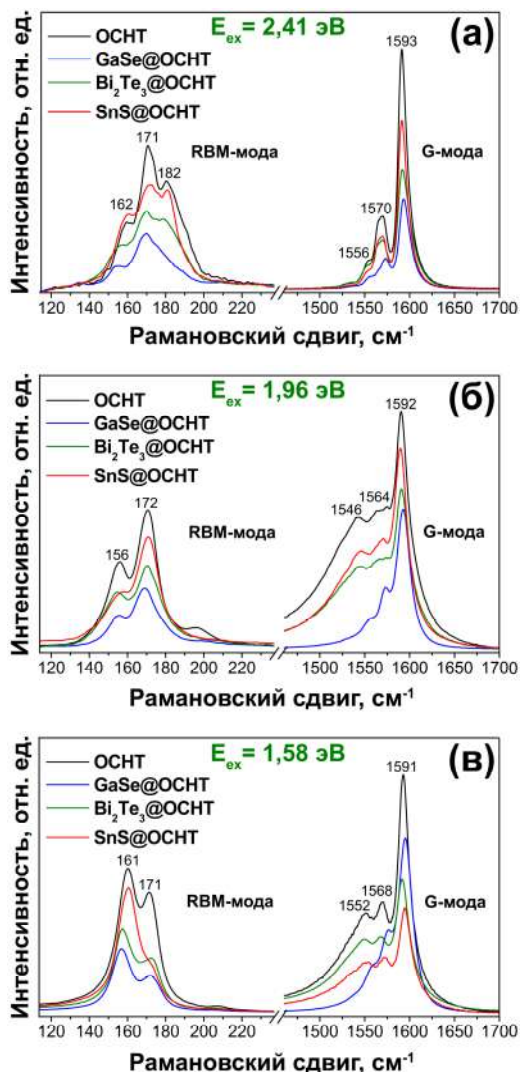


Рис. 2.15. RBM- и G-области спектров КР незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных GaSe, Bi₂Te₃ и SnS, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{ex} = 514$ нм) (а), 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм) (б) и 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм) (в)

моды, что приводит к модификации профиля с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости (рис. 2.15б, в). Подобная тенденция наблюдалась для нанотрубок, заполненных галогенидами металлов (см. раздел 2.1), и может быть связана с изменением энергии резонансного возбуждения нанотрубок при их заполнении, приводящим к детектированию полупроводниковых нанотрубок вместо металлических при использовании лазера с той же энергией.

В G-областях спектров нанотрубок, заполненных халькогенидами висмута и олова, наблюдаются несущественные сдвиги пиков на $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$, при этом в спектрах этих образцов, полученных при применении энергий лазера $1,96\text{ (}\lambda_{\text{ex}} = 633\text{ нм)}$ и $1,58\text{ эВ (}\lambda_{\text{ex}} = 785\text{ нм)}$, не наблюдается изменение профиля G-моды, которое происходило в случае GaSe. Это может свидетельствовать о том, что внедрение в каналы нанотрубок халькогенидов висмута и олова не приводит к изменению их электронной структуры, что согласуется с данными спектроскопии оптического поглощения, описанными выше.

Для выявления локальных взаимодействий между введенными халькогенидами металлов и стенками ОСНТ образцы были исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 2.16 представлены C 1s спектры РСП незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных селенидом галлия, теллуридом висмута и теллуридом олова.

В спектрах заполненных нанотрубок, как и в спектре незаполненных ОСНТ, присутствуют два основных пика: π^* -резонанс, расположенный при энергии $285,4\text{ эВ}$, и σ^* -резонанс, расположенный при $291,7\text{ эВ}$. При этом в спектрах нанокмпозитов не наблюдается изменений относительно спектра пустых нанотрубок. В частности, отсутствует дополнительный пик со стороны меньших энергий от π^* -резонанса, который появлялся в спектрах ОСНТ, заполненных галогенидами металлов (см. раздел 2.1). Это может свидетельствовать о том, что при заполнении каналов нанотрубок халькогенидами металлов не проис-

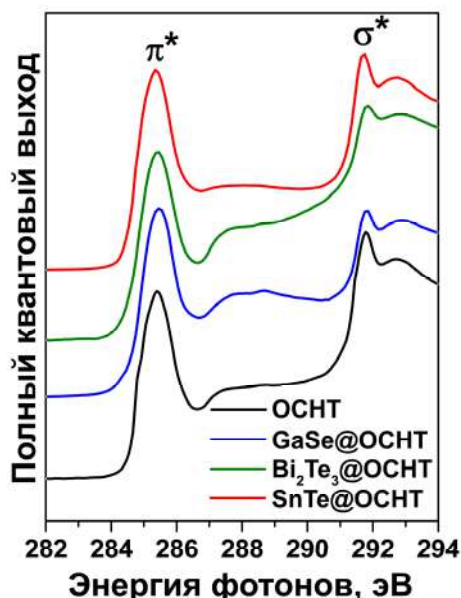


Рис. 2.16. C 1s рентгеновские спектры поглощения незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных GaSe, Bi₂Te₃ и SnTe

ходит образования химической связи со стенками ОСНТ.

Дальнейшее исследование электронной структуры заполненных нанотрубок было проведено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рис. 2.17 представлен типичный обзорный спектр РФЭС нанотрубок, заполненных халькогенидами металлов, на примере нанокompозита GaSe@ОСНТ. В спектре присутствуют пики углерода, а также интенсивные пики галлия и селена, что подтверждает присутствие селенида галлия в образце. При этом в спектре отсутствуют пики каких-либо других элементов, что свидетельствует о том, что при внедрении соли в каналы ОСНТ не происходит загрязнения образца, а также химической модификации соединения (например, его окисления или разложения), что согласуется с данными рентгеноспектрального микроанализа (таблица 2.4).

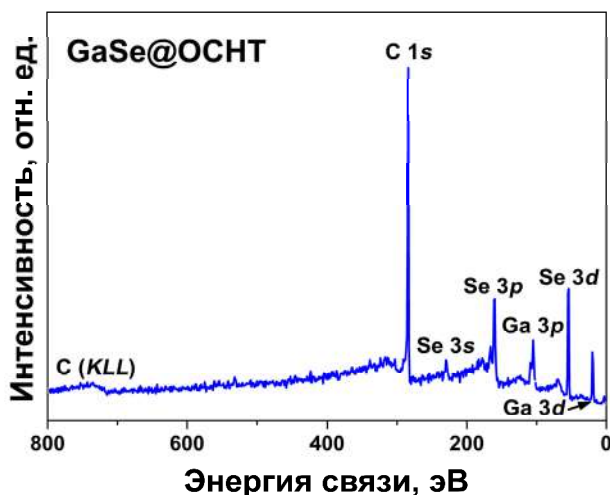


Рис. 4.17. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр образца GaSe@ОСНТ

Для подтверждения высказанного ранее предположения о том, что заполнение нанотрубок халькогенидами висмута и олова не приводит к изменению электронной структуры ОСНТ, было проведено измерение работы выхода электронов и исследование спектров валентной зоны образцов.

На рис. 2.18 представлены спектры “истинных” вторичных электронов и спектры валентной зоны незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных теллуридом олова. Работа выхода электронов, определенная как значение кинетической энергии на полувысоте пика в спектре “истинных” вторичных электронов, составляет 4,9 эВ в случае наноккомпозита, то есть происходит изменение на 0,1 эВ по сравнению с величиной для незаполненных нанотрубок (4,8 эВ), что находится в пределах погрешности эксперимента (рис. 2.18а). Поскольку изменение работы выхода напрямую связано с изменением положения уровня Ферми, из полученных данных следует, что при заполнении каналов нанотрубок не происходит сдвига уровня Ферми ОСНТ.

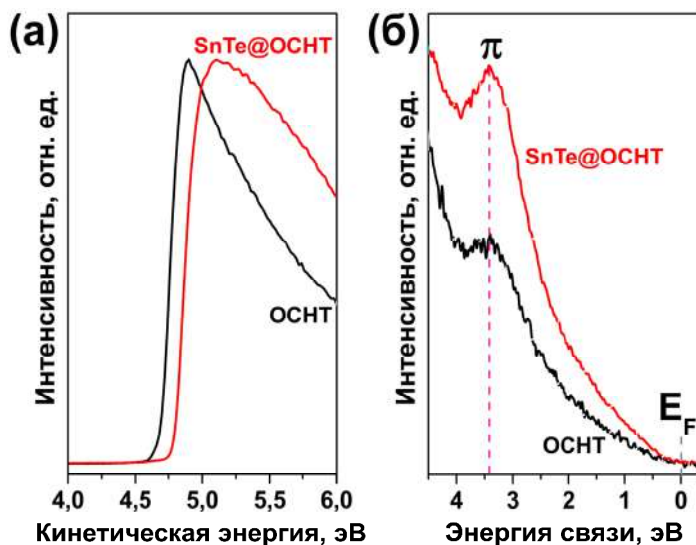


Рис. 2.18. Спектры “истинных” вторичных электронов (а) и валентной зоны (б) незаполненных ОСНТ и углеродных нанотрубок, заполненных теллуридом олова

Данные исследования спектров валентной зоны подтверждают результаты измерения работы выхода. В полученных спектрах нанокompозита не происходит сдвига π -резонанса по сравнению со спектром пустых ОСНТ (рис. 2.18б). Этот случай отличается от тенденции, наблюдавшейся для нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, в спектрах которых π -резонанс смещался в сторону энергии Ферми (см. раздел 2.1).

Результаты исследования C 1s рентгеновских фотоэлектронных спектров образцов согласуются с данными других методов исследования, обсуждавшимися выше, и свидетельствуют о том, что внедрение в каналы нанотрубок халькогенидов галлия приводит к модификации электронной структуры ОСНТ, тогда как халькогениды висмута и олова не оказывают на них влияния. В таблице 2.6 обобщены результаты математической обработки C 1s спектров РФЭС нанотрубок, заполненных GaX@ОСНТ

(X = Se, Te), $\text{Bi}_2\text{X}_3@\text{ОСНТ}$ (X = Se, Te) и $\text{SnX}@\text{ОСНТ}$ (X = S, Se, Te). Большинство этих данных также представлены в публикациях автора [55, 57, 59, 66].

Таблица 2.6. Результаты математической обработки $C 1s$ спектров РФЭС образцов $GaX@OCHT$ ($X = Se, Te$), $Bi_2X_3@OCHT$ ($X = Se, Te$) и $SnX@OCHT$ ($X = S, Se, Te$) (BE – положение максимума пика, G и L - ширины на полувысоте гауссовой и лоренцевой составляющей). В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением компоненты незаполненных трубок

Образец	Ком- понента	Природа ком- поненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
				$BE, эВ$	$G, эВ$	$L, эВ$
OCHT	I	sp^2	1,000	284,38	0,327	0,237
$GaX@OCHT$ ($X = Se, Te$)						
GaSe@OCHT	I	sp^2 OCHT	0,621	284,38	0,327	0,237
	II	sp^2 GaSe@OCHT	0,297	284,10 (-0,28)	0,871	0,998
	III	лок. взаимод.	0,082	284,80 (+0,42)	5,000	5,000
GaTe@OCHT	I	sp^2 OCHT	0,655	284,38	0,327	0,237
	II	sp^2 GaTe@OCHT	0,239	284,14 (-0,24)	0,696	0,977
	III	лок. взаимод.	0,106	285,08 (+0,70)	3,623	5,000
$Bi_2X_3@OCHT$ ($X = Se, Te$)						
$Bi_2Se_3@OCHT$	I	sp^2 OCHT	1,000	284,35	0,408	0,267
$Bi_2Te_3@OCHT$	I	sp^2 OCHT	1,000	284,33	0,428	0,290
$SnX@OCHT$ ($X = S, Se, Te$)						
SnS@OCHT	I	sp^2 OCHT	1,000	284,37	0,355	0,192
SnSe@OCHT	I	sp^2 OCHT	1,000	284,35	0,422	0,123
SnTe@OCHT	I	sp^2 OCHT	1,000	284,41	0,357	0,253

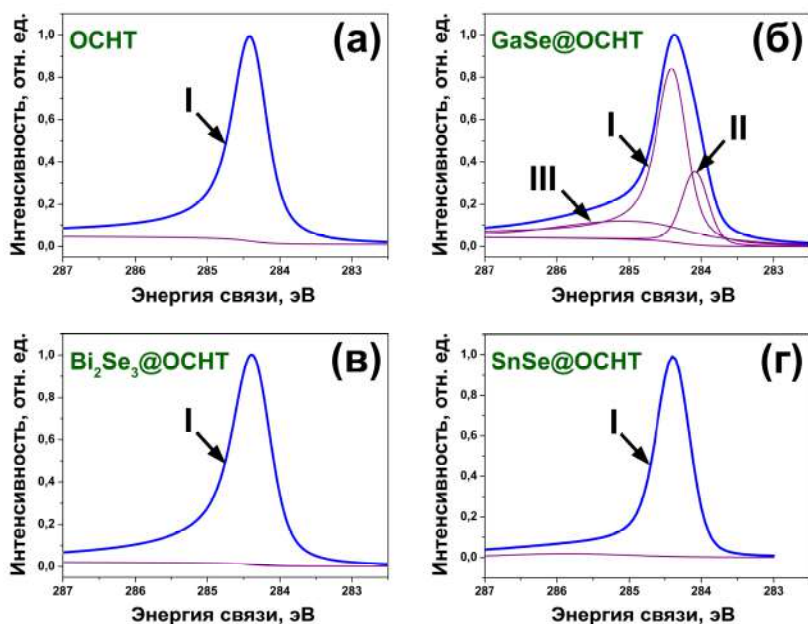


Рис. 2.19. Спектры РФЭС в области C 1s незаполненных ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных селенидами галлия (б), висмута (в) и олова (г)

Согласно полученным данным, C 1s спектры РФЭС нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, описываются тремя компонентами, тогда как спектры ОСНТ, заполненных халькогенидами висмута и олова, могут быть описаны одной компонентой, также как и спектр исходных нанотрубок. На рис. 2.19 в качестве примера представлены данные для незаполненных ОСНТ и нанотрубок, в каналы которых были внедрены GaSe, Bi₂Se₃ и SnSe.

Параметры компоненты I в спектре образца GaSe@ОСНТ (рис. 2.19б) сходны с таковыми для незаполненных нанотрубок (рис. 2.19а), поэтому эту компоненту можно отнести к пустым нанотрубкам в составе наноккомпозита. Компоненты II и III относятся к ОСНТ, заполненным селенидом галлия. Компонента II

имеет такую же ширину на половине высоты как компонента I, при этом ее максимум сдвинут в сторону больших энергий связи относительно положения компоненты I на 0,28 эВ. Возникновение подобной дополнительной компоненты наблюдалось в С 1s спектрах РФЭС нанотрубок, заполненных галогенидами металлов (см. раздел 2.1). Вероятно, ее появление обусловлено изменением работы выхода электронов нанотрубок, происходящим при заполнении их каналов, вследствие снижения уровня Ферми и соответствующим сдвигом всех пиков, относящихся к наноккомпозитам, в сторону меньших энергий связи. Как и в случае галогенидов металлов, такое поведение системы может быть обусловлено переносом зарядовой плотности со стенок ОСНТ на внедренный селенид галлия, который является результатом акцепторного легирования ОСНТ внедренным соединением вследствие разницы работ выхода ОСНТ и соли и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. Такая интерпретация согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния.

Следует отметить, что сдвиг максимума компоненты II относительно компоненты I уменьшается при переходе от GaSe@ОСНТ к GaTe@ОСНТ от 0,28 эВ до 0,24 эВ (таблица 2.6), что может свидетельствовать о большем смещении уровня Ферми нанотрубок, заполненных селенидом галлия. При этом величина сдвига уровня Ферми, наблюдающаяся при заполнении ОСНТ халькогенидами галлия, меньше расстояния между уровнем Ферми и первой сингулярностью Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ (0,32 эВ), полученного из данных спектроскопии ОП (см. раздел 2.1). Поэтому при заполнении ОСНТ происходит сдвиг вниз уровня Ферми ОСНТ, при этом он остается выше этой сингулярности. Вследствие этого в спектрах оптического поглощения не наблюдается исчезновение пика E_{11}^S .

Спектры образцов Bi₂Se₃ и SnSe@ОСНТ могут быть описаны одной компонентой, максимум которой соответствует энергии связи 284,35 эВ, а параметры – схожи с таковыми для неза-

полненных нанотрубок. Принимая во внимание данные ПЭМ высокого разрешения, которые подтверждают заполнение каналов нанотрубок халькогенидами висмута и олова, можно сделать вывод о том, что компонента I в наноккомпозитах относится к заполненным нанотрубкам, а отсутствие в спектрах других компонент, которые наблюдались в случае ОСНТ, заполненных галогенидами металлов и халькогенидами галлия, свидетельствует о том, что при внедрении в каналы ОСНТ халькогенидов висмута и олова не происходит изменения электронной структуры ОСНТ.

Таким образом, для образцов нанотрубок, заполненных халькогенидами металлов наблюдается согласование данных спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской спектроскопии поглощения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Эти данные свидетельствуют о том, что при заполнении каналов нанотрубок халькогенидами металлов не происходит образования химической связи со стенками ОСНТ. При внедрении в каналы нанотрубок халькогенидов галлия происходит акцепторное легирование ОСНТ и перенос зарядовой плотности со стенок нанотрубок на введенные соединения. Заполнение нанотрубок халькогенидами висмута и олова не приводит к модификации электронной структуры ОСНТ.

2.3 ОСНТ, заполненные металлами

2.3.1 Исследование степени заполнения каналов ОСНТ

Для исследования степени заполнения каналов нанотрубок серебром и медью образцы были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 2.20 представлены микрофотографии образцов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ в сопоставлении с данными для незаполненных нанотрубок. Из этих данных следует, что процесс синтеза приводит к заполнению каналов нанотрубок: при сопоставлении микрофотографий незаполненной единичной ОСНТ и трубок в составе нанокомпозитов, в каналах последних можно различить атомы металлов.

Степень заполнения каналов нанотрубок (то есть отношение длины заполненных участков ОСНТ к общей анализируемой длине), которую определяли путем измерения длины соответствующих участков нанотрубок на полученных изображениях ПЭМВР при общей анализируемой длине ОСНТ не менее 1 мкм, составила ~30% в случае серебро-содержащих трубок и ~20% – для медьсодержащих ОСНТ. Эти величины меньше достигнутых в случае галогенидов и халькогенидов металлов (см. разделы 2.1 и 2.2), что объясняется возможностями использованного для внедрения металлов метода из раствора, позволяющего достичь степеней заполнения не более 30-40%.

Следует отметить, что на полученных микрофотографиях не было обнаружено металлических наночастиц на внешней поверхности ОСНТ, что, вероятно, было достигнуто благодаря включению в процесс синтеза многоступенчатой процедуры фильтрации и промывки образца от избытка нитратов металлов, при химической модификации которых образовывались металлические серебро и медь.

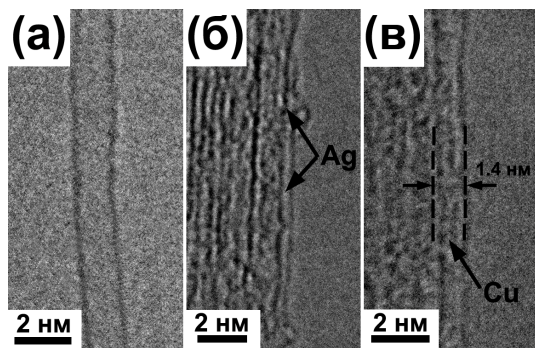


Рис. 2.20. Данные ПЭМВР незаполненных нанотрубок диаметром 1,4 нм (а) и ОСНТ, заполненных серебром (б) и медью (в)

2.3.2 Изучение химического состава наноккомпозитов

Для подтверждения формирования металлических серебра и меди в процессе синтеза наноккомпозиты были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2.21 показаны спектры РФЭС в области $\text{Ag } 3d$ для образца Ag@ОСНТ и в области $\text{Cu } 2p$ для образца Cu@ОСНТ .

В спектре серебросодержащего образца (рис. 2.21а) присутствуют два пика, максимумы которых расположены при энергиях связи 374,2 и 368,2 эВ. В спектре исходных ОСНТ эти пики отсутствовали. Положение максимумов пиков дублета $\text{Ag } 3d$ и форма спектра соответствуют серебру в нулевой степени окисления, для которого пики $\text{Ag } 3d_{3/2}$ и $\text{Ag } 3d_{5/2}$ расположены, соответственно, при энергиях связи 374,3 и 368,3 эВ [92]. Кроме того, в спектре отсутствуют дополнительные пики, соответствующие окисленному серебру (для которого пик $\text{Ag } 3d_{5/2}$ расположен при 367,4-368,0 эВ [92]). Таким образом, в каналах трубок присутствует только металлическое серебро.

В спектре медьсодержащего образца (рис. 2.21б) также наблюдаются два пика, расположенных при энергиях связи 952,4 и 932,6 эВ, которые отсутствовали в спектре незаполненных нанотрубок. Энергетическое положение этих пиков и форма спек-

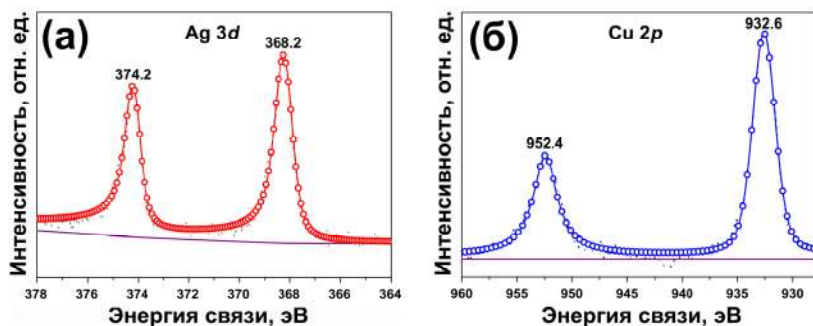


Рис. 2.21. Рентгеновские фотоэлектронные спектры нанотрубок, заполненных серебром, в области Ag 3d (а) и ОСНТ, заполненных медью, в области Cu 2p (б)

тра сходны с таковыми для меди в нулевой степени окисления, для которой пики Cu 2p_{1/2} и Cu 2p_{3/2} находятся при энергиях связи 952,5 и 932,7 эВ, соответственно [92]. При этом в спектре не наблюдаются пики, относящиеся к окисленной меди (для Cu₂O пик Cu 2p_{3/2} расположен при 932,3 эВ, для CuO – при 933,6 эВ [92]). Таким образом, в образце присутствует только металлическая медь. Следует отметить, что, вероятно, стенки нанотрубок предохраняют медь от окисления. В обычных условиях металлическая медь окисляется на воздухе, в то время как для меди в составе нанокompозита Cu@ОСНТ не наблюдалось образование оксида даже после года хранения на воздухе.

2.3.3 Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ

Исследование электронной структуры нанотрубок, заполненных серебром и медью, было проведено с использованием методов спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

На рис. 2.22 показаны RBM- и G-области спектров КР, полученных с использованием лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм).

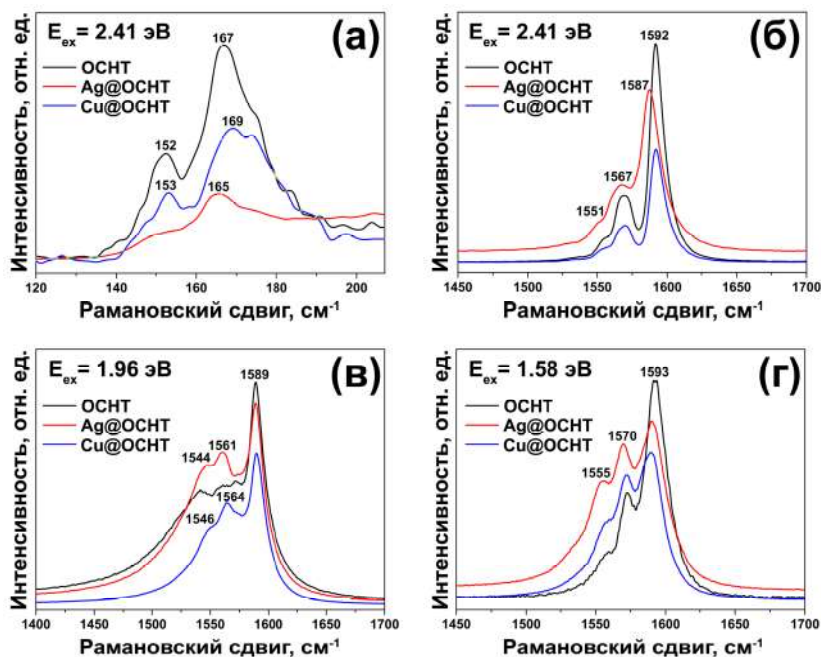


Рис. 2.22. RBM- и G-области спектров комбинационного рассеяния нанокмпозитов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ, полученных с использованием лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{ex} = 514$ нм) (а, б), 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм) (в) и 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм) (г)

В таблице 2.7 представлены данные о положении пиков в G-области спектров КР. Эти данные также представлены в публикациях автора [55, 68-70].

В RBM-области спектров КР нанокмпозитов, полученных при использовании лазера с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{ex} = 514$ нм), не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ. В спектре исходных трубок присутствуют три пика при 152, 167 и 178 см⁻¹. В случае образца Ag@ОСНТ происходит сдвиг пиков на 2 см⁻¹ в сторону меньших частот. Так как положение пиков RBM-моды обратно пропорционально диаметру ОСНТ [82, 93-95], это может свидетель-

Таблица 2.7. Данные о положении пиков в G-области спектров КР нанокompозитов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ, полученных при использовании лазерного излучения с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм), 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением для незаполненных нанотрубок

Образец	E_{ex} , эВ	Положение пиков в G-области, см^{-1}		
		$G_{\text{мет}}^-$	$G_{\text{н/н}}^-$	G^+
ОСНТ	2,41	1556	1570	1592
Ag@ОСНТ		1551 (-5)	1567 (-3)	1587 (-5)
Cu@ОСНТ		1554 (-2)	1569 (-1)	1592
ОСНТ	1,96	1544	1566	1589
Ag@ОСНТ		1544	1561 (-5)	1588 (-1)
Cu@ОСНТ		1546 (+2)	1564 (-2)	1589
ОСНТ	1,58	1559	1573	1593
Ag@ОСНТ		1555 (-4)	1570 (-3)	1590 (-3)
Cu@ОСНТ		1557 (-2)	1572 (-1)	1589 (-4)

ствовать о незначительном изменении диаметра ОСНТ при их заполнении серебром. В спектре образца Cu@ОСНТ происходит незначительный сдвиг пиков на $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$.

В G-области спектров КР нанокompозитов наблюдаются более существенные изменения. Во-первых, происходит сдвиг пиков G-моды, причем величина сдвига зависит от вида металла и энергии используемого лазерного излучения.

Так, в спектрах образца Ag@ОСНТ наблюдается сдвиг пиков G-моды по сравнению с незаполненными нанотрубками в низкочастотную область на $1\text{--}5 \text{ см}^{-1}$, причем при использовании лазера с энергией 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) положение G^+ -пика изменяется на 5 см^{-1} , при применении лазера с энергией 1,96 эВ

($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) – на 1 см^{-1} и при использовании лазерного излучения с энергией $1,58 \text{ эВ}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) – на 3 см^{-1} (таблица 2.7).

В спектрах наноккомпозита Cu@ОСНТ наблюдается сдвиг пиков G-моды по сравнению с незаполненными ОСНТ в низкочастотную область на $1\text{--}4 \text{ см}^{-1}$, причем при использовании лазеров с энергиями $2,41 \text{ эВ}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) и $1,96 \text{ эВ}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) положение G^+ -пика не изменяется, а при применении лазерного излучения с энергией $1,58 \text{ эВ}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм) происходит сдвиг пика на 4 см^{-1} (таблица 2.7).

Тенденция низкочастотного сдвига пиков G-моды наблюдалась в литературе для образцов ОСНТ, заполненных серебром [20], и, вероятно, модификация спектров при заполнении ОСНТ свидетельствует об изменении электронной структуры нанотрубок вследствие переноса электронной плотности между стенками ОСНТ и внедренными наночастицами металла.

Во-вторых, в спектрах КР наноккомпозитов наблюдается изменение соотношения интенсивностей пиков G-моды. Происходит увеличение относительной интенсивности G^- -пиков по сравнению с G^+ -пиком. Эта тенденция наиболее отчетливо проявляется в спектрах образцов, полученных при энергиях лазера $1,96 \text{ эВ}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и $1,58 \text{ эВ}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). Использование лазеров с этими энергиями приводит к резонансному возбуждению металлических нанотрубок, поэтому G-мода имеет широкую асимметричную форму вместо узкого симметричного пика, характерного для полупроводниковых ОСНТ.

Вероятно, изменение профиля G-моды в спектрах при заполнении нанотрубок металлами, свидетельствует об увеличении содержания в образце металлических ОСНТ вследствие перехода полупроводниковых трубок в металлическое состояние. Такой переход может происходить при наличии переноса зарядовой плотности в наноккомпозитах с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок.

Подобный эффект наблюдался в литературе в случае ОСНТ, заполненных органическими молекулами [40], а также серебром

[20]. Следует отметить, что эта тенденция противоположна той, которая имела место при заполнении каналов ОСНТ галогенидами металлов (см. раздел 2.1): в случае солей профиль G-моды в спектрах, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), изменялся с металлического на полупроводниковый вследствие перехода металлических трубок в полупроводниковое состояние.

Дальнейшее исследование электронной структуры заполненных ОСНТ было проведено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2.23 показаны спектры РФЭС в области C 1s незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных серебром и медью. Спектр исходных нанотрубок может быть описан одним пиком, максимум которого расположен при энергии связи 284,38 эВ. Спектры заполненных ОСНТ могут быть описаны с использованием трех компонент. Результаты математической обработки спектров представлены в таблице 2.8. Эти данные также представлены в публикациях автора [55, 68-70].

Параметры компоненты I в спектрах нанокмполитов сходны с таковыми для незаполненных нанотрубок. Учитывая, что в образцах присутствуют заполненные и незаполненные ОСНТ, эту компоненту можно отнести к незаполненным нанотрубкам в составе нанокмполитов. Компоненты II и III относятся к ОСНТ, заполненным металлами. Максимум компоненты II сдвинут в сторону больших энергий связи относительно положения компоненты I на 0,33 эВ для образца Ag@ОСНТ и 0,34 эВ – в случае Cu@ОСНТ. Появление новой компоненты в C 1s спектре РФЭС аналогично описанному в разделах 2.1 и 2.2 для ОСНТ, заполненных галогенидами и халькогенидами металлов. Различие состоит в том, что в случае металлов новая компонента возникает со стороны больших энергий связи от пика незаполненных ОСНТ. В связи с этим можно предположить, что при заполнении каналов ОСНТ металлами происходит изменение работы выхода электронов ОСНТ вследствие увеличения энергии Ферми нанотрубок. При этом величина сдвига уровня Ферми при-

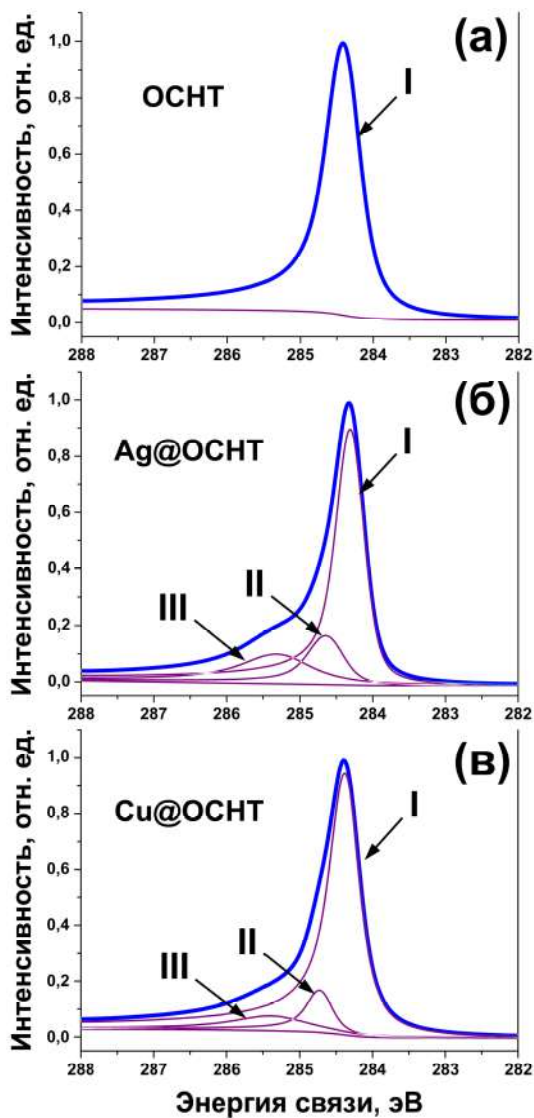


Рис. 2.23. Спектры РФЭС в области C 1s незаполненных ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных серебром (б) и медью (в)

Таблица 2.8. Результаты математической обработки спектров РФЭС незаполненных ОСНТ и нанокompозитов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ (BE – положение максимума пика, G – ширина на полувысоте гауссовой составляющей, L – ширина на полувысоте лоренцевой составляющей). В скобках указаны величины сдвигов пиков по сравнению с положением компоненты незаполненных нанотрубок

Образец	Регион	Ком- понента	Природа компоненты	Отн. ин- тенсив- ность	Спектральные параметры		
					BE , эВ	G , эВ	L , эВ
ОСНТ	C 1s	I	sp^2	1,000	284,38	0,352	0,197
Ag@ОСНТ	C 1s	I	sp^2 ОСНТ	0,764	284,29	0,330	0,175
		II	sp^2 Ag@ОСНТ	0,147	284,62 (+0,33)	0,415	0,227
		III	лок. взаимод.	0,089	285,27 (+0,98)	0,448	0,875
		I	металлич. Ag	1,000	368,21	0,622	0,360
Cu@ОСНТ	C 1s	I	sp^2 ОСНТ	0,822	284,36	0,268	0,315
		II	sp^2 Cu@ОСНТ	0,132	284,70 (+0,34)	0,244	0,246
		III	лок. взаимод.	0,046	285,34 (+0,98)	0,462	0,957
		I	металлич. Cu	1,000	932,59	1,960	0,846

близительно равна величине сдвига компоненты II относительно компоненты I и составляет 0,33-0,34 эВ. Подобное поведение системы обусловлено переносом зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок, то есть происходит донорное легирование ОСНТ [55, 68-70].

Такой вывод согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 2.22): как было описано выше, в спектрах КР образцов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ наблюдается сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую область и переход к профилю, характерному для металлических нанотрубок. Это случай противоположен тому, который наблюдался в случае галогенидов металлов (см. раздел 2.1). Появление в С 1s спектрах РФЭС менее интенсивной и более уширенной компоненты III остается дискуссионным вопросом. Одним из возможных объяснений является наличие локальных взаимодействий между атомами углерода ОСНТ и атомами металлов [77, 78].

Следует отметить, что интенсивность компоненты II относительно компоненты I выше в спектре образца Ag@ОСНТ . Учитывая, что компонента I относится к незаполненным трубкам, а компонента II – к заполненным, можно предположить, что степень заполнения больше в случае серебросодержащих образцов. Такой вывод согласуется с данными ПЭМВР, описанными выше.

Для описания изменения электронной структуры нанотрубок, происходящей при заполнении их каналов серебром и медью, может быть предложен следующий механизм. Вероятно, при внедрении металлов в каналы полупроводниковых ОСНТ происходит смещение уровня Ферми в зону проводимости, поскольку положение их первой сингулярности Ван Хова, определенное их данными спектроскопии ОП в разделе 2.1, составляет 0,32 эВ, а величина сдвига уровня Ферми, определенная из данных РФЭС, равна 0,33-0,34 эВ. Поэтому наблюдается переход полупроводниковых трубок в металлическое состояние, что согласуется с данными спектроскопии КР. Одновременно, при заполнении металлических ОСНТ также происходит сдвиг уровня

Ферми, при этом он остается ниже первой сингулярности Ван Хофа, которая располагалась при 0,86 эВ в случае исходных металлических трубок. Такая интерпретация изменения электронной структуры ОСНТ при заполнении металлами описана в работах автора [55, 68-70].

Таким образом, для образцов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ наблюдается согласование результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, которые свидетельствуют о переносе зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки ОСНТ, то есть происходит донорное легирование нанотрубок. При этом наблюдается переход полупроводниковых ОСНТ в металлическое состояние.

2.4 Обобщение результатов

Каналы нанотрубок были заполнены галогенидами 3d-металлов MX_2 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, X} = \text{Cl, Br, I}$), 4d-металлов MX_2 ($\text{M} = \text{Cd, X} = \text{Cl, Br, I}$) и 4f-металлов MX_3 ($\text{M} = \text{Pr, Tb, Tm, X} = \text{Cl}$), халькогенидами металлов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{GaX, X} = \text{Se, Te}$), $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{SnX, X} = \text{S, Se, Te}$) и $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{Bi}_2\text{X}_3, \text{X} = \text{Se, Te}$) и металлами (Ag, Cu). Разработка методик заполнения каналов ОСНТ из расплава и раствора позволила внедрить большинство этих веществ в нанотрубки впервые. Так, до сих пор в литературе не было описано заполнение каналов ОСНТ MnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$), FeHal_2 ($\text{Hal} = \text{Br, I}$), CoHal_2 ($\text{Hal} = \text{Br}$), NiHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$), ZnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$), CdHal_2 ($\text{Hal} = \text{Br}$), PrCl_3 , TmCl_3 , GaX ($\text{X} = \text{Se, Te}$), SnX ($\text{X} = \text{S, Te}$), Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{Se, Te}$) и медью.

Для исследования степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных солей полученные наноструктуры были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Согласно полученным данным, были достигнуты высокие степени заполнения каналов ОСНТ внедренными веществами: в случае галогенидов металлов – до 90%, для халькогенидов металлов – до 80%, в случае металлов – до 30%. Впервые внутри каналов ОСНТ были сфор-

мированы нанокристаллы с упорядоченной структурой диаметром ~ 1 нм: FeBr_2 , FeI_2 , NiBr_2 , ZnI_2 , PrCl_3 , TmCl_3 , GaTe , Bi_2Te_3 , SnTe .

Были установлены закономерности изменения степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных галогенидов и халькогенидов металлов в рядах химических соединений по мере увеличения радиуса аниона и катиона. Для галогенидов всех $3d$ - и $4d$ -металлов наблюдается тенденция увеличения степени заполнения и степени кристаллизации при переходе от хлорида к бромиду и иодиду. Для хлоридов металлов степень заполнения составляет 30-50%, при этом они формируют в каналах ОСНТ либо аморфную фазу, либо смесь аморфной и кристаллической фазы, для бромидов степень заполнения находится в диапазоне 50-70%, а в случае иодидов – 70-90%, причем для последних в каналах ОСНТ наблюдается формирование нанокристаллов с упорядоченной структурой. Для хлоридов $4f$ -металлов степень заполнения выше, чем для хлоридов $3d$ - и $4d$ -металлов, и составляет 70-80%, причем соль в каналах ОСНТ закристаллизована. В случае халькогенидов металлов наблюдается тенденция повышения степени заполнения и степени кристаллизации при переходе от сульфида к селениду и теллуриду. Для селенидов металлов степень заполнения составляет 50-60%, для теллуридов – 70-80%. В случае халькогенидов олова при переходе от сульфида к селениду и теллуриду степень заполнения возрастает от 40% до 50% и 80%, соответственно. При этом сульфид олова формирует в каналах нанотрубок аморфную фазу, селенид – смесь аморфной и кристаллической фазы, а заполнение углеродных нанотрубок теллуридом олова приводит к формированию нанокристаллов с упорядоченной структурой.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, при внедрении в каналы ОСНТ галогенидов и халькогенидов металлов в образцах заполненных нанотрубок сохраняются стехиометрические количества атомов металла и галогена или халькогена. Это свидетельствует о том, что при внедрении соединений

в каналы нанотрубок не происходит их значительной химической модификации. В случае нанотрубок, заполненных металлами, образование металлического серебра и меди внутри каналов ОСНТ было подтверждено методом РФЭС. В образцах не было обнаружено фазы окисленного металла или каких-либо других примесей.

Исследование изменения электронной структуры ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, халькогенидами металлов и металлами, было проведено с использованием экспериментальных методов на качественном уровне (установление наличия переноса зарядовой плотности) и на количественном (определение положения уровня Ферми модифицированных ОСНТ и его сдвига относительно положения для незаполненных нанотрубок, измерение работы выхода).

Для изучения изменения электронной структуры заполненных ОСНТ на качественном уровне были использованы методы спектроскопии оптического поглощения (ОП) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

В спектрах ОП нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ. Происходит полное редуцирование пика, соответствующего электронному переходу E_{11}^S между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок. Этот эффект может быть обусловлен либо сдвигом уровня Ферми ОСНТ ниже первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ, либо выше первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ. Первый случай соответствует акцепторному легированию ОСНТ в результате заполнения их каналов, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности со стенок нанотрубок и соответствующим опустошением первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ. Второй случай относится к донорному легированию ОСНТ, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности на стенки нанотрубок и соответствующим заполнением первой сингулярности Ван

Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ. Таким образом, данные спектроскопии ОП свидетельствуют о наличии переноса зарядовой плотности в нанотрубках, заполненных галогенидами металлов, но его направление этим методом определить невозможно.

В спектрах оптического поглощения нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, висмута и олова не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектрами незаполненных ОСНТ. В частности, не наблюдается исчезновение пика E_{11}^S , что свидетельствует о том, что при заполнении каналов нанотрубок не происходит погасания электронных переходов между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок. Из этого следует, что если перенос зарядовой плотности и имеет место в данных системах, уровень Ферми остается выше первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса зарядовой плотности со стенок трубок и сдвига уровня Ферми вниз) или ниже первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса зарядовой плотности на стенки трубок и сдвига уровня Ферми вверх). Однако из полученных данных нельзя сделать однозначный вывод о наличии переноса зарядовой плотности в образцах.

Дальнейшее исследование электронной структуры нанотрубок было проведено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно данным спектроскопии КР для нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, наблюдается изменение профиля RBM-моды в спектрах, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), до вида, сходного с профилем RBM-моды спектра незаполненных ОСНТ, полученного при энергии лазерного излучения 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм), что соответствует резонансному возбуждению нанотрубок меньшего диаметра при использовании лазера с энергией 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). Кроме того, при заполнении каналов ОСНТ галогенидами металлов наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, а также изменение ее профиля в спектрах заполненных ОСНТ,

полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости. Это свидетельствует о наличии переноса зарядовой плотности в этих нанокompозитах между стенками трубок и внедренными галогенидами металлов. Следует отметить, что, согласно данным спектроскопии КР, не наблюдается однозначной зависимости величин сдвигов пиков в спектрах от химической природы галогена для соединений $3d$ - и $4d$ -металлов. При этом в случаях всех энергий лазера наблюдается тенденция уменьшения величин сдвигов пиков G-моды в ряду галогенидов $3d$ -металлов (железо-кобальт-никель). При использовании лазеров с энергиями 2,41 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 514$ нм) и 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) величины сдвигов пиков в спектрах галогенидов $4d$ - и $4f$ -металлов меньше таковых в спектрах галогенидов железа и кобальта, тогда как величины сдвигов в спектрах, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), сопоставимы с ними.

В спектрах нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, не происходит изменения профиля RBM-моды, что свидетельствует о сохранении условий резонансного возбуждения нанотрубок при их заполнении. В то же время, в спектрах, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм), наблюдается изменение профиля G-моды с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости. Это свидетельствует о наличии переноса зарядовой плотности в этих нанокompозитах между стенками трубок и внедренными соединениями. В спектрах нанотрубок, заполненных халькогенидами висмута и олова, не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектрами пустых ОСНТ. Это может свидетельствовать о том, что внедрение в каналы нанотрубок этих соединений не приводит к изменению их электронной структуры, что согласуется с данными спектроскопии оптического поглощения, описанными выше.

В спектрах КР нанотрубок, заполненных металлами, наблюдается сдвиг пиков G-моды в сторону меньших частот по сравнению со спектрами пустых ОСНТ. Кроме того, в спектрах наноккомпозитов наблюдается изменение соотношения интенсивностей пиков G-моды. Происходит увеличение относительной интенсивности G⁻-пиков по сравнению с G⁺-пиком. Эта тенденция наиболее отчетливо проявляется в спектрах образцов, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{\text{ex}} = 785$ нм). Вероятно, изменение профиля G-моды в спектрах при заполнении нанотрубок металлами, свидетельствует об увеличении содержания в образце металлических трубок вследствие перехода полупроводниковых трубок в металлическое состояние. Такой переход может происходить при наличии переноса зарядовой плотности в наноккомпозитах с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок.

Для выявления локальных взаимодействий между введенными галогенидами и стенками ОСНТ, образцы были исследованы методом рентгеновской спектроскопии поглощения. В случае нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, в C 1s спектрах РСП со стороны меньших энергий от π^* -резонанса появляется дополнительный пик. Данная тенденция может быть объяснена появлением нового незаполненного уровня в зоне проводимости ОСНТ вследствие гибридизации π -орбиталей углерода и d -орбиталей металлов, то есть образования химической связи между стенкой нанотрубки и внедренным галогенидом металла. В то же время, в спектрах РСП наноккомпозитов на основе ОСНТ, заполненных халькогенидами галлия, висмута и олова, не наблюдается изменений по сравнению со спектром исходных нанотрубок, что может свидетельствовать об отсутствии химической связи между стенкой ОСНТ и солью в этих наноструктурах.

Ввиду наличия локальных взаимодействий между атомами галогенидов металлов и атомами стенок нанотрубок, в этих наноккомпозитах может происходить перенос зарядовой плотности со стенок ОСНТ на образованные локализованные уровни. Кро-

ме того, перенос зарядовой плотности, вероятно, является результатом акцепторного легирования ОСНТ внедренными соединениями вследствие разницы работ выхода ОСНТ и солей и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. По всей видимости, оба этих эффекта вносят вклад в изменения, наблюдающиеся в спектрах оптического поглощения и комбинационного рассеяния заполненных нанотрубок, описанные выше.

Сдвиг уровня Ферми с соответствующим изменением работы выхода электронов, происходящий при заполнении каналов ОСНТ галогенидами металлов, подтверждается измерениями работы выхода электронов и спектров валентной зоны.

Сдвиг уровня Ферми приводит к изменению $C 1s$ спектров РФЭС нанотрубок при заполнении их каналов. Спектры заполненных нанотрубок описываются тремя компонентами. Параметры компоненты I в спектрах нанокompозитов сходны с таковыми для незаполненных нанотрубок. Учитывая, что в образцах присутствуют заполненные и незаполненные ОСНТ, эту компоненту можно отнести к незаполненным нанотрубкам в составе нанокompозитов. Компоненты II и III относятся к ОСНТ, заполненным галогенидами металлов. Появление компоненты II в спектрах обусловлено изменением работы выхода электронов нанотрубок, происходящим при заполнении их каналов, вследствие снижения уровня Ферми и соответствующим сдвигом всех пиков, относящихся к нанокompозитам, в сторону меньших энергий связи. Подобное поведение системы, вероятно, обусловлено переносом зарядовой плотности со стенок углеродных нанотрубок на внедренные галогениды металлов. Таким образом, данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают результаты спектроскопии оптического поглощения и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Величина сдвига уровня Ферми составляет $\sim 0,3\text{--}0,4$ эВ для галогенидов различных металлов. При сопоставлении этих значений с данными спектроскопии ОП, согласно которым первая сингулярность Ван Хофа полупроводниковых ОСНТ отстоит от уровня Ферми на $0,32$ эВ, можно сделать вывод, что при запол-

нении каналов нанотрубок происходит сдвиг уровня Ферми ниже этой сингулярности валентной зоны, приводящий к ее опустошению. Поэтому в спектрах ОП нанокomпозитов наблюдается исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хофа валентной зоны и зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ.

Величина сдвига уровня Ферми зависит от химической природы внедренного галогенида металла. Для галогенидов всех металлов наблюдается увеличение величины сдвига компоненты II относительно компоненты I в ряду иодид-бромид-хлорид металла. Например, в случае галогенидов железа при переходе от FeI_2 к FeBr_2 и FeCl_2 величина сдвига увеличивается от 0,31 до 0,41 и 0,42 эВ. Кроме того, наблюдается тенденция уменьшения величины сдвига максимума компоненты II относительно положения для компоненты I в ряду 3d-металлов Mn-Fe-Co-Ni-Zn, которая наиболее отчетливо проявляется для хлоридов металлов. Так, величины сдвигов в случае хлоридов 3d-металлов составляют 0,43 (MnCl_2), 0,43 (FeCl_2), 0,37 (CoCl_2), 0,33 (NiCl_2) и 0,28 эВ (ZnCl_2). При этом результаты РФЭС согласуются с данными спектроскопии комбинационного рассеяния: в случаях всех энергий лазера в спектрах КР наблюдалась тенденция уменьшения величин сдвигов пиков G-моды в ряду галогенидов 3d-металлов (железо-кобальт-никель). В случае галогенидов 4d- и 4f- металлов величины сдвигов пиков в спектрах РФЭС сопоставимы с таковыми в случае галогенидов марганца и железа.

Спектры РФЭС в области C 1s нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, описываются тремя компонентами, также как и спектры галогенидов металлов. Возникновение дополнительных компонент в спектрах со стороны меньших энергий связи от компоненты незаполненных ОСНТ обусловлено переносом зарядовой плотности со стенок нанотрубок на внедренные халькогениды галлия, который является результатом акцепторного легирования ОСНТ внедренным соединением вследствие разницы работ выхода ОСНТ и соли и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. Такая интерпретация

согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния. Следует отметить, что сдвиг максимума компоненты II относительно компоненты I уменьшается при переходе от GaSe@ОСНТ к GaTe@ОСНТ от 0,28 эВ до 0,24 эВ, что может свидетельствовать о большем смещении уровня Ферми нанотрубок, заполненных селенидом галлия. При этом величина сдвига уровня Ферми, наблюдающаяся при заполнении ОСНТ халькогенидами галлия, меньше расстояния между уровнем Ферми и первой сингулярностью Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ (0,32 эВ), полученного из данных спектроскопии ОП. Поэтому при заполнении ОСНТ происходит сдвиг вниз уровня Ферми ОСНТ, при этом он остается выше этой сингулярности. Вследствие этого в спектрах оптического поглощения не наблюдается исчезновение пика E_{11}^S , соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова валентной зоны и зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ.

Спектры РФЭС в области C 1s образцов нанотрубок, заполненных халькогенидами висмута и олова, могут быть описаны одной компонентой, параметры которой схожи с таковыми для незаполненных нанотрубок. Принимая во внимание данные ПЭМ высокого разрешения, которые подтверждают заполнение каналов нанотрубок халькогенидами висмута и олова, можно сделать вывод о том, что компонента I в нанокompозитах относится к заполненным нанотрубкам, а отсутствие других компонент в спектрах, которые наблюдались в случае ОСНТ, заполненных галогенидами металлов и халькогенидами галлия, свидетельствует о том, что при внедрении в каналы ОСНТ халькогенидов висмута и олова не происходит изменения электронной структуры углеродных нанотрубок. Этот вывод согласуется с данными спектроскопии ОП и спектроскопии КР, а также подтверждается измерениями работы выхода электронов и спектров валентной зоны.

Спектры РФЭС нанотрубок, заполненных металлами, также как и спектры ОСНТ, заполненных галогенидами металлов,

описываются тремя компонентами. Различие состоит в том, что в случае металлов новая компонента возникает со стороны больших энергий связи от пика незаполненных ОСНТ. В связи с этим можно предположить, что при заполнении каналов ОСНТ металлами происходит изменение работы выхода электронов ОСНТ вследствие увеличения энергии Ферми нанотрубок. При этом величина сдвига уровня Ферми приблизительно равна величине сдвига компоненты II относительно компоненты I и составляет 0,33-0,34 эВ. Подобное поведение системы, вероятно, обусловлено переносом зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок, то есть происходит донорное легирование ОСНТ. Такой вывод согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния: как было описано выше, в спектрах КР образцов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ наблюдается сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую область и переход к профилю, характерному для металлических нанотрубок. Этот случай противоположен тому, который наблюдался в случае галогенидов металлов.

Таким образом, на основании результатов исследования образцов с использованием комплекса взаимодополняющих физико-химических методов выявлена взаимосвязь между химической природой внедренных в каналы ОСНТ веществ и их влиянием на электронную структуру нанотрубок.

Согласно полученным экспериментальным данным, все внедренные в каналы ОСНТ простые вещества и химические соединения можно условно разбить на четыре группы по характеру их влияния на электронную структуру нанотрубок. При этом в каждую группу попадают вещества, имеющие близкую химическую природу и электронную структуру. На рис. 2.24 представлена схема модификации электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок при заполнении их каналов галогенидами металлов, халькогенидами металлов, а также металлами.

К первой группе относятся галогениды металлов, которые являются широкозонными полупроводниками или диэлектриками и обладают работой выхода, превышающей соответствующую

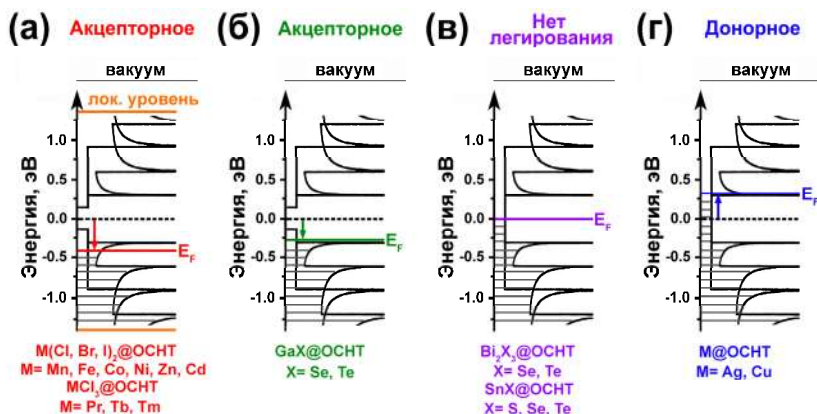


Рис. 2.24. Схемы модификации электронной структуры ОСНТ при заполнении их каналов галогенидами (а) и халькогенидами (б, в) металлов, а также металлами (г). Положение уровня Ферми незаполненных нанотрубок показано пунктирной линией

щую величину незаполненных ОСНТ. При заполнении нанотрубок этими соединениями происходит существенная модификация электронной структуры ОСНТ. Наблюдается возникновение локализованного уровня в зонной структуре углеродных нанотрубок вследствие образования химической связи между атомами внедренных солей и атомами стенок ОСНТ и понижение уровня Ферми нанотрубок вследствие переноса зарядовой плотности со стенок трубок на внедренные галогениды металлов (рис. 2.24а).

Ко второй группе относятся халькогениды галлия, которые являются полупроводниками и обладают работой выхода, превышающей соответствующую величину незаполненных ОСНТ. Внедрение этих соединений в каналы нанотрубок приводит к акцепторному легированию ОСНТ, сопровождающемуся понижением их уровня Ферми в результате переноса зарядовой плотности со стенок нанотрубок на внедренные соединения (рис. 2.24б).

К третьей группе относятся халькогениды висмута и олова,

которые являются узкозонными полупроводниками и обладают работой выхода, сопоставимой с величиной работы выхода незаполненных ОСНТ. Внедрение в каналы нанотрубок этих соединений не приводит к модификации электронной структуры ОСНТ (рис. 2.24в).

К четвертой группе относятся металлы, работа выхода которых меньше соответствующей величины исходных ОСНТ. Заполнение каналов нанотрубок этими веществами приводит к донорному легированию ОСНТ, сопровождающемуся повышением уровня Ферми нанотрубок вследствие переноса зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки ОСНТ (рис. 2.24г).

Таким образом, электронная структура одностенных углеродных нанотрубок может быть направленно модифицирована путем внедрения в их каналы веществ различной химической природы с определенной электронной структурой.

Глава 3 Наноккомпозиты на основе двустенных углеродных нанотрубок

3.1 Подтверждение образования ДСНТ и установление их распределения по диаметрам

Для подтверждения заполнения каналов ОСНТ молекулами металлоценов и образования двустенных углеродных нанотрубок при их термической обработке, полученные образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 3.1а представлены данные для ОСНТ, заполненных никелоценом. На микрофотографии можно различить элементы контраста, расположенные внутри каналов нанотрубок, которые не наблюдались в случае незаполненных ОСНТ. Это может свидетельствовать о внедрении металлоцена в каналы нанотрубок. На рис. 3.1б, в показаны данные ПЭМВР образца, полученного в результате отжига никелоценсодержащих ОСНТ при 900°C в течение 2 часов. На первой микрофотографии можно различить единичную ОСНТ, внутри канала которой находится растущая двустенная углеродная нанотрубка с закрытым концом, заполняющая половину одностенной нанотрубки. На второй микрофотографии (рис. 3.1в) показана углеродная нанотрубка, содержащая две стенки. Таким образом, данные ПЭМВР подтверждают заполнение каналов ОСНТ и образование двустенных углеродных нанотрубок.

Для подтверждения образования двустенных углеродных нанотрубок было также проведено исследование образцов мето-

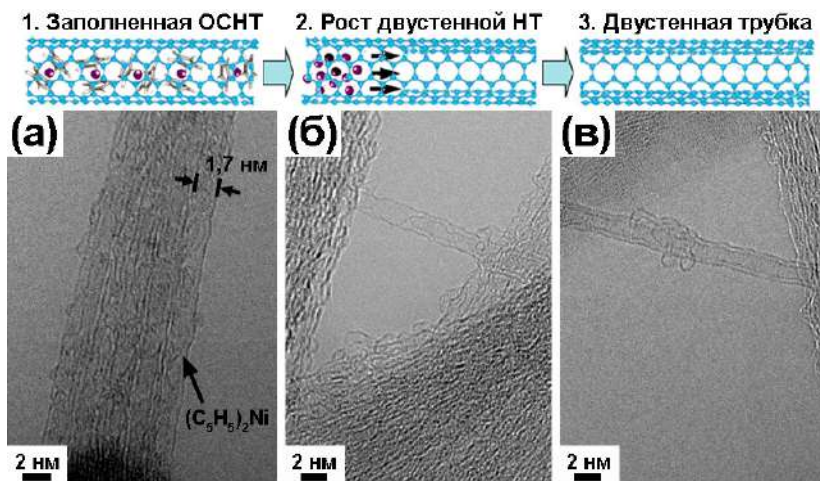


Рис. 3.1. Данные ПЭМВР ОСНТ, заполненных никелосеном (а) и этого образца после термической обработки при 900°C в течение 2 часов (б, в)

дом спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно литературным данным, данный метод является основным при анализе процесса формирования ДСНТ, происходящего при термической обработке ОСНТ. Он применялся для подтверждения образования двустенных нанотрубок из одностенных, содержащих молекулы фуллеренов [96], ферроцена [13, 97-100], цероцена [14] и ацетилацетоната платины [38, 101]. Во всех случаях авторы наблюдали появление дополнительных пиков в области радиальной дышащей моды спектров КР со стороны больших частот от пика исходных ОСНТ.

Действительно, радиальная дышащая мода спектра КР углеродных нанотрубок соответствует радиальным колебаниям атомов углерода. Положение пиков RBM-моды связано с диаметром нанотрубок d_t следующим выражением:

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C d_t^2}, \quad (3.1)$$

где $C=0,05786 \text{ нм}^{-2}$ [102].

Таким образом, образование внутренних нанотрубок, обладающих диаметром меньшим диаметра исходных ОСНТ, соответствует появлению дополнительных пиков со стороны больших частот от пика исходных нанотрубок.

Согласно графику Катауры [80], использование лазеров с различной энергией приводит к инициированию электронных переходов между сингулярностями Ван Хофа металлических и полупроводниковых трубок разных диаметров. На рис. 3.2 показаны RBM и G-области спектров исходных ОСНТ, полученные при использовании лазеров с длинами волн 458 нм ($E_{ex} = 2,71$ эВ), 488 нм ($E_{ex} = 2,54$ эВ), 514 нм ($E_{ex} = 2,41$ эВ), 531 нм ($E_{ex} = 2,33$ эВ), 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ), 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ), 647 нм ($E_{ex} = 1,92$ эВ) и 1064 нм ($E_{ex} = 1,17$ эВ) (рис. 3.2а), а также данные для ОСНТ, заполненных никелоценом и отоженных при температуре 900°C в течение 2 часов (рис. 3.2б).

RBM-область спектров комбинационного рассеяния исходных ОСНТ (рис. 3.2а) содержит пики при частотах от 120 до 210 см^{-1} , которые соответствуют нанотрубкам с широким распределением по диаметру от ~1,2 до 2,1 нм [102]. При всех длинах волн лазера наиболее интенсивные пики наблюдаются при частотах в диапазоне 140-150 см^{-1} . Они относятся к нанотрубкам со средним диаметром 1,7 нм, которые доминируют в использованном образце ОСНТ. В соответствии с графиком Катауры, интенсивные пики в спектрах, полученных при длинах волн лазера 458-647 нм ($E_{ex} = 1,92$ -2,71 эВ), соответствуют оптическим переходам между третьими и четвертыми сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых нанотрубок, а пики в спектрах, полученных при длине волны лазера 1064 нм ($E_{ex} = 1,17$ эВ), относятся к возбужденным переходам между вторыми сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых ОСНТ [80].

Этот вывод согласуется с наблюдаемым профилем G-моды спектров комбинационного рассеяния исходных ОСНТ (рис. 3.2а). G-мода спектров, полученных при всех длинах волн лазера, имеет узкую форму, описываемую функцией Лоренца, которая является характеристической для полупроводниковых

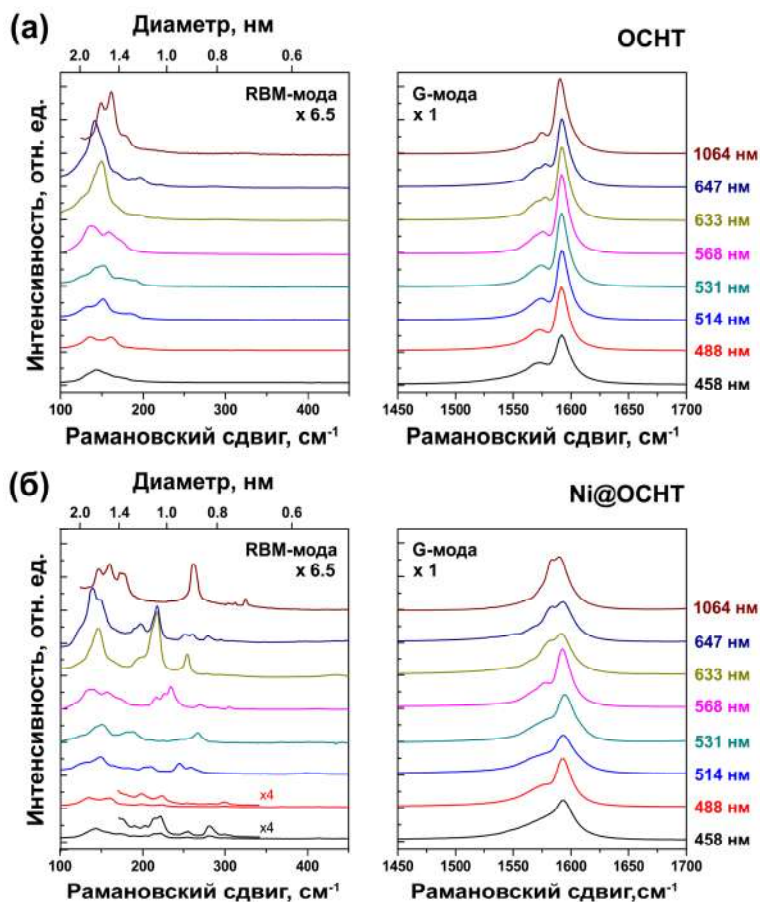


Рис. 3.2. RBM и G-моды спектров комбинационного рассеяния исходных ОСНТ (а) и ДСНТ, образованных в результате отжига ОСНТ, заполненных никелоцеом, при 900°C в течение 2 часов (б), полученные при различных длинах волн лазера. Спектры были нормированы на площадь G-моды

нанотрубок [83, 103, 104]. G-мода включает интенсивную компоненту G^+_{LO} , расположенную при 1590 см⁻¹, которая соответствует продольным оптическим фононам (*longitudinal optical (LO)*)

phonon) и менее интенсивную компоненту G_{TO}^+ при 1575 см^{-1} , которая относится к поперечным оптическим фононам (*transversal optical (TO) phonon*) [105], а также интенсивное плечо при $\sim 1560\text{ см}^{-1}$, которое соответствует резонансной моде E_{2g} полупроводниковых ОСНТ [83].

Следует отметить, что поскольку все спектры были нормированы на площадь G-моды, наблюдаемые различия в интенсивностях пиков RBM-моды (рис. 3.2а) отражают сильные изменения в резонансных условиях возбуждения ОСНТ при разных длинах волн лазера. Интенсивность пиков RBM-моды постепенно уменьшается при уменьшении длины волны лазера от 1064 нм ($E_{ex}=1,17\text{ эВ}$) до 458 нм ($E_{ex}=2,71\text{ эВ}$). Это связано с потерей резонансных условий возбуждения оптических переходов между сингулярностями Ван Хофа в полупроводниковых нанотрубках со средним диаметром 1,7 нм.

RBM-область спектров комбинационного рассеяния ДСНТ, полученных в результате отжига ОСНТ, заполненных молекулами никелоцена (рис. 3.2б), содержит пики внутренних нанотрубок при частотах от 170 до 330 см^{-1} , которые соответствуют трубкам с диаметром от $\sim 0,7$ до $1,4\text{ нм}$ [102]. В спектрах, полученных при длине волны 458 нм ($E_{ex}=2,71\text{ эВ}$), пики внутренних трубок наблюдаются при частотах $180\text{--}310\text{ см}^{-1}$. Принимая во внимание уравнение (3.1), они соответствуют нанотрубкам с диаметром $\sim 0,7\text{--}1,3\text{ нм}$ [102]. Согласно графику Катауры, эти пики относятся к оптическим переходам между третьими сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых нанотрубок и между первыми сингулярностями Ван Хофа металлических нанотрубок с наименьшим диаметром [80]. В спектрах, полученных при длине волны лазера 488 нм ($E_{ex}=2,54\text{ эВ}$), наблюдаются две группы пиков внутренних трубок при частотах $180\text{--}250\text{ см}^{-1}$ и $290\text{--}310\text{ см}^{-1}$. Они соответствуют возбужденным оптическим переходам между третьими сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 0,9\text{--}1,3\text{ нм}$ и между первыми сингулярностями Ван Хофа металлических трубок с диаметром $\sim 0,7\text{--}0,8\text{ нм}$, соответственно.

При длине волны лазера 514 нм ($E_{ex}=2,41$ эВ) пики внутренних трубок наблюдаются при частотах $180\text{--}220\text{ см}^{-1}$ и $235\text{--}280\text{ см}^{-1}$. Они относятся к возбужденным переходам между третьими сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 1,1\text{--}1,3$ нм и между первыми сингулярностями Ван Хоа металлических трубок с диаметром $\sim 0,8\text{--}1,0$ нм, соответственно. При длине волны лазера 531 нм ($E_{ex}=2,33$ эВ) пики внутренних трубок расположены при $170\text{--}200\text{ см}^{-1}$ и $230\text{--}280\text{ см}^{-1}$. Они относятся к возбужденным переходам между третьими сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых нанотрубок с диаметром $\sim 1,2\text{--}1,4$ нм и между первыми сингулярностями Ван Хоа металлических трубок с диаметром $\sim 0,8\text{--}1,0$ нм, соответственно. В спектрах, полученных при длине волны лазера 568 нм ($E_{ex}=2,18$ эВ), пики трубок расположены при $205\text{--}280\text{ см}^{-1}$ и $295\text{--}315\text{ см}^{-1}$. Они относятся к переходам между первыми сингулярностями Ван Хоа металлических трубок с диаметром $\sim 0,8\text{--}1,2$ нм и вторыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 0,7\text{--}0,8$ нм, соответственно.

В спектрах, полученных при длине волны лазера 633 нм ($E_{ex}=1,96$ эВ), пики трубок наблюдаются при $180\text{--}230\text{ см}^{-1}$ и $245\text{--}285\text{ см}^{-1}$. Они соответствуют переходам между первыми сингулярностями Ван Хоа металлических трубок с диаметром $\sim 1,0\text{--}1,3$ нм и между вторыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 0,8\text{--}1,0$ нм, соответственно. При длине волны лазера 647 нм ($E_{ex}=1,92$ эВ) пики трубок расположены при $180\text{--}230\text{ см}^{-1}$ и $245\text{--}300\text{ см}^{-1}$. Они относятся к переходам между первыми сингулярностями Ван Хоа металлических трубок с диаметром $\sim 1,0\text{--}1,3$ нм и между вторыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 0,8\text{--}1,0$ нм, соответственно. При длине волны лазера 1064 нм ($E_{ex}=1,17$ эВ) наблюдается три группы пиков внутренних трубок при $170\text{--}185\text{ см}^{-1}$, $250\text{--}275\text{ см}^{-1}$ и $300\text{--}330\text{ см}^{-1}$. Первая группа пиков соответствует возбужденным переходам между вторыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 1,3\text{--}1,4$ нм. Вторая и третья группы пиков относятся к

3.2. Установление температуры формирования нанотрубок

переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых трубок с диаметром $\sim 0,7-0,9$ нм [80, 102].

G-мода спектров комбинационного рассеяния ДСНТ, полученных при разных длинах волн лазера, содержит пик при частотах от 1525 до 1625 см^{-1} (рис. 3.26). Его форма отличается от формы пика исходных ОСНТ (рис. 3.2а) из-за присутствия дополнительной интенсивной компоненты внутренних трубок, сдвинутой на $\sim 10\text{ см}^{-1}$ по сравнению с максимумом пика внешних ОСНТ. Это приводит к значительному уширению пика G-моды ДСНТ.

3.2 Установление температуры формирования внутренних нанотрубок

Для того чтобы установить температуру формирования внутренних трубок внутри ОСНТ, заполненных никелоценом, кобальтоценом и ферроценом, и выявить ее зависимость от диаметра нанотрубок и типа металла, заполненные ОСНТ были отожжены при температуре $385-1000^\circ\text{C}$ в течение фиксированного периода времени (2 часа). Была проанализирована модификация спектров комбинационного рассеяния при увеличении температуры отжига.

На рис. 3.3а представлены RBM- и G-моды спектров комбинационного рассеяния исходных ОСНТ, трубок, заполненных никелоценом, а также отожженных образцов, полученные при длине волны лазера 1064 нм ($E_{\text{ex}}=1,17\text{ эВ}$). RBM-область исходных ОСНТ включает два интенсивных пика при 149 и 161 см^{-1} . Они соответствуют нанотрубкам с диаметрами $\sim 1,64$ и $1,50\text{ нм}$, соответственно. Эти пики сдвинуты на 4 см^{-1} в спектре ОСНТ, заполненных никелоценом, что является типичным для ОСНТ, заполненных молекулами [13]. В RBM-области отожженных образцов наблюдается сдвиг пиков нанотрубок обратно до положения исходных ОСНТ. Кроме того, наблюдается появление пиков внутренних трубок при частотах от 170 до 330 см^{-1} . Путем сопоставления положений пиков с графиком Катауры [80, 106]

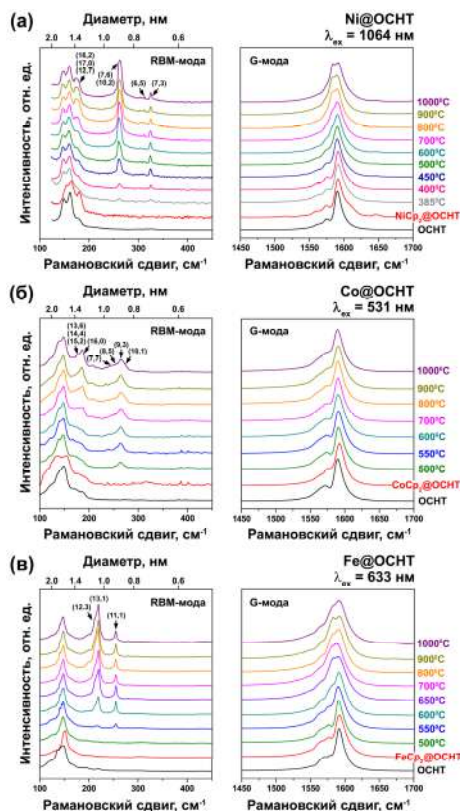


Рис. 3.3. RBM- и G-моды спектров комбинационного рассеяния (а) исходных ОСНТ, ОСНТ, заполненных никелюсеном, и образцов, отожженных при температурах от 385 до 1000°C в течение 2 часов, полученные при длине волны лазера 1064 нм ($E_{ex}=1,17$ эВ), (б) исходных ОСНТ, ОСНТ, заполненных кобальтоуеном, и образцов, отожженных при температурах от 500 до 1000°C в течение 2 часов, полученные при длине волны лазера 531 нм ($E_{ex}=2,34$ эВ) и (в) исходных ОСНТ, ОСНТ, заполненных ферроуеном, и образцов, отожженных при температурах от 500 до 1000°C в течение 2 часов, полученные при длине волны лазера 633 нм ($E_{ex}=1,96$ эВ). Индексы хиральности внутренних нанотрубок обозначены около соответствующих пиков

3.2. Установление температуры формирования нанотрубок

каждый пик может быть отнесен к внутренней нанотрубке определенного диаметра и хиральности. Наблюдаемые пики соответствуют 7 внутренним трубкам. Пик, расположенный при 175 см^{-1} относится к нанотрубкам с хиральностями (16,2), (17,0) и (12,7) и диаметрами 1,341, 1,335 и 1,307 нм, соответственно. Пик, расположенный при 262 см^{-1} относится к нанотрубкам с хиральностями (7,6) и (10,2) и диаметрами 0,887 и 0,878 нм, соответственно. Пики при 312 и 325 см^{-1} соответствуют нанотрубкам с хиральностями (6,5) и (7,3) и диаметрами 0,753 и 0,703 нм, соответственно. В соответствии с графиком Катауры, для полупроводниковых нанотрубок с хиральностями (16,2), (17,0) и (12,7) возбуждены электронные переходы E_{22}^S между вторыми сингулярностями Ван Хофа, а для полупроводниковых трубок с хиральностями (7,6), (10,2), (6,5) и (7,3) возбуждены электронные переходы E_{11}^S между первыми сингулярностями Ван Хофа [73, 80, 106].

На рис. 3.3а видно, что RBM пики внутренних нанотрубок с хиральностями (7,6), (10,2), (6,5) и (7,3) появляются в спектре комбинационного рассеяния после отжига при температуре 385°C . Интенсивность пиков возрастает при повышении температуры отжига. Пики нанотрубок с хиральностями (16,2), (17,0) и (12,7), обладающих наибольшим диаметром, начинают быть заметными в спектре при 600°C . Заметно, что интенсивность пиков всех внутренних трубок достигает максимума при определенной температуре и остается неизменной при дальнейшем повышении температуры отжига. Максимальная интенсивность пиков трубок с хиральностями (6,5) и (7,3) достигается при 450°C , трубок с хиральностями (7,6) и (10,2) – при 600°C , трубок с хиральностями (16,2), (17,0) и (12,7) – при 900°C (рис. 3.3а).

Следует отметить, что RBM пики внутренних трубок имеют такую же интенсивность, как и пики внешних ОСНТ. Это указывает на высокую степень заполнения исходных ОСНТ молекулами никелоцена, которая привела к образованию большого

количества внутренних нанотрубок. Сигнал от внутренних нанотрубок также наблюдается в G-области спектров комбинационного рассеяния отожженных образцов (рис. 3.3а). G-область включает интенсивный пик при частотах от 1550 до 1625 см^{-1} с максимумом, расположенным при 1592 см^{-1} . Пик внутренних трубок расположен при $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$. Его интенсивность значительно увеличивается с повышением температуры отжига.

На рис. 3.3б представлены RBM- и G-области спектров комбинационного рассеяния исходных ОСНТ, нанотрубок, заполненных кобальтоценом, и отожженных образцов, полученные при длине волны лазера 531 нм ($E_{\text{ex}} = 2,34 \text{ эВ}$). RBM-область исходных нанотрубок содержит пик при частоте 149 см^{-1} с плечом при 139 см^{-1} , который соответствует нанотрубкам с диаметрами $\sim 1,64$ и $1,78 \text{ нм}$, соответственно. Спектр ОСНТ, заполненных кобальтоценом, включает два пика со сходными интенсивностями, расположенные при 137 и 151 см^{-1} . RBM-область отожженных образцов содержит пики, форма и положения которых сходны с таковыми для исходных ОСНТ. Кроме того, наблюдается появление пиков внутренних трубок при частотах от 170 до 280 см^{-1} . Эти пики соответствуют 8 внутренним нанотрубкам. Пики, расположенные при 175, 182, 184 и 186 см^{-1} , относятся к нанотрубкам с хиральностями (13,6), (14,4), (15,2) и (16,0) и диаметрами 1,321, 1,286, 1,264 и 1,256 нм, соответственно. Они возникают в результате возбуждения электронных переходов E_{33}^S между третьими сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок [80, 106]. Пики, расположенные при 247, 255, 265 и 274 см^{-1} соответствуют нанотрубкам с хиральностями (7,7), (8,5), (9,3) и (10,1) и диаметрами 0,954, 0,895, 0,853 и 0,832 нм, соответственно. Они относятся к возбужденным переходам E_{11}^M между первыми сингулярностями Ван Хова металлических трубок [74, 80, 106].

Интенсивность пиков внутренних трубок постепенно увеличивается при повышении температуры отжига. Пик, в состав которого входят компоненты трубок с хиральностями (7,7),

3.2. Установление температуры формирования нанотрубок

(8,5), (9,3) и (10,1) имеет значительную интенсивность после отжига при 500°C. Его интенсивность достигает максимума при 700°C и остается неизменной при более высоких температурах. Пик, в состав которого входят компоненты трубок с хиральностями (13,6), (14,4), (15,2) и (16,0) начинает быть заметным в спектре при 600°C, и его интенсивность увеличивается до 900°C (рис. 3.36).

G-мода спектров комбинационного рассеяния отожженных образцов изменяется при повышении температуры отжига из-за появления дополнительной компоненты внутренних трубок (рис. 3.36). Она включает интенсивный пик при частотах от 1550 до 1625 см^{-1} с максимумом, расположенным при 1591 см^{-1} . Пик внутренних трубок расположен при $\sim 1575 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 3.3в представлены RBM- и G-области спектров комбинационного рассеяния исходных ОСНТ, нанотрубок, заполненных ферроценом, и отожженных образцов, полученные при длине волны лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96 \text{ эВ}$). RBM- область исходных ОСНТ включает интенсивный пик при 148 см^{-1} с плечом при 137 см^{-1} , который соответствует нанотрубкам с диаметрами $\sim 1,65$ и $1,81 \text{ нм}$, соответственно. Этот пик сдвинут на 4 см^{-1} в спектре ОСНТ, заполненных ферроценом. В RBM-области отожженных образцов наблюдается сдвиг пика обратно до положения исходных ОСНТ. Кроме того, наблюдается появление дополнительных пиков внутренних трубок при частотах от 200 до 270 см^{-1} . Они соответствуют трем внутренним трубкам. Пик, расположенный при 214 см^{-1} , относится к нанотрубке с хиральностью (12,3) и диаметром 1,081 нм. Пик, расположенный при 219 см^{-1} , соответствует трубке с хиральностью (13,1) и диаметром 1,064 нм. Пик, расположенный при 254 см^{-1} , относится к трубке с хиральностью (11,1) и диаметром 0,909 нм. Для металлических трубок с хиральностями (12,3) и (13,1) возбуждены электронные переходы E_{11}^M между первыми сингулярностями Ван Хова, а для полупроводниковой ОСНТ с хиральностью (11,1) возбуждены переходы E_{22}^S между вторыми сингулярно-

стями Ван Хова [80, 106].

После отжига при 500°C в спектре не наблюдается появление пиков внутренних трубок (рис. 3.3в). После отжига при 550°C в спектре возникает пик нанотрубки с хиральностью (11,1) и наименьшим диаметром. Интенсивность пика увеличивается с повышением температуры отжига. Пики трубок с хиральностями (12,3) и (13,1) имеют заметную интенсивность в спектре при 600°C. Максимальная интенсивность пиков трубок с хиральностями (12,3) и (13,1) достигается при 800°C и трубки с хиральностью (11,1) – при 600°C (рис. 3.3в).

Пики внутренних трубок также наблюдаются в G-области спектров комбинационного рассеяния отожженных образцов (рис. 3.3в). Она содержит интенсивный пик при частотах от 1550 до 1625 см⁻¹ с максимумом при 1591 см⁻¹. Пик внутренних трубок наблюдается при ~1580 см⁻¹. Его интенсивность значительно увеличивается с повышением температуры отжига.

Для того чтобы сравнить температуры формирования внутренних трубок различных диаметров, была построена зависимость интенсивности RBM пика внутренних трубок, нормированная на интенсивность RBM пика внешних трубок, от температуры отжига. На рис. 3.4 представлены полученные зависимости для наиболее интенсивных пиков внутренних трубок с хиральностями (7,6) и (7,3), которые наблюдались в спектрах отожженных ОСНТ, заполненных никелоценом (рис. 3.3а), нанотрубок с хиральностями (16,0) и (9,3), которые наблюдались в спектрах отожженных ОСНТ, заполненных кобальтоценом (рис. 3.3б) и трубок с хиральностями (13,1) и (11,1), которые наблюдались в спектрах отожженных ОСНТ, заполненных ферроценом (рис. 3.3в). Во всех случаях наблюдается постепенное увеличение интенсивности пика внутренних трубок до максимального значения при определенной температуре и отсутствие изменения интенсивности при более высоких температурах. На рис. 3.4а видно, что при отжиге ОСНТ, заполненных никелоценом, трубка с хиральностью (7,6) формируется при температурах от 400 до 600°C. Трубка с хиральностью (7,3), обладающая

3.2. Установление температуры формирования нанотрубок

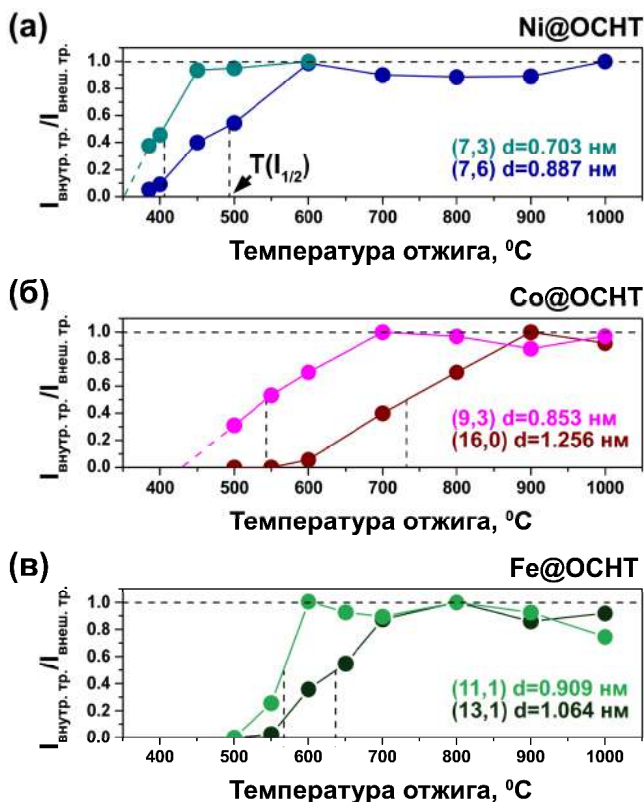


Рис. 3.4. Интенсивность RBM пика внутренних трубок, нормированная на интенсивность пика внешних трубок, построенная в зависимости от температуры отжига для (а) нанотрубок с хиральностями (7,6) и (7,3), полученных в образце отожженных ОСНТ, заполненных никелоценом, (б) нанотрубок с хиральностями (16,0) и (9,3), полученных в образце отожженных ОСНТ, заполненных кобальтоценом, и (в) нанотрубок с хиральностями (13,1) и (11,1), полученных в образце отожженных ОСНТ, заполненных ферроценом. Штриховые горизонтальные линии обозначают максимальную интенсивность пиков. Штриховые вертикальные линии обозначают температуру формирования $T(I_{1/2})$, при которой интенсивность пика достигает половины максимального значения

меньшим диаметром, растет при более низкой температуре. Пик этой нанотрубки достигает значительной интенсивности после отжига при температуре 385°C, и максимальная интенсивность достигается при 450°C. Зависимость температуры формирования внутренних нанотрубок от их диаметра также наблюдается для трубок, сформированных в образце отожженных ОСНТ, заполненных кобальтоценом. На рис. 3.4б видно, что нанотрубка с хиральностью (16,0) формируется при температуре от 600 до 900°C. Пик нанотрубки с хиральностью (9,3), обладающей меньшим диаметром, имеет значительную интенсивность после отжига при 500°C, и его интенсивность достигает максимального значения при 700°C. На рис. 3.4в видно, что нанотрубка с хиральностью (13,1), сформированная в образце отожженных ОСНТ, заполненных ферроценом, растет при температуре от 550 до 800°C. Нанотрубка с хиральностью (11,1), обладающая меньшим диаметром, формируется при температуре от 500 до 600°C.

Для количественной оценки температуры формирования внутренних трубок была определена температура, при которой интенсивность RBM пика нанотрубки достигает половины максимального значения ($T(I_{1/2})$), как показано штриховыми вертикальными линиями на рис. 3.4. Эта температура составляет 490 и 405°C для трубок с хиральностями (7,6) и (7,3), 730 и 540°C – для нанотрубок с хиральностями (16,0) и (9,3) и 635 и 565°C – для трубок с хиральностями (13,1) и (11,1), соответственно. Таким образом, полученные величины свидетельствуют о зависимости температуры формирования внутренних нанотрубок от их диаметра: трубки с меньшим диаметром растут при более низких температурах, чем трубки с бóльшим диаметром. Кроме того, полученные величины свидетельствуют о зависимости температуры формирования нанотрубок от типа металла металлоцена. Для нанотрубок с хиральностями (7,6), (9,3) и (11,1), обладающих близкими диаметрами, сформированных в образцах ОСНТ, заполненных никелоценом, кобальтоценом и ферроценом, соответственно, наблюдается закономерное повышение

3.3. Зависимость температуры формирования нанотрубок

температуры роста $T(I_{1/2})$. Это может свидетельствовать о повышении температуры формирования внутренних трубок в ряду никелоцен-кобальтоцен-ферроцен.

3.3 Зависимость температуры формирования внутренних нанотрубок от их диаметра и типа металла

Для более детального исследования зависимости температуры формирования внутренних трубок от их диаметра и типа металла были определены температуры роста $T(I_{1/2})$ нанотрубок, наблюдавшихся в спектрах комбинационного рассеяния образцов отожженных ОСНТ, заполненных никелоценом, кобальтоценом и ферроценом, полученных при 8 различных длинах волн лазера (458 ($E_{ex}=2,71$ эВ), 488 ($E_{ex}=2,54$ эВ), 514 ($E_{ex}=2,41$ эВ), 531 ($E_{ex}=2,34$ эВ), 568 ($E_{ex}=2,18$ эВ), 633 ($E_{ex}=1,96$ эВ), 647 ($E_{ex}=1,92$ эВ) и 1064 нм ($E_{ex}=1,17$ эВ)) (рис. 3.2). В таблице 3.1 обобщены наблюдавшиеся внутренние трубки в порядке увеличения диаметра и их температуры формирования $T(I_{1/2})$. Для нанотрубок с диаметром от 0,703 нм (трубка с хиральностью (7,3)) до 1,264 нм (трубка с хиральностью (15,2)) температура формирования $T(I_{1/2})$ варьируется от 405 до 770°C. На рис. 3.5 представлен график зависимости температуры формирования $T(I_{1/2})$ нанотрубок от их диаметра для трубок, сформированных в образцах ОСНТ, заполненных никелоценом, кобальтоценом и ферроценом. Этот график демонстрирует линейное увеличение температуры формирования трубок при увеличении их диаметра. Угол наклона составляет 40.7 ± 3.2 , 40.5 ± 3.1 и $40.4 \pm 2.2^\circ\text{C}/\text{\AA}$ for Ni, Co и Fe, соответственно. Описание данных линейной функцией показывает, что температура формирования внутренних трубок в образце ОСНТ, заполненных кобальтоценом, выше на $34 \pm 6^\circ\text{C}$ по сравнению с ОСНТ, заполненными никелоценом. Температура формирования нанотрубок в образце ОСНТ, заполненных ферроценом, выше на $28 \pm 5^\circ\text{C}$ по сравнению с ОСНТ, заполненными кобальтоценом. Разница между

Таблица 3.1. Диаметры, индексы хиральности, положения RBM пиков, возбуждающие длины волн лазера и температура формирования $T(I_{1/2})$ внутренних трубок, наблюдающихся в спектрах КР отожженных ОСНТ, заполненных $NiCr_2$, $CoCr_2$ и $FeCr_2$

d_i , нм	(n,m)	RBM, cm^{-1}	λ_{ex} , нм	$T(I_{1/2})$, °C		
				$NiCr_2$	$CoCr_2$	$FeCr_2$
0.703	(7,3)	325	1064	405	500	500
0.778	(8,3)	295	647	515	500	555
0.823	(7,5)	279	647	510	515	550
0.834	(8,4)	279	458	440	500	565
0.853	(9,3)	267	514	480	530	567
0.853	(9,3)	265	531	473	540	577
0.853	(9,3)	269	568	520	560	550
0.878	(10,2)	264	1064	530	520	560
0.887	(7,6)	260	1064	490	520	554
0.895	(8,5)	258	514	500	564	570
0.909	(11,1)	254	633	520	535	565
0.909	(11,1)	256	647	550	570	565
0.928	(10,3)	251	647	540	530	565
0.954	(7,7)	245	514	515	590	590
0.954	(7,7)	247	531	538	576	580
0.983	(10,4)	235	568	540	580	600
1.023	(13,0)	230	488	594	650	650
1.028	(9,6)	226	568	550	580	640
1.031	(12,2)	225	488	564	660	660
1.058	(11,4)	221	458	560	572	625
1.064	(13,1)	219	633	600	595	635
1.081	(12,3)	214	633	540	600	640
1.081	(12,3)	216	647	560	600	645
1.089	(8,8)	215	568	610	600	650
1.100	(10,6)	212	458	595	605	640
1.142	(14,1)	207	514	620	667	675
1.157	(9,8)	202	458	675	677	650
1.157	(13,3)	202	514	630	644	685
1.187	(14,2)	196	647	605	620	670
1.188	(12,5)	200	488	616	697	700
1.247	(12,6)	190	647	600	670	690
1.256	(16,0)	186	531	673	730	770
1.264	(15,2)	184	531	693	720	760

3.3. Зависимость температуры формирования нанотрубок

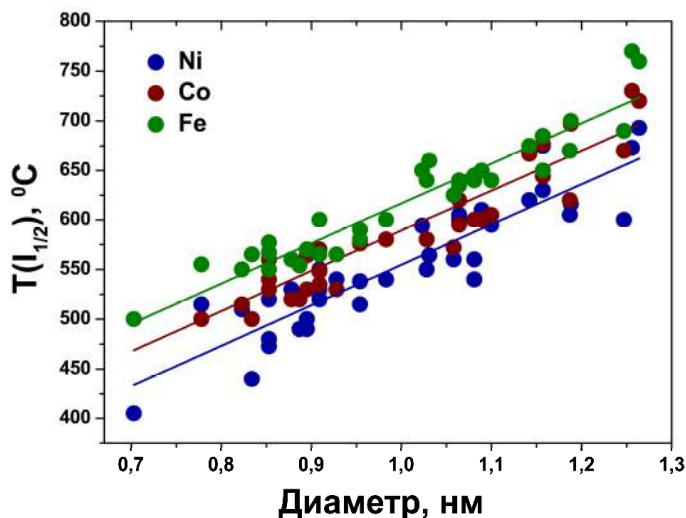


Рис. 3.5. Температура $T(I_{1/2})$, при которой интенсивность RBM пика внутренних трубок достигает половины максимума, построенная в зависимости от их диаметра для трубок, сформированных в образцах отожженных ОСНТ, заполненных никелоценом, кобальтоценом и ферроценом, наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния, полученных при длинах волн лазера от 458 ($E_{\text{ex}}=2,71$ эВ) до 1064 нм ($E_{\text{ex}}=1,17$ эВ). Описание экспериментальных данных (кружки) линейной функцией показано сплошной линией

температурами формирования трубок для различных прекурсоров постоянна в рассматриваемом диапазоне диаметров внутренних трубок.

Полученные данные показывают, что скорости роста внутренних трубок с наибольшими диаметрами ($d_t \sim 1,3$ нм) совпадают со скоростями роста трубок с наименьшими диаметрами ($d_t \sim 0,7$ нм), сформированными с использованием одинакового прекурсора, если температура роста повышена на $\sim 230^\circ\text{C}$. Эта разница в температуре роста одинакова для трех использованных прекурсоров. В процессе роста внутренней трубки, ее диаметр определяется диаметром каталитической частицы, которая

находится внутри внешней ОСНТ. Таким образом, наблюдаемая разница в температуре роста является следствием повышенной каталитической активности металлических частиц с меньшим диаметром, обладающих большей удельной площадью поверхности, большей кривизной поверхности и, следовательно, большим количеством активных центров [107, 108]. Выявленная зависимость температуры формирования внутренних трубок от их диаметра согласуется с опубликованными ранее работами о каталитическом росте внутренних трубок в образцах ОСНТ, заполненных ферроценом и ацетилацетонатом платины (II) [13, 38]. Кроме того, выявленная тенденция согласуется с результатами работ, посвященных синтезу углеродных волокон и нанотрубок методом химического осаждения их газовой фазы, в которых было показано, что скорость роста повышается при уменьшении размера каталитической частицы [109-114], и что при фиксированной температуре нанотрубки меньших диаметров имеют более высокие скорости роста, чем нанотрубки больших диаметров [110, 113].

Выявленная разница в температурах формирования внутренних трубок для различных прекурсоров свидетельствует о том, что скорости роста одинаковых внутренних трубок с диаметрами в рассматриваемом диапазоне, полученных с использованием кобальтоцена как прекурсора, совпадают со скоростями роста трубок, полученных с использованием никелоцена как прекурсора, если температура роста повышена на $34 \pm 6^\circ\text{C}$. Скорости роста одинаковых нанотрубок, полученных с использованием ферроцена как прекурсора, совпадают со скоростями роста трубок, полученных с использованием кобальтоцена как прекурсора, если температура формирования повышена на $28 \pm 5^\circ\text{C}$. Эти выводы согласуются с опубликованными ранее скоростями диффузии углерода в металлах [107, 115]. Для трех использованных прекурсоров температуры формирования внутренних трубок значительно ниже температур, которые наблюдались в случае использования цероцена [14] и ацетилацетоната платины (II) [38, 101] как прекурсоров. Между тем, в этих рабо-

тах были определены только температуры начала роста внутренних нанотрубок. Наиболее низкие температуры формирования нанотрубок, наблюдаемые в случае никелоцена ($\sim 400^\circ\text{C}$), облегчают контроль над процессом роста и его комбинацию с другими технологическими шагами. В частности, понижение температуры роста внутренних трубок дает возможность синтезировать нанотрубки без применения дорогостоящих вакуумных камер.

3.4 Исследование химической модификации металлоцена, происходящей при термической обработке

Для изучения химической модификации металлоцена, происходящей при отжиге, образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения.

На рис. 3.6а представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры ОСНТ, заполненных ферроценом, и образцов, отожженных при температурах 600 и 800°C . В спектрах присутствуют пики углерода, железа и кислорода. Следует отметить, что в спектре $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}@ \text{ОСНТ}$ пик Fe 2p обладает большой относительной интенсивностью по сравнению с пиком C1s, что доказывает высокую степень заполнения каналов ОСНТ ферроценом. При отжиге происходит значительное уменьшение интенсивности пика железа, что может свидетельствовать об его удалении из образца.

Для более детального изучения этого вопроса были получены рентгеновские фотоэлектронные спектры ОСНТ, заполненных ферроценом, и отожженных образцов в области Fe 2p (рис. 3.6б). В спектре $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}@ \text{ОСНТ}$ присутствуют два пика, максимумы которых расположены при энергиях связи 708,0 и 720,8 эВ, относящиеся, соответственно, к полосам Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2}. В спектре исходных ОСНТ эти пики отсутствовали. Положение пиков этого дуплета и форма спектра сходны с таковыми

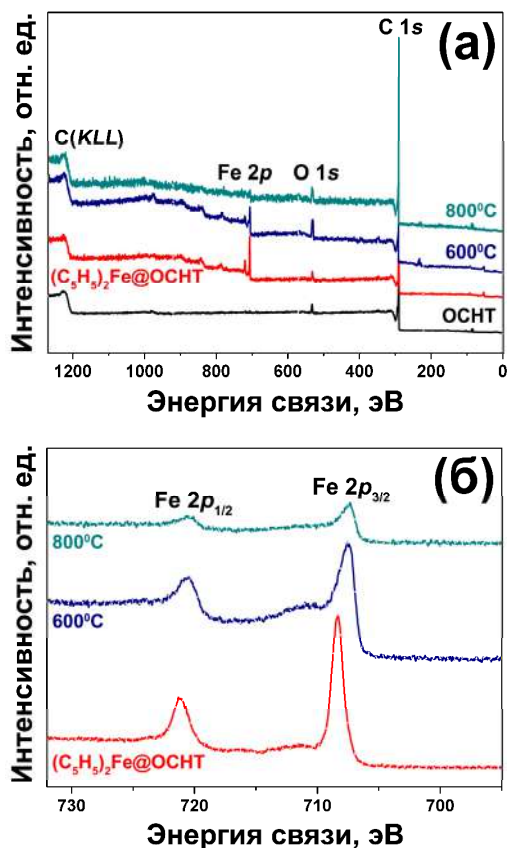


Рис. 3.6. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для ОСНТ, заполненных ферроценом, и образцов, отожженных при температурах 600 и 800°C: обзорные спектры (а) и спектры в области Fe 2p (б)

для молекул ферроцена [116]. В Fe 2p спектрах отожженных образцов происходит сдвиг пиков Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2} на 0,5 эВ в сторону меньших энергий связи до значений 707,5 и 720,3 эВ, соответственно. Эти значения сильно отличаются от положения пиков дуплета Fe 2p для металлического железа (707 эВ для пи-

ка Fe $2p_{3/2}$ и 719,8 эВ для пика Fe $2p_{1/2}$ [92]). В то же время карбиды имеют сходное положение пиков дуплета Fe $2p$. Согласно литературным данным, пик Fe $2p_{3/2}$ расположен при 707,2 эВ для Fe₃C [117] и 707,3 эВ для Fe₅C₂ [118]. Таким образом, вероятно, при термической обработке ферроцена происходит формирование карбидов железа. При этом уширение пиков дуплета Fe $2p$ отожженных образцов по сравнению с пиками (C₅H₅)₂Fe@ОСНТ свидетельствует о том, что в системе образуется смесь различных карбидов железа.

Помимо смещения пиков дуплета Fe $2p$ в спектрах отожженных образцов наблюдается значительное уменьшение их интенсивности по сравнению с образцом (C₅H₅)₂Fe@ОСНТ, причем при повышении температуры отжига с 600 до 800°C этот эффект становится более выраженным, что соответствует удалению железа из образца. Таким образом, при термической обработке ферроцена происходит образование карбидов железа внутри двустенных углеродных нанотрубок с их последующим удалением из образца. Подобная тенденция наблюдалась для ОСНТ меньшего диаметра, заполненных ферроценом [13].

Химическая модификация ферроцена также была исследована методом рентгеновской спектроскопии поглощения. На рис. 3.7 представлены РСП спектры ОСНТ, заполненных ферроценом, и образца, отожженного при 900°C в течение 2 часов, в областях C 1s и Fe2p в сопоставлении с соответствующими спектрами образцов сравнения – незаполненных ОСНТ, ферроцена и металлического железа.

В C 1s РСП спектре ОСНТ (рис. 3.7а) присутствуют два основных пика: π^* -резонанс, максимум которого расположен при энергии 285,4 эВ, соответствующий электронному переходу с основного уровня C 1s в π^* -зону нанотрубок и σ^* -резонанс при энергии 291,8 эВ, соответствующий электронному переходу с основного уровня C 1s в σ^* -зону нанотрубок [89]. В C 1s спектре ОСНТ, заполненных ферроценом, помимо двух основных пиков присутствует дополнительный пик при энергии фотонов 287,2 эВ. Пик, имеющий такое же энергетическое положение,

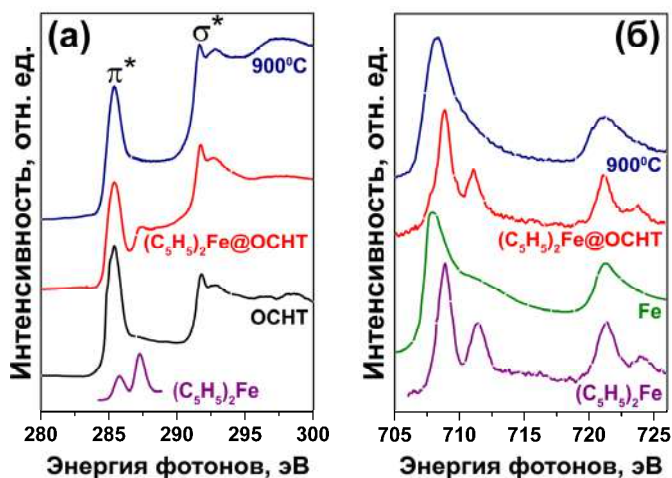


Рис. 3.7. Рентгеновские спектры поглощения ОСНТ, заполненных ферроценом, и образца, отожженного при 900°C: в области C 1s в сопоставлении с данными для незаполненных ОСНТ [89] и ферроцена [119] (а), в области Fe 2p в сопоставлении со спектрами металлического железа [120] и молекул $(C_5H_5)_2Fe$ [121] (б)

наблюдается в спектре ферроцена [119], поэтому, вероятно, он относится к молекулам металлоцена, внедренного в каналы ОСНТ. В C 1s спектре РСП образца, полученного в результате отжига при 900°C, этот пик пропадает, при этом спектр имеет форму, сходную со спектром незаполненных нанотрубок (рис. 3.7а).

В Fe 2p РСП спектре ОСНТ, заполненных ферроценом, представленном на рис. 3.7б, присутствуют четыре пика, причем их положение и форма сходны с таковыми для ферроцена [121]. Основной пик, максимум которого расположен при энергии 708,8 эВ, сдвинут в сторону больших энергий фотонов по сравнению с соответствующим пиком металлического железа, который наблюдается при 707,9 эВ [120]. Это может свидетельствовать о том, что внедрение молекул ферроцена в каналы нанотрубок не сопровождается его разложением или модифика-

цией структуры. В противоположность этому, в спектре образца, отожженного при 900°C (рис. 3.76), наблюдается широкий асимметричный дуплет, вероятно, включающий в себя несколько пиков, что является прямым доказательством химической модификации ферроцена, происходящей при его термической обработке [122]. Этот результат согласуется с данными РФЭС, описанными выше, согласно которым при отжиге ферроценосодержащих ОСНТ образуется смесь различных карбидов железа, а также с литературными данными [15, 123].

Образующиеся при отжиге наночастицы карбидов железа служат катализатором роста внутренних трубок. Как было показано выше, нанотрубки меньших диаметров обладают меньшей температурой начала роста. Этот результат согласуется с данными предыдущих работ, посвященных синтезу ДСНТ из ОСНТ, заполненных металлоорганическими соединениями [38]. Следует отметить, что в работах [124-128] по синтезу ОСНТ методом химического осаждения из газовой фазы также было отмечено, что нанотрубки меньших диаметров начинают расти при более низких температурах.

Диаметр формирующейся нанотрубки определяется размером наночастицы катализатора [38]. В работе [38] отмечается, что одним из основных факторов, определяющих температуру начала роста внутренней трубки, является температура плавления наночастицы катализатора, на которой происходит рост нанотрубки. При этом эта величина зависит от размера наночастицы, что является проявлением размерного эффекта. Действительно, вследствие возрастания вклада поверхностной энергии в свободную энергию при уменьшении радиуса наночастицы происходит понижение ее температуры плавления. При этом данная зависимость выражается уравнением Гиббса-Томсона:

$$T_{nl}(r) = T_{nl}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{mv-жс}}{\Delta H_{nl} \rho_{mv} r} \right), \quad (3.2)$$

где $T_{nl}(r)$ – температура плавления наночастицы с радиусом r ,

$T_{пл}(\infty)$ – температура плавления объемной фазы, $\sigma_{тв-ж}$ – поверхностное натяжение между жидкой и твердой фазами, $\Delta H_{пл}$ – удельная теплота плавления, $\rho_{тв}$ – плотность твердого вещества.

Таким образом, температура плавления наночастицы обратно пропорциональна ее радиусу. Поскольку наночастицы меньших размеров, катализирующие рост трубок меньшего диаметра, плавятся при более низких температурах, при термической обработке металлоценсодержащих ОСНТ первыми начинают формироваться внутренние нанотрубки минимального диаметра. В работе [38] из уравнения Гиббса-Томсона было рассчитано, что температура плавления наночастицы карбида железа с диаметром 0,69 нм составляет 550°C. Эта величина хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Следует отметить, что удаление железа из образца при отжиге, по всей видимости, обусловлено испарением наночастиц карбидов железа, что также было отмечено в работе [13]. При этом значительное понижение температуры испарения по сравнению с объемной фазой, вероятно, обусловлено размерным эффектом.

Более подробное исследование было проведено для никелобенсодержащих ОСНТ, отожженных при температурах 250–1200°C. На рис. 3.8 представлены результаты анализа этих образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорный спектр РФЭС (рис. 3.8а) содержит пики углерода, никеля и кислорода. Пик Ni 2p имеет большую относительную интенсивность по сравнению с пиком C 1s в спектре (C₅H₅)₂Ni@ОСНТ, что доказывает высокую степень заполнения каналов нанотрубок. Из соотношения интегральных интенсивностей пиков Ni 2p и C 1s в этом спектре было рассчитано соотношение количества атомов никеля и углерода (N_{Ni}/N_C), которое составило 0,0141. Предполагая, что в образце присутствуют заполненные и незаполненные нанотрубки, и каждая заполненная ОСНТ содержит две молекулы никелобена, расположенные од-

на над другой периодически вдоль оси ОСНТ, получаем степень заполнения каналов ОСНТ никелоценом более 90%, что значительно превышает величины, полученные в других работах, посвященных заполнению ОСНТ металлоценами [13, 99, 100, 123].

На рис. 3.86 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры в области Ni $2p$ ОСНТ, заполненных никелоценом, и отожженных образцов. В спектре $(C_5H_5)_2Ni@OCHT$ присутствуют два пика, максимумы которых расположены при энергиях связи 854,53 и 871,80 эВ, относящиеся к, соответственно, полосам Ni $2p_{3/2}$ и Ni $2p_{1/2}$. В спектре исходных ОСНТ эти пики отсутствовали. Положение пиков этого дуплета и форма спектра сходны с таковыми для молекул никелоцена [129].

В Ni $2p$ спектрах отожженных образцов происходит сдвиг пиков Ni $2p_{3/2}$ и Ni $2p_{1/2}$ в сторону меньших энергий связи, причем при повышении температуры термической обработки величина сдвига увеличивается. Так, в спектре образца после отжига при 250°C пики Ni $2p_{3/2}$ и Ni $2p_{1/2}$ сдвинуты на 0,42 эВ до значений 854,11 и 871,38 эВ, соответственно. При повышении температуры отжига до 300°C пики сдвигаются еще на 0,39 эВ в сторону меньших энергий связи до значений 853,72 и 870,99 эВ, соответственно. Для образца, полученного в результате термической обработки при 340°C, пики Ni $2p_{3/2}$ и Ni $2p_{1/2}$ расположены при энергиях связи 853,57 эВ и 870,84 эВ, соответственно. Положение пиков дуплета Ni $2p$ для образцов, отожженных при данных температурах, соответствует карбидам никеля [92]. При этом разное положение максимумов пиков дуплета Ni $2p$ в спектрах образцов, полученных при разных температурах отжига, вероятно, соответствует образованию карбидов различной химической природы. Уширение пиков дуплета Ni $2p$ по сравнению с пиками в спектре $(C_5H_5)_2Ni@OCHT$, свидетельствует о том, что в системе образуется смесь различных карбидов никеля. При повышении температуры отжига до 400°C происходит существенный сдвиг пиков дуплета Ni $2p$ еще на 0,39 эВ до положений 853,18 эВ (Ni $2p_{3/2}$) и 870,45 эВ (Ni $2p_{1/2}$). При этом наблюдается значительное сужение пиков. Учитывая, что карбид

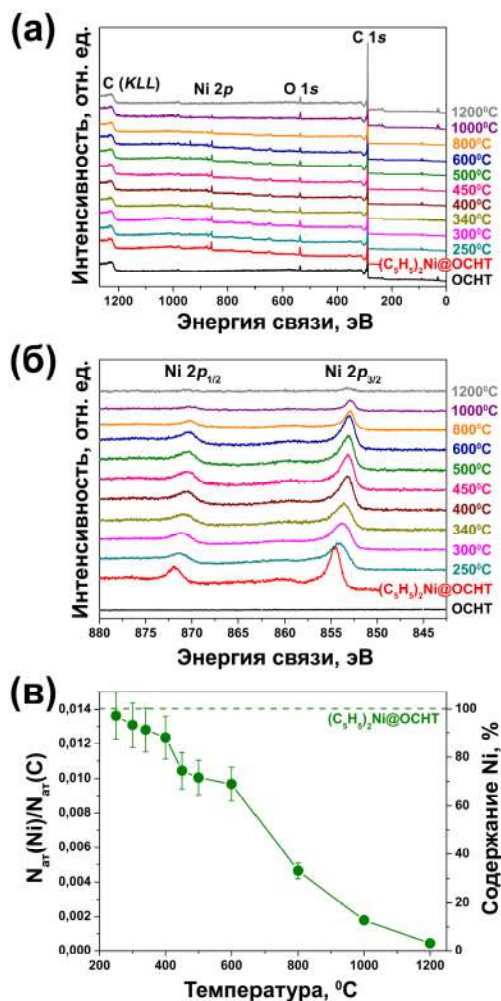


Рис. 3.8. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для ОСНТ, заполненных никелоценом, и образцов, отожженных при температурах 250-1200°C: обзорные спектры (а) и спектры в области Ni 2p (б), а также зависимость соотношения количества атомов Ni и C в образцах и содержания никеля от температуры отжига (в)

никеля (Ni_3C) является метастабильным [130], можно утверждать, что наблюдаемая существенная модификация спектра обусловлена разложением карбида никеля с образованием металлического никеля. Этот вывод согласуется с литературными данными: в работе [131] было показано, что наночастицы карбида никеля Ni_3C начинают разлагаться при температурах выше 350°C . При дальнейшем повышении температуры отжига до 450 , 500 и 600°C происходит малый сдвиг пиков в сторону меньших энергий и их сужение. Для образцов, отожженных при температуре 600°C , пики $\text{Ni } 2p_{3/2}$ и $\text{Ni } 2p_{1/2}$ расположены при $852,95$ и $870,22$ эВ. Эти положения пиков дуплета $\text{Ni } 2p$ близки к таковым для металлического никеля ($852,90$ эВ для пика $\text{Ni } 2p_{3/2}$ и $863,17$ эВ для пика $\text{Ni } 2p_{1/2}$ [92]). При повышении температуры отжига до 800 - 1200°C не происходит заметного сдвига пиков (рис. 3.86).

Как и в случае отожженных ферроцен-содержащих ОСНТ, в спектрах образцов, полученных после термической обработки $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni@ОСНТ}$ при высоких температурах, наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков дуплета $\text{Ni } 2p$, причем при повышении температуры отжига этот эффект становится более выраженным, что соответствует удалению никеля из образца (рис. 3.86). Из соотношения интегральных интенсивностей пиков $\text{Ni } 2p$ и $\text{C } 1s$ в обзорных рентгеновских фотоэлектронных спектрах было рассчитано соотношение количества атомов никеля и углерода ($N_{\text{Ni}}/N_{\text{C}}$) в образцах, полученных в результате отжига при температурах 250 - 1200°C , а также содержание в них никеля относительно исходных ОСНТ, заполненных никелоценом (содержание металла в этом образце было принято за 100%). Полученные данные представлены на рис. 3.8в [72].

Из этих данных следует, что при отжиге образца $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni@ОСНТ}$ при температурах до 400°C происходит незначительное уменьшение содержания никеля в пределах 10% . При отжиге при температурах 450 - 600°C происходит более значительное уменьшение содержания металла, при 600°C эта ве-

личина составляет 69% от максимальной. Наиболее значительное уменьшение содержания никеля происходит при более высоких температурах. Так, при повышении температуры термической обработки до 800°C эта величина уменьшается до 33%, после отжига при 1000°C – до 13%, а после отжига при 1200°C происходит практически полное удаление никеля из образца.

Удаление металла из образца, вероятно, обусловлено испарением наночастиц карбида никеля и металлических наночастиц, как в случае карбида железа, образующегося при термической обработке ОСНТ, заполненных ферроценом. При этом значительное понижение температуры испарения по сравнению с объемной фазой, по всей видимости, обусловлено размерным эффектом.

Таким образом, при термической обработке никелосодержащих ОСНТ происходит химическая модификация металлоорганического соединения с образованием сначала карбидов никеля (при температурах 250-340°C), а затем металлического никеля (при температурах выше 340°C). При более высоких температурах происходит удаление металла из образца путем испарения металлических наночастиц. Принимая во внимание установленный в разделе 3.2 факт, что образование внутренних нанотрубок начинается при температуре 400°C, можно утверждать, что, вероятно, катализатором роста внутренних трубок в каналах ОСНТ является металлический никель. Этот случай отличается от наблюдавшегося при термической обработке ферроценосодержащих нанотрубок с образованием карбида железа, который выступал в качестве катализатора образования ДСНТ. Это отличие обусловлено тем, что карбид никеля является метастабильным соединением в отличие от карбида железа [130]. Следует отметить, что карбид кобальта также нестабилен [130], поэтому, по всей видимости, при термической обработке кобальтоносодержащих ОСНТ в качестве катализатора роста внутренних трубок выступает металлический кобальт. Подобная ситуация наблюдалась в работе [38] при синтезе ДСНТ путем отжига одностенных нанотрубок, заполненных ацетилацетона-

том платины, когда в качестве катализатора роста выступала металлическая платина, которая не формирует стабильных карбидов.

В работе [38] отмечается, что одним из основных факторов, определяющих температуру начала роста внутренней трубки, является температура плавления наночастицы катализатора, на которой происходит рост нанотрубки. Было показано, что при термической обработке ОСНТ, заполненных железо- и платино-содержащими металлоорганическими соединениями, рост внутренних трубок во втором случае начинался при более высоких температурах, что было объяснено более высокой температурой плавления каталитических наночастиц [38].

Полученные в настоящей работе результаты согласуются с литературными данными: выше было показано, что температура образования внутренних нанотрубок зависит от вида металла. При переходе от никелю к кобальту и ферроцену наблюдалось повышение температуры формирования внутренних нанотрубок одного и того же диаметра (см. раздел 3.3). Данная закономерность согласуется с тенденцией повышения температуры плавления при переходе от объемного металлического никеля ($T_{\text{пл}}(\text{Ni}) = 1455^\circ\text{C}$) к кобальту ($T_{\text{пл}}(\text{Co}) = 1495^\circ\text{C}$) и карбиду железа ($T_{\text{пл}}(\text{Fe}_3\text{C}) = 1650^\circ\text{C}$ [130]).

3.5 *Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ и ДСНТ*

Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ и ДСНТ было проведено с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

На рис. 3.9 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры в области $\text{C } 1s$ для незаполненных ОСНТ, нанотрубок, заполненных ферроценом и никелюценом, а также отожженных образцов. Спектр образца $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe@ОСНТ}$ (рис. 3.9а), как и спектр незаполненных нанотрубок, содержит один пик, макси-

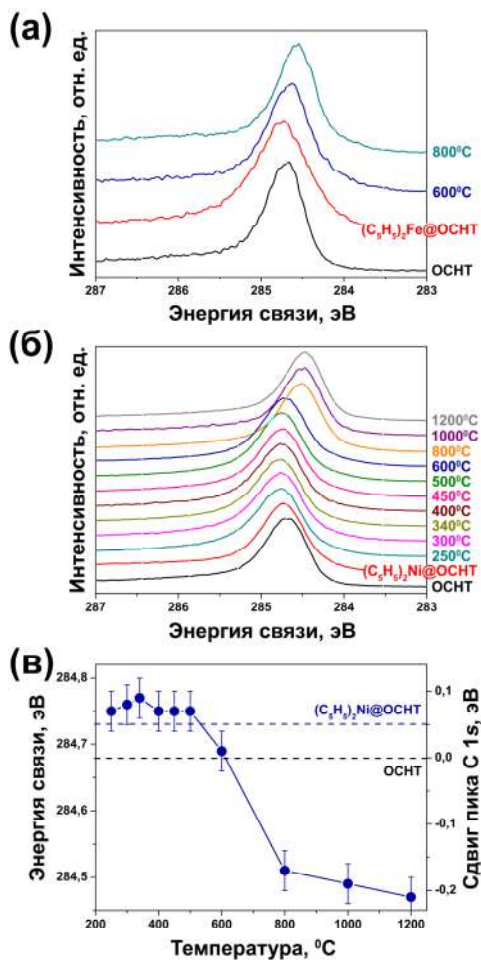


Рис. 3.9. C 1s рентгеновские фотоэлектронные спектры незаполненных ОСНТ, трубок, заполненных ферроценом, и образцов, отожженных при температурах 600 и 800°C (а), и ОСНТ, заполненных $(C_5H_5)_2Ni$, и образцов, отожженных при температурах 250-1200°C (б), а также зависимость положения пика C 1s в спектрах никельсодержащих образцов и его сдвига относительно положения для незаполненных ОСНТ от температуры отжига (в)

мум которого расположен при энергии связи 284,75 эВ, а его ширина на половине высоты составляет 0,79 эВ. Эта величина значительно больше значения 0,57 эВ для незаполненных ОСНТ, что может свидетельствовать об изменении химического окружения углерода вследствие присутствия ферроцена в каналах нанотрубок [122].

С 1s спектры РФЭС отожженных ферроцен-содержащих образцов (рис. 3.9а) характеризуются уменьшением ширины на полувысоте до значения 0,66 эВ для образца после термической обработки при 600°C в течение 2 часов и 0,57 эВ – после отжига при 800°C в течение 2 часов. Кроме того, положение пика С 1s отожженных образцов сдвигается в сторону меньших энергий связи по сравнению с пиком незаполненных нанотрубок на 0,1 эВ после термической обработки при 600°C и на 0,2 эВ – после отжига при 800°C. Такая тенденция наблюдалась ранее для ОСНТ, заполненных металлоценами [14, 15], и может свидетельствовать об изменении электронной структуры нанотрубок.

Более подробное исследование этого вопроса было проведено для никелоцен-содержащих нанотрубок, отожженных при температурах 250-1200°C. На рис. 3.9б представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры в области С 1s этих образцов. В спектре $(C_5H_5)_2Ni@OCHT$, также как и в спектре незаполненных ОСНТ, присутствует один пик, причем его максимум сдвинут относительно пика исходных ОСНТ на 0,05 эВ в сторону больших энергий связи. В спектрах образцов, отожженных при температурах 250-340°C, наблюдается дальнейший сдвиг пика в сторону больших энергий связи на 0,07- 0,09 эВ по сравнению с пиком незаполненных ОСНТ. При отжиге при более высоких температурах (450-600°C) величина положительного сдвига, наоборот, уменьшается, и для образца, отожженного при 600°C, положение пика совпадает с положением для исходных трубок. На рис. 3.9в представлена зависимость положения пика С 1s и его сдвига относительно положения для незаполненных ОСНТ от температуры отжига.

После термической обработки при 800°С происходит значительный сдвиг пика С 1s на 0,17 эВ в сторону меньших энергий связи, при увеличении температуры отжига происходит дальнейший сдвиг пика в эту сторону, и для образца, отожженного при 1200°С, величина отрицательного сдвига пика по сравнению с положением для незаполненных ОСНТ достигает 0,21 эВ.

Описанная тенденция сдвига пика С 1s сначала в высокоэнергетическую сторону при отжиге образцов при низких температурах (250-600°С), а затем в низкоэнергетическую сторону при отжиге при более высоких температурах (800-1200°С), во-первых, свидетельствует об изменении электронной структуры нанотрубок, а во-вторых, доказывает наличие взаимосвязи между электронной структурой ОСНТ и температурой синтеза внутренних трубок [72].

Для выявления зависимости электронной структуры ОСНТ от температуры синтеза внутренних нанотрубок, образцы были исследованы методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 3.10 показаны спектры валентной зоны незаполненных ОСНТ, нанотрубок, заполненных никелом, и образцов, отожженных при температурах 250-1200°С в течение 2 часов.

Спектры валентной зоны образцов имеют форму, типичную для всех аллотропных модификаций углерода с sp^2 -гибридизацией атомов, и характеризуются наличием двух основных пиков: π - и σ -резонансов, первый из которых расположен при энергии связи 3 эВ и соответствует испусканию фотоэлектронов из π -зоны ОСНТ, а второй расположен при 8 эВ и относится к испусканию фотоэлектронов из σ -зоны углеродных нанотрубок [132].

В спектре ОСНТ, заполненных никелом, наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ на 0,07 эВ. Такая же тенденция наблюдалась для ОСНТ, интеркалированных щелочными металлами [133, 134], и она была объяснена переносом зарядовой плотности на стенки нанотрубок. Таким образом, при

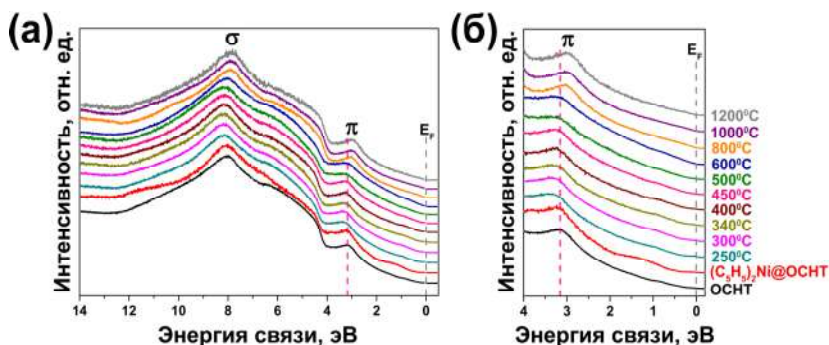


Рис. 3.10. Спектры валентной зоны незаполненных ОСНТ, трубок, заполненных никелом, и образцов, отожженных при температурах 250-1200°C (а) и сопоставление областей спектров, содержащих π -резонанс (б)

заполнении каналов ОСНТ никелом происходит донорное легирование нанотрубок.

Тенденция сдвига π -резонанса в сторону больших энергий связи сохраняется и для образцов, отожженных при температурах 250 и 300°C. В случае последнего образца сдвиг пика в сторону больших энергий связи относительно положения для незаполненных ОСНТ составляет 0,13 эВ. Это свидетельствует о том, что карбиды никеля, формирующиеся при химической модификации никелом, обусловленной его термической обработкой, приводят к донорному легированию ОСНТ. В спектрах образцов, полученных путем отжига при более высоких температурах (340-600°C), наблюдается обратный сдвиг π -резонанса в сторону меньших энергий связи, и для образца, отожженного при 600°C, положение пика почти совпадает с положением для незаполненных ОСНТ. В таблице 3.2 указаны сдвиги π -резонанса в спектрах образцов, полученных путем термической обработки при различных температурах. Сдвиги π -резонанса соответствуют сдвигу уровня Ферми ОСНТ.

Для образцов, отожженных при более высоких температурах (800-1200°C), наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону мень-

Таблица 3.2. Сдвиг уровня Ферми, общее число переданных электронов на атом углерода внешней ОСНТ ($N_{общ} (e^-/C)$), плотность переноса зарядовой плотности на единицу длины ОСНТ (ПЗ) и число переданных электронов на атомы углерода ($N_{наполн}(e^-/C)$) и никеля ($N_{наполн}(e^-/Ni)$) с внедренных никель-содержащих веществ в образцах нанотрубок, заполненных никелоцеом и отожженных при температурах от 250 до 1200°C

Температура (°C)	Сдвиг уровня Ферми (эВ)	$N_{общ} (e^-/C)$	ПЗ (e^-/A)	$N_{наполн} (e^-/C)$	$N_{наполн} (e^-/Ni)$
NiCr ₂ @ОСНТ	+0.07	0.00046	0.0093	0.00046	0.0327
250	+0.18	0.00118	0.0240	0.00118	0.0864
300	+0.13	0.00085	0.0173	0.00085	0.0650
340	+0.11	0.00072	0.0147	0.00072	0.0564
400	+0.10	0.00065	0.0133	0.00067	0.0541
450	+0.08	0.00052	0.0107	0.00059	0.0561
500	+0.08	0.00052	0.0107	0.00076	0.0759
600	+0.02	0.00013	0.0027	0.00123	0.1268
800	-0.12	-0.00078	-0.0160	0.00058	0.1238
1000	-0.16	-0.00105	-0.0213	0.00022	0.1211
1200	-0.18	-0.00118	-0.0240	0	

ших энергий связи, причем при увеличении температуры отжига величина сдвига увеличивается с 0,12 эВ для образца после термической обработки при 800°C до 0,18 эВ для образца, отожженного при 1200°C. Подобная тенденция была описана в разделе 2.1 для ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, а также наблюдалась в литературе для нанотрубок, заполненных галогенидами меди [78], и может свидетельствовать о переносе зарядовой плотности со стенок углеродных нанотрубок, то есть

их акцепторном легировании. Следует отметить, что общая тенденция сдвига π -резонанса сначала в высокоэнергетическую сторону при отжиге образцов при низких температурах (250-600°C), а затем в низкоэнергетическую сторону при отжиге при более высоких температурах (800-1200°C) аналогична тенденции сдвига пика $C 1s$ в рентгеновских фотоэлектронных спектрах.

Итак, карбиды никеля, образующиеся при термической обработке никелоцена, приводят к донорному легированию ОСНТ, этим объясняется сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи для образцов, отожженных при низких температурах (250-340°C). Как было установлено в разделе 3.4, при температурах больших 340°C происходит разложение метастабильных карбидов никеля до металла. Одновременно, в разделе 3.2 было описано, что образование двустенных трубок начинается при температуре ~400°C. Следовательно, образцы, для которых наблюдается обратный сдвиг π -резонанса к положению исходных ОСНТ, содержат двустенные углеродные нанотрубки, заполненные никелем. В то же время, как было установлено в разделе 3.4, при повышении температуры отжига происходит испарение металла, причем этот процесс становится более активным при температурах выше 800°C. В спектрах образцов, отожженных при данных температурах, наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону меньших энергий связи. Образец, отожженный при 1200°C содержит пустые ДСНТ. Учитывая, что для этого образца наблюдается наибольший сдвиг π -резонанса, то есть максимальный уровень акцепторного легирования, можно сделать вывод, что в пустых двустенных углеродных нанотрубках происходит перенос зарядовой плотности с внешних трубок на образовавшиеся внутренние нанотрубки. Этот вывод согласуется с результатами теоретических расчетов [135]. Подобное объяснение было предложено также в экспериментальной работе [15], в которой проводилось исследование спектров валентной зоны ОСНТ, заполненных ферроценом, и двустенных углеродных нанотрубок, полученных в результате термической обработки это-

го образца.

Следовательно, в образцах, отожженных при температурах 400-600°C, содержащих заполненные никелем ДСНТ, происходит перенос зарядовой плотности с внедренного соединения на внешнюю трубку, что соответствует донорному легированию, поскольку для этих образцов наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи по сравнению с положением для незаполненных ОСНТ. При этом удаление никеля из образца при отжиге увеличивает содержание в нем незаполненных ДСНТ, для которых, наоборот, наблюдается акцепторное легирование внешней трубки. В связи с этим при увеличении температуры отжига с 400 до 600°C π -резонанс сдвигается в обратную сторону к положению пустых ОСНТ. В случае, когда эти два эффекта (донорное легирование внедренным металлом и акцепторное легирование внутренней трубкой) компенсируются, сдвига пика π -резонанса не наблюдается, что соответствует случаю образца после термической обработки при 600°C. При более высоких температурах (800-1200°C) начинается более активное испарение никеля и увеличение содержания пустых ДСНТ, поэтому наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону меньших энергий связи.

Таким образом, электронная структура одностенных углеродных нанотрубок может быть направленно модифицирована при синтезе внутри их каналов внутренних трубок путем термической обработки металлоценодержащих ОСНТ при различных температурах. Так, при отжиге нанотрубок, заполненных никелом, при температурах 250-500°C наблюдается донорное легирование трубок, а при отжиге при 800-1200°C – акцепторное.

Для применения заполненных нанотрубок в нанoeлектронных устройствах важной является количественная оценка переноса зарядовой плотности в единицах числа переданных электронов на атом углерода нанотрубки и плотности переноса зарядовой плотности на единицу длины нанотрубки. Для решения этого вопроса в данной работе был предложен метод количест-

венной оценки уровня легирования нанотрубок на основании данных РФЭС, УФЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Принимая во внимание спектры валентной зоны (рис. 3.10) и оцененные величины сдвига уровня Ферми для ОСНТ, заполненных никелоценом, и отожженных образцов, которые варьировались от -0.18 до $+0.18$ эВ относительно положения незаполненных ОСНТ, было рассчитано общее число переданных электронов на атом углерода внешней нанотрубки $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и плотность переноса зарядовой плотности (ПЗ) внешней нанотрубки вдоль оси трубки в единицах $e^-/\text{\AA}$. Была исследована зависимость этих параметров от химического состояния наполнителя нанотрубки и процесса роста внутренних трубок. Расчет был проведен путем сравнения величин сдвига уровня Ферми с величинами, полученными для ОСНТ, интеркалированных калием [134]. Известно, что в ОСНТ, интеркалированных щелочными металлами, происходит перенос одного электрона с каждого атома металла на нанотрубку. Таким образом, уровень легирования K/C , который был определен из соотношения интенсивностей $K\ 2p$ и $C\ 1s$ -пиков в РФЭС спектрах, учитывая различные сечения фотоионизации калия и углерода [134], равняется числу электронов, переданных на нанотрубку. Соотнесение числа переданных электронов со сдвигом уровня Ферми, полученным из спектров валентной зоны [134], позволяет построить калибровочный график (рис. 3.11).

Исходя из калибровочного графика, для ОСНТ, заполненных никелоценом, для которых величина сдвига уровня Ферми относительно незаполненных нанотрубок составляла 0.07 эВ, $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) равняется $0,00046\ e^-/C$. Учитывая, что нанотрубка с диаметром $1,7$ нм содержит $20,32$ атомов углерода на $1\ \text{\AA}$ длины, эта величина соответствует плотности переноса зарядовой плотности $0,0093\ e^-/\text{\AA}$. В таблице 3.2 приведены сдвиги уровня Ферми и рассчитанные величины $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и ПЗ для ОСНТ, заполненных никелоценом, и образцов, отожженных при 250 – 1200°C . При температуре 250°C , когда, как было описано выше, наблю-

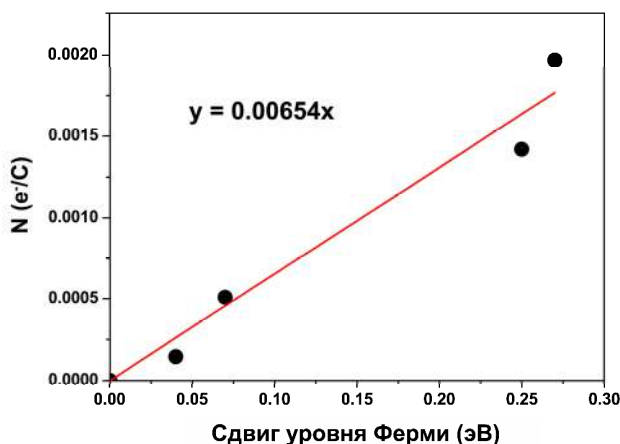


Рис. 3.11. Зависимость числа электронов, переданных с интеркалированного калия, на атом углерода внешней ОСНТ от сдвига уровня Ферми нанотрубок [134]

дается образование карбидов никеля, $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и ПЗ увеличиваются до максимальных значений $0,00118 e^-/C$ и $0,0240 e^-/\text{\AA}$. При увеличении температуры отжига, когда карбиды никеля разлагаются до металлического никеля, а также происходит рост внутренних трубок и испарение никеля, $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и ПЗ резко уменьшаются до отрицательных величин и достигают максимальных отрицательных значений $-0,00118 e^-/C$ и $-0,0240 e^-/\text{\AA}$ при 1200°C , когда формируются пустые ДСНТ.

Рассчитанные величины $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) ПЗ больше значений $0,00042 e^-/C$ и $0,00672 e^-/\text{\AA}$, наблюдавшихся для ОСНТ, заполненных ферроценом, и значительно больше значений $-0,00029 e^-/C$ и $-0,00472 e^-/\text{\AA}$ для ДСНТ, сформированных из ОСНТ, заполненных ферроценом [13, 15]. Следует отметить, что для заданного числа переданных электронов на атом углерода нанотрубки рассчитанная плотность переноса зарядовой плотности пропорциональна диаметру нанотрубки, который составляет $1,7$ нм для ОСНТ, рассматриваемых в данной работе, и $1,4$ нм для ОСНТ, рассматриваемых в предыдущих работах.

Более сильное донорное легирование ОСНТ никелоценом по сравнению с ферроценом, по-видимому, обусловлено большей степенью заполнения нанотрубок. Соотношение числа атомов никеля и углерода N_{Ni}/N_C составляет 0,0141 для ОСНТ, заполненных никелоценом. Это значение в 4,5 раза больше соотношения числа атомов железа и углерода, составляющего 0,0031, для ОСНТ, заполненных ферроценом [13, 15]. Это также приводит к более сильному акцепторному легированию внешних нанотрубок в ДСНТ, сформированных из ОСНТ, заполненных никелоценом, поскольку количество образованных внутренних трубок пропорционально степени заполнения исходных ОСНТ. Величина $N_{общ}$ (e^-/C) $-0.00118 e^-/C$ в 4,1 раза превышает значение $-0.00029 e^-/C$, рассчитанное авторами предыдущих работ [13, 15]. Между тем, уровень донорного легирования на атом углерода в ОСНТ, заполненных никелоценом, только на 10% больше величины для ОСНТ, заполненных ферроценом. Если бы степень заполнения исходных ОСНТ была единственным фактором, определяющим уровень легирования, то уровень донорного легирования в ОСНТ, заполненных никелоценом и ферроценом, и уровень акцепторного легирования в сформированных ДСНТ различались бы на одинаковый порядок. Это наблюдение указывает на зависимость эффективности легирования от типа металла и, возможно, диаметра нанотрубки.

Для того чтобы проверить это предположение, мы рассчитываем число переданных электронов с внедренных веществ на атом никеля. Как было отмечено выше, варьирование уровня легирования нанотрубок при отжиге ОСНТ, заполненных никелоценом, обусловлено тремя процессами: химическим превращением никелоцена с образованием карбидов никеля и металлического никеля, ростом внутренних трубок и испарением никеля. Внедренные никелоцен, карбиды никеля, металлический никель и внутренние нанотрубки вместе влияют на уровень легирования внешних ОСНТ. Сначала мы отделяем вклад переноса зарядовой плотности между внутренними и внешними трубками в общий уровень легирования от вклада никель-содержа-

щих наполнителей. На рис. 3.12а представлена зависимость рассчитанного числа переданных электронов на атом углерода внешней нанотрубки $N_{\text{общ}}$ (e⁻/C) (зеленый) и относительной интегральной интенсивности RBM-пика внутренних нанотрубок со средним диаметром в спектрах комбинационного рассеяния отожженных образцов, полученных при длине волны лазера 633 нм ($E_{\text{ex}}=1,96$ эВ) (черный), от температуры отжига. Принимая во внимание, что отжиг при 1200°C приводит к образованию пустых ДСНТ, мы нормируем данные спектроскопии комбинационного рассеяния на максимальный уровень легирования, достигнутый при 1200°C, и вычитаем их из данных об уровне легирования $N_{\text{общ}}$ (e⁻/C). Полученная кривая $N_{\text{наполн}}$ (e⁻/C), показанная фиолетовым на рис. 3.12а и обобщенная в таблице 3.2, демонстрирует уровень легирования на атом углерода внешней нанотрубки, обусловленного никель-содержащими наполнителями. $N_{\text{наполн}}$ (e⁻/C) положительно при всех температурах отжига. Это свидетельствует о том, что никель-содержащие наполнители – карбиды никеля и металлический никель – являются донорами электронов.

В отличие от кривой общего уровня легирования $N_{\text{общ}}$ (e⁻/C) (зеленый), демонстрирующей монотонное уменьшение числа переданных электронов на атом углерода от положительного до отрицательного значения с увеличением температуры отжига, кривая $N_{\text{наполн}}$ (e⁻/C) (фиолетовый) включает локальный минимум 0,00059 e⁻/C при температуре 450°C с последующим максимумом 0,00123 e⁻/C при 600°C (рис. 3.12а). Этот максимум совпадает с окончанием химического превращения карбидов никеля в металлический никель, как было описано выше. Далее мы делим данные о числе переданных электронов на атом углерода с никель-содержащих наполнителей $N_{\text{наполн}}$ (e⁻/C) (фиолетовый) на соотношение числа атомов никеля и углерода $N_{\text{Ni}}/N_{\text{C}}$, представленное на рис. 3.8в, и получаем уровень легирования на атом никеля $N_{\text{наполн}}$ (e⁻/Ni) (рис. 3.12в, таблица 3.2). Эта кривая демонстрирует, что уровень легирования нанотрубок никель-содержащими наполнителями варьируется в зависимости от их

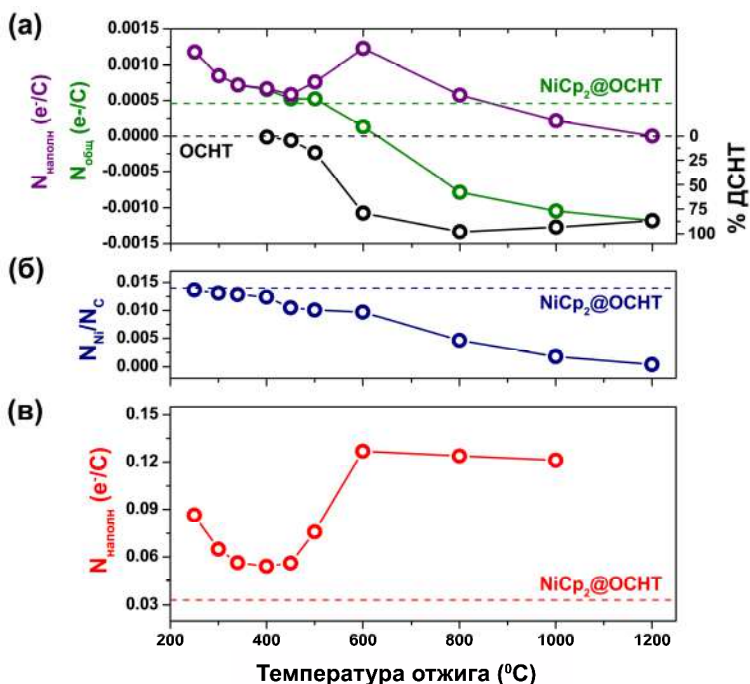


Рис. 3.12. (а) Общее число переданных электронов на атом углерода внешней ОСНТ $N_{\text{общ}}$ (e-/C) (зеленый), нормированная интегральная интенсивность RBM-пика внутренних нанотрубок со средним диаметром (черный) и число переданных электронов с никель-содержащих наполнителей $N_{\text{наполн}}$ (e-/C) (фиолетовый) построенные в зависимости от температуры отжига ОСНТ, заполненных никелоцеом. (б) Соотношение числа атомов никеля и углерода $N_{\text{Ni}}/N_{\text{C}}$. (в) Число переданных электронов с никель-содержащих наполнителей на атом никеля $N_{\text{наполн}}$ (e-/Ni). Пунктирными горизонтальными линиями обозначены соответствующие значения для исходных ОСНТ и нанотрубок, заполненных никелоцеом

химического состояния. Уровень легирования в ОСНТ, заполненных никелоцеом, составляет 0,0327 e-/Ni. Эта величина увеличивается до значения 0,0864 e-/Ni при 250°C, затем уменьшается до минимального значения 0,0541 e-/Ni при 400°C, затем

снова увеличивается до максимального значения $0,1268 \text{ e}^-/\text{Ni}$ при 600°C и остается неизменной при повышении температуры отжига. Сопоставляя изменения в уровне легирования с химическим состоянием наполнителя на каждом этапе отжига, выявленным методом РФЭС, как было описано выше, мы относим исходное увеличение величины $N_{\text{наполн}} (\text{e}^-/\text{Ni})$ к разложению никелоцена до карбидов никеля Ni_xC , стабильных при температурах ниже 400°C . При увеличении температуры до 400°C карбиды никеля превращаются в наиболее стабильный Ni_3C , который имеет наименьшую эффективность легирования. При температурах $450\text{--}600^\circ\text{C}$ Ni_3C распадается до металлического никеля, что приводит к увеличению уровня легирования до максимального значения. При дальнейшем увеличении температуры отжига никель не претерпевает химических превращений, что приводит к неизменному уровню легирования.

Следует отметить, что уровень легирования $0,0327 \text{ e}^-/\text{Ni}$ для ОСНТ, заполненных никелоценом (показано пунктирной линией на рис. 3.12в) значительно меньше значения $0,14 \text{ e}^-/\text{Fe}$, наблюдавшегося для ОСНТ, заполненных ферроценом [13, 15]. В работе [40] было указано, что перенос зарядовой плотности между органическими молекулами и ОСНТ зависит от энергии ионизации или сродства к электрону молекулы. Энергия ионизации ферроцена составляет $6,86 \text{ эВ}$ [136] (или $6,72 \text{ эВ}$ [137]). Эта величина выше значения $6,50 \text{ эВ}$ [136] (или $6,2 \text{ эВ}$ [137]) для никелоцена. Это означает, что внедренный никелоцен должен иметь большую эффективность легирования ОСНТ, чем ферроцен, в противоположность результатам эксперимента. Кроме того, в работах [138–142] было указано, что взаимодействие между молекулами и ОСНТ, сопровождающееся переносом зарядовой плотности, сильно зависит от восстановительного потенциала нанотрубок. Было обнаружено, что работа выхода ОСНТ зависит обратно пропорционально от их диаметра [143, 144]. Нанотрубки, обладающие большим диаметром, обладают меньшей работой выхода и, соответственно, являются более слабыми акцепторами электронов. Эта тенденция может быть применена

для объяснения различий в эффективности легирования ОСНТ молекулами никелоцена и ферроцена, инкапсулированными в нанотрубки с диаметром 1,7 и 1,4 нм, соответственно. В соответствии с данными, полученными в работе [143], работа выхода ОСНТ с диаметром 1,7 нм составляет 4,1 эВ, что на 0,6 эВ меньше значения 4,7 эВ для ОСНТ с диаметром 1,4 нм. Для одной и той же молекулы уровень легирования может быть понижен на ΔN (e⁻/C) = 0,6 эВ × ПС (ПС – плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, в единицах e⁻/C/эВ), когда молекула инкапсулирована внутрь ОСНТ с диаметром 1,7 нм вместо нанотрубки с диаметром 1,4 нм. Согласно расчетам методом сильной связи, для ОСНТ с диаметром 1,7 нм ПС = $3,18 \times 10^{-3}$ e⁻/C/эВ [72], следовательно, $\Delta N = 0.0019$ e⁻/C. Учитывая соотношение числа атомов никеля и углерода $N_{Ni}/N_C = 0,0141$ для никелоцен-содержащих ОСНТ, эта величина соответствует значению $\Delta N = 0.135$ e⁻/Ni, что обуславливает разницу в уровне легирования для ОСНТ, заполненных никелоценом и ферроценом.

Другим фактором, который должен быть принят во внимание, является то, что более высокая степень заполнения ОСНТ, обладающих большим диаметром, может привести к уменьшению эффективности их легирования. В случае ОСНТ с диаметром 1,4 нм, заполненных ферроценом, в поперечном сечении нанотрубки может располагаться не более одной молекулы [13, 15]. В случае ОСНТ с диаметром 1,7 нм, заполненных никелоценом, очень большая атомная концентрация никеля N_{Ni}/N_C , составляющая 0,0141, свидетельствует о том, что в среднем три молекулы располагаются в поперечном сечении нанотрубок. В этом случае молекулы контактируют не только со стенками нанотрубок, но также и между собой. Некоторые молекулы при этом оказываются не в прямом контакте со стенками нанотрубок, что приводит к перераспределению зарядовой плотности таким образом, что уровень легирования уменьшается.

Полученные количественные данные об общем числе переданных электронов на атом углерода нанотрубки, плотности переноса зарядовой плотности на единицу длины нанотрубки

и числе переданных электронов на атомы углерода и никеля с внедренных никель-содержащих веществ в образцах нанотрубок, заполненных никелоценом и отожженных при температурах от 250 до 1200°C, открывают возможность прецизионного управления положением уровня Ферми ОСНТ в наноэлектронных устройствах на основе нанотрубок.

3.6 *Исследование кинетики роста внутренних нанотрубок*

Для исследования кинетики роста внутренних трубок никелоцен-содержащие ОСНТ были отожжены при фиксированных температурах от 480 до 600°C шаг за шагом в течение периодов времени от 2 до 5069 минут. Кобальтоцен-содержащие ОСНТ были отожжены при температурах от 540 до 640°C в течение периодов времени от 2 до 4168 минут. После каждого этапа отжига при каждой температуре было проведено измерение спектров комбинационного рассеяния при длинах волн лазера 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ) и 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ). Лазеры с длинами волн 568 и 633 нм были выбраны по двум причинам. Во-первых, в спектрах, полученных при этих длинах волн лазера, наблюдается наибольшая интенсивность пиков внутренних трубок, тогда как она значительно ниже в спектрах, полученных при других длинах волн лазера, как это было описано в разделе 3.1 (рис. 3.2). Во-вторых, диаметры внутренних трубок, детектируемых при этих длинах волн лазера, находятся в широком диапазоне от ~0,7 до 1,3 нм.

3.6.1 *In situ спектроскопия комбинационного рассеяния при длинах волн лазера 633 и 568 нм*

Пики, наблюдающиеся в RBM-области спектров комбинационного рассеяния образцов отожженных ОСНТ, заполненных никелоценом и кобальтоценом, полученных при длинах волн лазера 633 и 568 нм, были описаны с помощью компонент индивидуальных внутренних и внешних трубок. На рис. 3.13 проил-

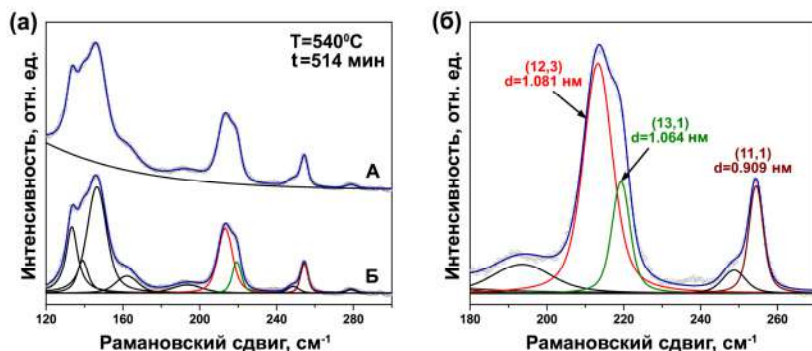


Рис. 3.13. (а) Описание пиков, наблюдающихся в RBM-области спектра комбинационного рассеяния образца ОСНТ, заполненных никелоценом, отожженного при 540°C в течение 514 минут, полученного при длине волны лазера 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ), с помощью компонент индивидуальных внутренних и внешних трубок. Спектр с описанным фоном (А) и тот же спектр с вычтенным фоном (Б). (б) Описание пиков внутренних трубок. Для наиболее интенсивных пиков указаны хиральность и диаметр соответствующих трубок

люстрирована процедура описания спектра, полученного при длине волны лазера 633 нм, на примере образца ОСНТ, заполненных никелоценом, отожженного при 540°C в течение 514 минут. Как показано на рис. 3.13а, из спектра был вычтен фон. Пик внешних ОСНТ, состоящий из нескольких перекрывающихся пиков различных нанотрубок, был описан с помощью четырех индивидуальных компонент, расположенных при 134, 139, 146 и 162 см^{-1} . Они соответствуют внешним трубкам с диаметрами ~1,86, 1,78, 1,68 и 1,49 нм [102]. Согласно графику Катауры, эти пики относятся к оптическим переходам между третьими/четвертыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ [80]. Наиболее интенсивный пик при 146 см^{-1} соответствует нанотрубкам со средним диаметром (~1,68 нм). Пики внутренних трубок были описаны с помощью пяти индивидуальных компонент, расположенных при 194, 214, 219, 249 и 254 см^{-1} . На рис. 3.13б проиллюстрировано описание пиков вну-

Таблица 3.3. Положения пиков внутренних нанотрубок в RBM-области спектров комбинационного рассеяния отоженных ннелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ, полученных при длинах волн лазера 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ) и 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ), а также хиральности, диаметры, хиральные углы и возбужденные электронные переходы трубок, которые были приписаны этим пикам

λ_{ex} (нм)	Положение RBM-пика (cm^{-1})	Хираль- ность трубки	Диаметр трубки (нм)	Хираль- ный угол трубки ($^{\circ}$)	Элек- тронный переход
633	214	(12,3)	1,081	10,8	E_{11}^M
	219	(13,1)	1,064	3,7	E_{11}^M
	254	(11,1)	0,909	4,3	E_{22}^S
568	215	(8,8)	1,089	30,0	E_{11}^M
	226	(9,6)	1,028	23,3	E_{11}^M
	235	(10,4)	0,983	16,0	E_{11}^M
	240	(11,2)	0,955	8,1	E_{11}^M
	269	(9,3)	0,853	13,8	E_{11}^M
	285	(9,2)	0,800	9,7	E_{22}^S

трених трубок. Три наиболее интенсивные компоненты при 214, 219 и 254 cm^{-1} относятся, соответственно, к нанотрубке с хиральностью (12,3) и диаметром 1,081 нм, трубке с хиральностью (13,1) и диаметром 1,064 нм и трубке с хиральностью (11,1) и диаметром 0,909 нм [80, 96, 145]. Первая и вторая компоненты соответствуют оптическим переходам между первыми сингулярностями Ван Хоа металлических трубок, а третья компонента – между вторыми сингулярностями Ван Хоа полупроводниковых трубок [80]. В таблице 3.3 обобщены результаты описания пиков внутренних нанотрубок и данные о приписанных хиральностях трубок.

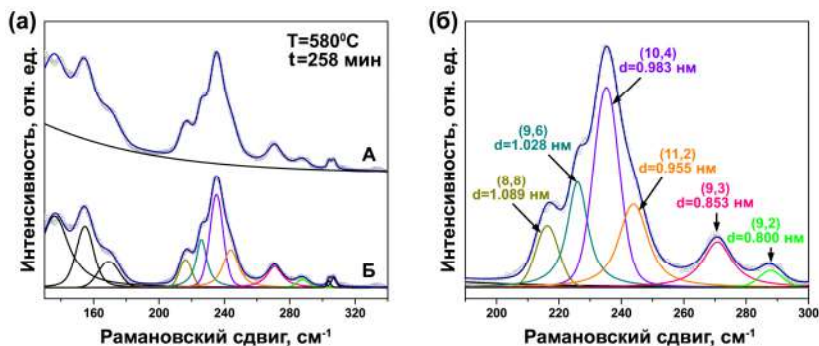


Рис. 3.14. (а) Описание пиков, наблюдающихся в RBM-области спектра комбинационного рассеяния образца ОСНТ, заполненных кобальтоценом, отожженного при 580°C в течение 258 минут, полученного при длине волны лазера 568 нм ($E_{\text{ex}} = 2,18$ эВ), с помощью компонент индивидуальных внутренних и внешних трубок. Спектр с описанным фоном (А) и тот же спектр с вычтенным фоном (Б). (б) Описание пиков внутренних трубок. Для пиков указаны хиральность и диаметр соответствующих трубок

Следует отметить, что Ван-дер-Ваальсово расстояние между внешним и внутренним графеновым слоем ДСНТ составляет 0,335 нм. Следовательно, для исходных ОСНТ со средним диаметром 1,7 нм средний диаметр сформированных внутренних трубок составляет $\sim 1,0$ нм. Таким образом, внутренние нанотрубки с хиральностями (12,3) и (13,1) являются трубками среднего диаметра.

На рис. 3.14 проиллюстрирована процедура описания спектра комбинационного рассеяния, полученного при длине волны лазера 568 нм, на примере образца ОСНТ, заполненных кобальтоценом, отожженного при 580°C в течение 258 минут. После вычитания фона из спектра пик внешних трубок был описан с помощью трех компонент, расположенных при 136, 155 и 169 см^{-1} (рис. 3.14а). Они соответствуют внешним трубкам с диаметрами $\sim 1,82$, 1,56 и 1,42 нм [102]. Согласно графику Катауры, эти пики относятся к оптическим переходам между третьими/четвертыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых

ОСНТ [80]. Пики внутренних трубок были описаны с помощью восьми индивидуальных компонент, расположенных при 215, 226, 235, 240, 269, 285, 303 и 306 см^{-1} . На рис. 3.14б продемонстрировано описание пиков внутренних трубок. Наиболее интенсивные компоненты, расположенные при 215, 226, 235, 240, 269 и 285 см^{-1} , могут быть приписаны, соответственно, нанотрубке с хиральностью (8,8) и диаметром 1,089 нм, трубке с хиральностью (9,6) и диаметром 1,028 нм, трубке с хиральностью (10,4) и диаметром 0,983 нм, трубке с хиральностью (11,2) и диаметром 0,955 нм, трубке с хиральностью (9,3) и диаметром 0,853 нм и трубке с хиральностью (9,2) и диаметром 0,800 нм [80, 96, 145]. Диаметры нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2) близки к среднему диаметру внутренних трубок (1,0 нм). Первые пять компонент соответствуют оптическим переходам между первыми сингулярностями Ван Хофа металлических трубок и шестая компонента – между вторыми сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых трубок (таблица 3.3) [80].

На рис. 3.15 представлена эволюция RBM- и G-областей спектров комбинационного рассеяния ОСНТ, заполненных никелоценом, полученных при длине волны лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ), при отжиге при температурах 480, 540 и 600°C в течение 2-4094 минут. RBM-область спектра исходных ОСНТ включает два интенсивных пика при 132 и 146 см^{-1} . Они соответствуют нанотрубкам с диаметром $\sim 1,89$ и 1,68 нм [102]. В RBM-области спектра ОСНТ, заполненных никелоценом, происходит сдвиг пика нанотрубок со средним диаметром в высокочастотную область до 150 см^{-1} , что обычно наблюдается для ОСНТ, заполненных молекулами [13]. Пик нанотрубок с большим диаметром исчезает, что может быть связано с сильным отклонением от трубчатой симметрии ОСНТ вследствие присутствия в их канале внедренных молекул (рис. 3.15).

RBM-область спектров комбинационного рассеяния отожженных образцов, полученных при всех температурах, включает пик ОСНТ со средним диаметром, сдвинутый в низкочастотную область на 4 см^{-1} до положения незаполненных трубок.

3.6. Исследование кинетики роста внутренних нанотрубок

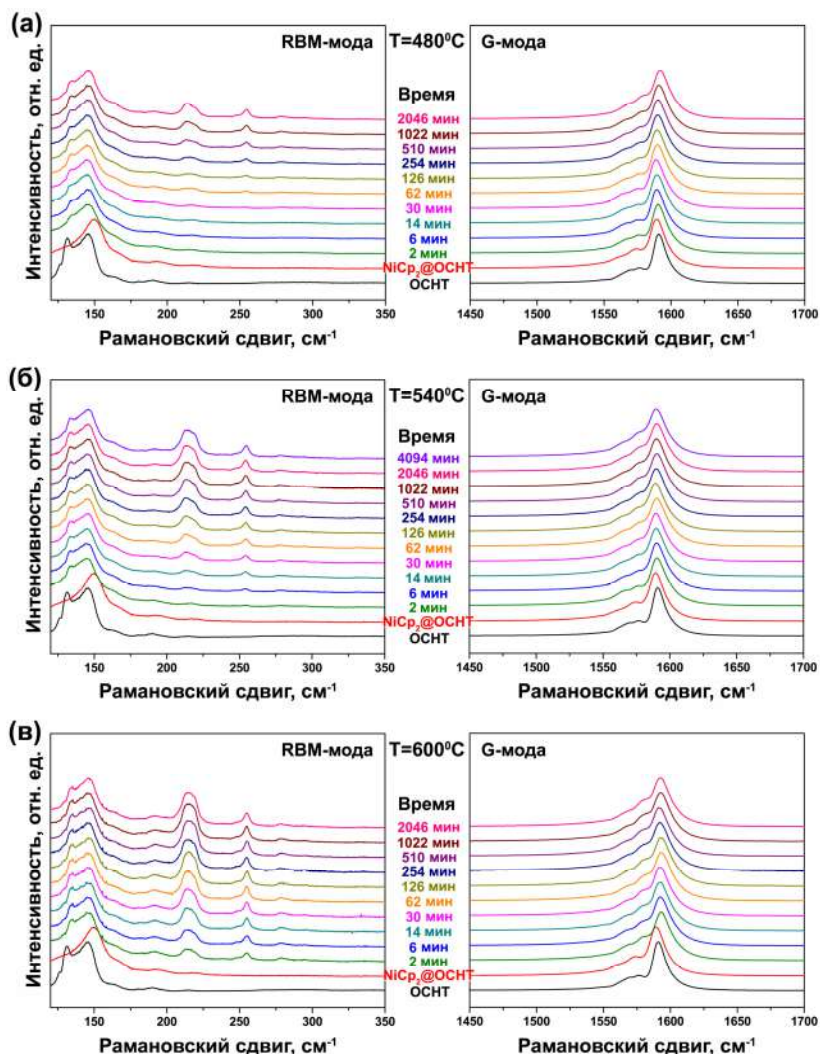


Рис. 3.15. Эволюция РБМ- и G-областей спектров комбинационного рассеяния ОСНТ, заполненных никелоценом, полученных при длине волны лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ), при отжиге при температурах 480°C (а), 540°C (б) и 600°C (в) в течение 2-4094 минут

Спектры демонстрируют восстановление пика внешних трубок с большим диаметром, расположенного при 132 см^{-1} , причем его интенсивность увеличивается с увеличением времени и температуры отжига (рис. 3.15). Это может быть связано с восстановлением трубчатой симметрии ОСНТ вследствие разложения внедренного никелоцена. Кроме того, на определенном этапе отжига в спектрах появляются пики внутренних трубок при 214, 219 и 254 см^{-1} (рис. 3.15). В спектрах образцов, отожженных при различных температурах, пики внутренних трубок возникают после различной длительности отжига. Так, в спектре образца, отожженного при 480°C , пики начинают быть заметными после 62 минут отжига (рис. 3.15а), и время отжига, необходимое для формирования внутренних трубок постепенно уменьшается до 6 минут при 540°C и 2 минут при 600°C (рис. 3.15б,в). При всех температурах отжига интенсивность пиков внутренних трубок увеличивается при увеличении длительности отжига. Следует отметить, что высокая относительная интенсивность пиков внутренних трубок по сравнению с пиками внешних трубок свидетельствует о высокой степени заполнения ОСНТ молекулами никелоцена, что привело к образованию большого количества внутренних трубок.

Высокая степень заполнения нанотрубок приводит также к сильному сигналу внутренних трубок в G-области спектров комбинационного рассеяния отожженных образцов. Она включает интенсивный пик при частотах от 1550 до 1625 см^{-1} (рис. 3.15). Этот пик расположен при 1590 см^{-1} в спектре исходных ОСНТ. Он незначительно сдвинут на 2 см^{-1} в спектре ОСНТ, заполненных никелоценом, и сдвигается обратно в спектре отожженных образцов. Кроме того, форма пика G-моды изменяется из-за возникновения дополнительной компоненты внутренних трубок. Она сдвинута на 12 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с пиком внешних ОСНТ (до 1578 см^{-1}). Возникновение этой компоненты является следствием смягчения фононов в нанотрубках с меньшим диаметром [146]. Интенсивность компоненты внутренних трубок увеличивается с увеличением вре-

мени отжига при всех температурах, что приводит к уширению пика G-моды (рис. 3.15).

Подобные спектры комбинационного рассеяния были получены при длинах волн лазера 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ) и 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ) для образцов никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ, отожженных и при других температурах отжига. Было проанализировано изменение интенсивности компонент внутренних трубок с увеличением времени отжига. На рис. 3.16 представлена зависимость интегральной интенсивности компонент нанотрубок с хиральностями (12,3), (13,1) и (11,1), нормированной на интенсивность пика внешних ОСНТ, детектированных в спектрах при длине волны лазера 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ), от времени отжига никелоцен-содержащих ОСНТ при различных температурах. Эти кривые роста внутренних трубок демонстрируют, что кинетика роста различается для различных нанотрубок, и что она сильно зависит от температуры отжига.

Кривые роста, полученные при температуре отжига 480°C, демонстрируют постепенное увеличение интенсивности пиков всех внутренних трубок при увеличении времени отжига (рис. 3.16а). Скорость роста внутренних трубок увеличивается при повышении температуры. При 500°C кривые роста нанотрубок с хиральностями (12,3) и (11,1) характеризуются значительным увеличением интенсивности пиков на первых нескольких этапах отжига (до 500-1000 минут) и более медленным увеличением интенсивности при дальнейшем отжиге. Кривая роста нанотрубки с хиральностью (13,1) демонстрирует медленный рост трубки на всех этапах отжига (рис. 3.16б). При 520°C кривые роста всех трубок характеризуются быстрым ростом в течение первых 500 минут отжига. Кривая роста нанотрубки с хиральностью (13,1) снова демонстрирует наиболее медленное изменение интенсивности пика. На последующих этапах отжига наблюдается лишь незначительное изменение интенсивности пиков внутренних трубок с хиральностями (12,3) и (13,1), в то время как интенсивность пика трубки с хиральностью (11,1) остается неизменной (рис. 3.16в). При 540°C все нанотрубки растут еще

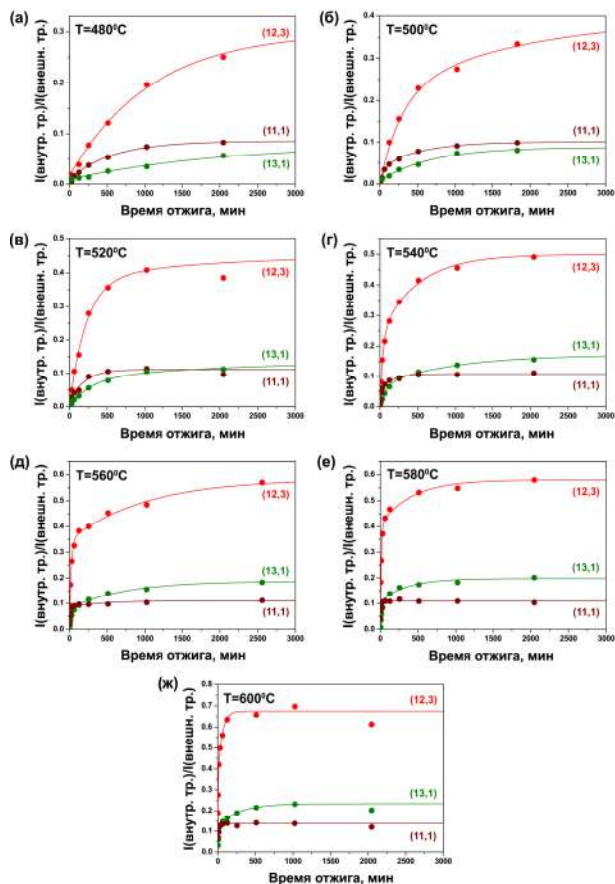


Рис. 3.16. Интегральная интенсивность пиков внутренних трубок с хиральностями (12,3), (13,1) и (11,1), нормированная на интенсивность пиков внешних трубок, наблюдаемых в RBM-области спектров комбинационного рассеянии отожженных никелоценсодержащих образцов, полученных при длине волны лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ), построенная в зависимости от времени отжига. Экспериментальные данные для образцов, отожженных при температурах 480°C (а), 500°C (б), 520°C (в), 540°C (г), 560°C (д), 580°C (е) и 600°C (ж) показаны кружками. Результаты математического описания экспериментальных данных показаны линиями

быстрее в первые 500 минут отжига, и медленный рост продолжается на последующих этапах отжига. Интенсивность пика трубки с хиральностью (11,1) почти достигает постоянного значения после 254 минут отжига (рис. 3.16г). При 560°C нанотрубки с хиральностью (12,3) и (13,1) растут очень быстро в течение первых 62 минут отжига и гораздо медленнее при последующих отжигах. Между тем, интенсивность пиков не достигает постоянного значения после последнего этапа отжига (2560 минут). Интенсивность пика трубки с хиральностью (11,1) значительно увеличивается в течение первых 14 минут отжига и достигает постоянного значения после 62 минут (рис. 3.16д). При 580°C после существенного увеличения интенсивности в течение первых 62 минут отжига интенсивности пиков трубок с хиральностями (12,3) и (13,1) медленно увеличивается при последующих отжигах и достигает постоянного значения после 2046 минут. Интенсивность пика трубки с хиральностью (11,1) быстро увеличивается в течение первых 14 минут отжига и почти достигает постоянного значения после 30 минут (рис. 3.16е). При 600°C интенсивность пиков внутренних трубок растет экстремально быстро в течение первых минут отжига и практически достигает постоянного значения после 510 минут в случае нанотрубок с хиральностями (12,3) и (13,1) и после 30 минут - в случае трубки с хиральностью (11,1) (рис. 3.16ж).

Таким образом, скорость роста всех внутренних трубок увеличивается при повышении температуры отжига. При всех температурах отжига нанотрубка с хиральностью (11,1), обладающая наименьшим диаметром, растет значительно быстрее, чем нанотрубки с хиральностями (12,3) и (13,1). Это свидетельствует о том, что скорость роста внутренних трубок зависит от их диаметра: нанотрубки с меньшим диаметром растут быстрее, чем трубки с большим диаметром.

На рис. 3.17 представлена зависимость интегральной интенсивности компонент внутренних нанотрубок с хиральностями (12,3), (13,1) и (11,1), нормированной на интенсивность пика внешних ОСНТ, от времени отжига кобальтоцен-содержащих

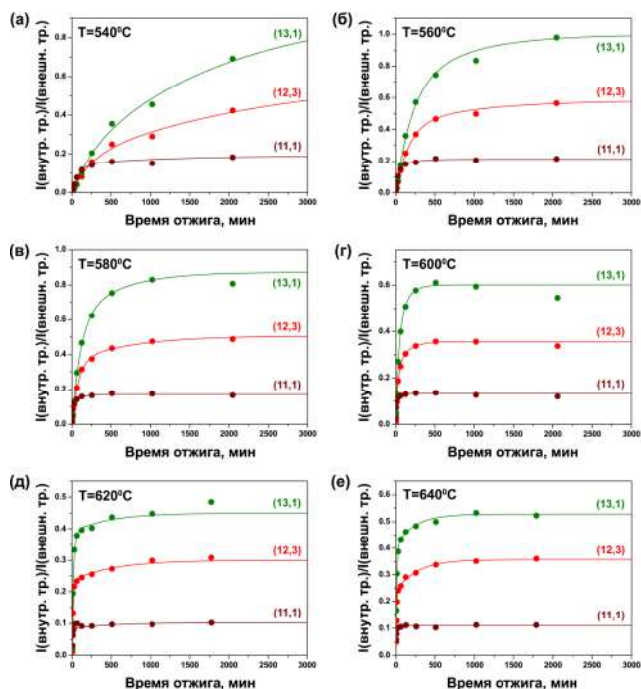


Рис. 3.17. Интегральная интенсивность пиков внутренних трубок с хиральностями (12,3), (13,1) и (11,1), нормированная на интенсивность пиков внешних трубок, наблюдаемых в RBM-области спектров комбинационного рассеянии отожденных кобальтоцен-содержащих образцов, полученных при длине волны лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ), построенная в зависимости от времени отжига. Экспериментальные данные для образцов, отожденных при температурах 540°C (а), 560°C (б), 580°C (в), 600°C (г), 620°C (д) и 640°C (е) показаны кружками. Результаты математического описания экспериментальных данных показаны линиями

ОСНТ при различных температурах. Кривые роста различных нанотрубок существенно различаются. В то же время кинетика роста нанотрубок сильно зависит от температуры отжига. При 540°C кривые роста нанотрубок с хиральностями (12,3) и (13,1) демонстрируют медленное увеличение интенсивности пиков с

увеличением времени отжига. Кривая роста нанотрубки с хиральностью (11,1) характеризуется существенным увеличением интенсивности пика в течение первых 254 минут отжига и лишь незначительным увеличением интенсивности при дальнейших отжигах. Интенсивность пика достигает постоянного значения после 2046 минут (рис. 3.17а). При 560°C кривые роста нанотрубок с хиральностями (12,3) и (13,1) демонстрируют значительное увеличение интенсивности пиков в течение первых 510 минут отжига и существенно более медленное увеличение интенсивности при последующих отжигах. Между тем, интенсивность пиков не достигает постоянного значения после последнего этапа отжига (2046 минут). Интенсивность пика трубки с хиральностью (11,1) значительно увеличивается в течение первых 126 минут отжига и достигает постоянного значения после 510 минут (рис. 3.17б). При 580°C нанотрубки с хиральностями (12,3) и (13,1) быстро растут в течение первых 254 минут отжига, и их интенсивность почти достигает постоянного значения после 2046 минут. Нанотрубка с хиральностью (11,1) быстро растет в течение первых 62 минут отжига, и интенсивность пика достигает постоянного значения после 254 минут (рис. 3.17в).

При дальнейшем увеличении времени отжига происходит закономерное уменьшение периодов времени, в течение которых наблюдается быстрый рост интенсивности пиков внутренних трубок и достижение постоянного значения интенсивности. При 600°C кривые роста нанотрубок с хиральностями (12,3) и (13,1) характеризуются быстрым ростом интенсивности пиков в течение первых 126 минут отжига и достижением постоянной интенсивности после 510 минут. Интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (11,1) быстро увеличивается в течение первых 30 минут отжига и достигает постоянного значения после 126 минут (рис. 3.17г). При 620°C после быстрого роста в течение 62 минут интенсивности пиков трубок с хиральностями (12,3) и (13,1) достигают постоянного значения после 510 минут отжига. Нанотрубка с хиральностью (11,1) растет быстро в течение первых 14 минут, и интенсивность пика достигает посто-

янного значения после 62 минут (рис. 3.17д). При 640°C все внутренние трубки растут еще быстрее с течение первых минут отжига, и интенсивность пиков достигает постоянного значения после 510 минут в случае нанотрубок с хиральностью (12,3) и (13,1) и 62 минут – в случае трубки с хиральностью (11,1) (рис. 3.17е).

Таким образом, полученные экспериментальные данные демонстрируют, что нанотрубка с хиральностью (11,1), обладающая наименьшим диаметром, растет значительно быстрее, чем нанотрубки с хиральностями (12,3) и (13,1) при всех температурах отжига. Скорость роста всех трубок увеличивается с повышением температуры отжига. Эти тенденции аналогичным тем, которые наблюдались в случае отожженных никелоцен-содержащих образцов.

При сравнении кривых роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ можно заметить различия в относительной интенсивности пиков трубок с хиральностями (12,3) и (13,1). В случае никелоцен-содержащих ОСНТ интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (13,1) больше интенсивности пика нанотрубки с хиральностью (12,3) при всех длительностях отжига и температурах (рис. 3.17). В случае никелоцен-содержащих ОСНТ наблюдается обратная тенденция (рис. 3.16). Учитывая, что один и тот же образец ОСНТ был использован для заполнения никелоценом и кобальтоценом, наблюдаемые различия в относительных интенсивностях пиков внутренних трубок могут быть объяснены различной химической природой этих молекул. Действительно, по литературным данным, обе молекулы имеют одинаковую “сэндвичевую” структуру, в которой ион металла расположен по центру между двумя циклопентадиениловыми кольцами [147-149]. Их структура подобна структуре молекулы ферроцена – первого открытого [150, 151] члена ряда металлоценов [152-155]. Было показано, что расстояния металл-углерод, рассчитанные из экспериментальных данных (электронной и рентгеновской дифракции) и методом теории функционала плотности увеличиваются

в ряду Fe – Co – Ni. Расстояния Fe-C находятся в диапазоне от 2,007 до 2,064 Å [156-161], расстояния Co-C – от 2,070 до 2,120 Å [147, 161-165] и расстояния Ni-C – от 2,148 до 2,196 Å [148, 161, 166, 167]. Эта тенденция была объяснена изменением электронной структуры молекул в ряду ферроцен – кобальтоцен – никелоцен. В ферроцене 18 электронов (5 от каждого циклопентадиенилового кольца и 8 от железа) распределены между сильно связывающими (a_{1g} , a_{2u} , e_{1g} , e_{1u}), слабо связывающими (e_{2g}) и несвязывающими (a'_{1g}) молекулярными орбиталями [147, 148, 168]. В кобальтоцене и никелоцене дополнительные один и два электрона занимают разрыхляющие орбитали e_{1g}^* , что приводит к ослаблению связи металл-углерод в молекуле [147, 148, 168]. Увеличение расстояния металл-углерод приводит к увеличению размера молекулы в ряду ферроцен – кобальтоцен – никелоцен.

Разный размер молекул никелоцена и кобальтоцена может приводить к различной степени заполнения внешних ОСНТ одинакового диаметра. Учитывая диаметры внутренних трубок с хиральностями (12,3) и (13,1) (1,081 и 1,064 нм) и Ван-дер-Ваальсово расстояние между внешним и внутренним графеновым слоем ДСНТ (0,335 нм), диаметры соответствующих внешних трубок составляют 1,751 и 1,734 нм. Мы предполагаем, что внешний диаметр ОСНТ является критическим для плотности заполнения молекулами. В случае никелоцена в ОСНТ с большим диаметром формируется более плотная упаковка молекул, что приводит к образованию большего количества внутренних трубок с хиральностью (12,3), обладающих большим диаметром по сравнению с нанотрубками с хиральностью (13,1) (рис. 3.16). В случае молекул кобальтоцена, обладающих меньшим размером, подобная плотная упаковка молекул может формироваться в ОСНТ с меньшим диаметром, что приводит к увеличению количества образованных внутренних нанотрубок с хиральностью (13,1) (рис. 3.17).

На рис. 3.18 представлена зависимость интегральной интенсивности компонент внутренних трубок с хиральностями (8,8),

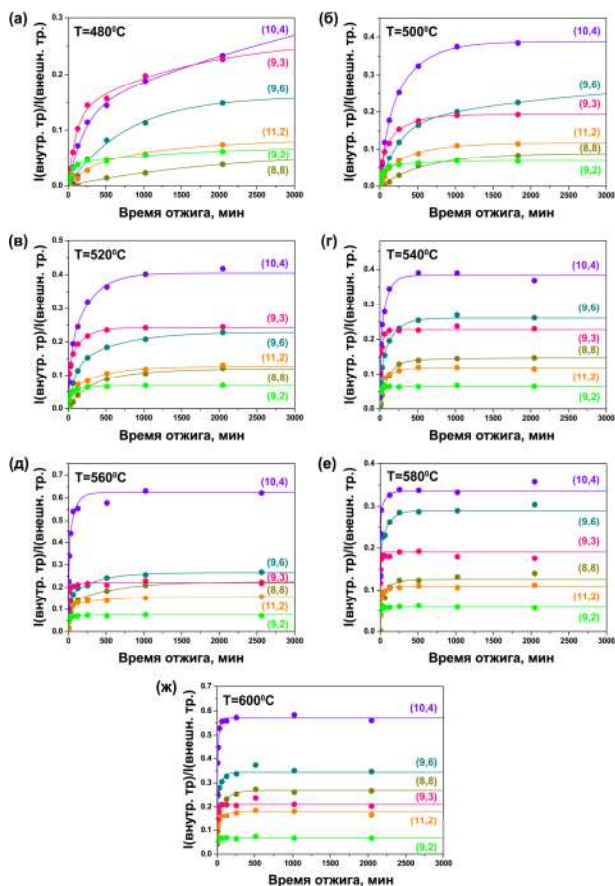


Рис. 3.18. Интегральная интенсивность пиков внутренних трубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4), (11,2), (9,3) и (9,2), нормированная на интенсивность пиков внешних трубок, наблюдаемых в RBM-области спектров комбинационного рассеянии отожженных никелоцен-содержащих образцов, полученных при длине волны лазера 568 нм ($E_{\text{ex}} = 2,18$ эВ), построенная в зависимости от времени отжига. Экспериментальные данные для образцов, отожженных при температурах 480°C (а), 500°C (б), 520°C (в), 540°C (г), 560°C (д), 580°C (е) и 600°C (ж) показаны кружками. Результаты математического описания экспериментальных данных показаны линиями

(9,6), (10,4), (11,2), (9,3) и (9,2), нормированной на интенсивность пика внешних ОСНТ, детектированных в спектрах комбинационного рассеяния при длине волны лазера 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ), от времени отжига никелоцен-содержащих ОСНТ при различных температурах. Кривые роста всех нанотрубок значительно изменяются при увеличении температуры отжига. В то же время, кривые роста нанотрубок с различными диаметрами существенно различаются. При 480°C кривые роста трубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2) демонстрируют медленное увеличение интенсивности пиков при увеличении времени отжига. Нанотрубки с хиральностями (9,3) и (9,2), обладающие меньшим диаметром, растут быстрее: их кривые роста демонстрируют существенное увеличение интенсивности пиков в, соответственно, первые 254 и 126 минут отжига, и более медленное увеличение интенсивности пиков на последующих этапах отжига (рис. 3.18а). При 500°C все нанотрубки растут быстрее. Только кривая роста нанотрубки с хиральностью (8,8), обладающей наибольшим диаметром, демонстрирует медленное увеличение интенсивности пика при увеличении времени отжига. Кривые роста других трубок характеризуются значительным увеличением интенсивности пиков в начале отжига и более медленным увеличением интенсивности при дальнейших отжигах (рис. 3.18б). Нанотрубка с хиральностью (9,6) быстро растет в первые 510 минут отжига, и интенсивность пика не достигает постоянного значения после последнего этапа отжига (1830 минут). Нанотрубки с хиральностями (10,4) и (11,2) быстрее растут в первые 510 минут отжига, и интенсивность пиков достигает постоянного значения после 1830 минут. Интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (9,3) быстро увеличивается в первые 254 минуты отжига, и почти достигает постоянного значения после 1022 минут. Нанотрубка с хиральностью (9,2), обладающая наименьшим диаметром, растет с наибольшей скоростью. Значительное изменение интенсивности пика происходит в первые 126 минут отжига, и интенсивность достигает постоянного значения после 510 минут. При 520°C нанотрубки с хи-

ральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2) растут еще быстрее в первые 510 минут отжига. Интенсивность пика достигает постоянного значения после 2046 минут в случае нанотрубок с хиральностями (8,8) и (9,6) и после 1022 минут – в случае нанотрубок с хиральностями (10,4) и (11,2). Интенсивность пиков нанотрубок с хиральностями (9,3) и (9,2) существенно увеличивается в, соответственно, первые 126 и 30 минут отжига, и интенсивность достигает постоянного значения после 510 и 254 минут (рис. 3.18в).

При дальнейшем увеличении температуры отжига происходит уменьшение периода времени, в течение которого наблюдается быстрый рост нанотрубок, и длительности отжига, необходимой для достижения постоянного значения интенсивности пиков. При 540°C интенсивность пиков нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2) достигает постоянного значения после 510 минут отжига и трубок с хиральностями (9,3) и (9,2) – после 126 минут (рис. 3.18г). При 560°C интенсивность пиков нанотрубок с хиральностями (8,8) и (9,6) достигает постоянного значения после 510 минут, трубок с хиральностями (10,4) и (11,2) – после 254 минут, трубки с хиральностью (9,3) – после 62 минут и трубки с хиральностью (9,2) – после 30 минут (рис. 3.18д). При 580°C время отжига, необходимое для достижения постоянного значения интенсивности пиков, сокращается до 254 минут для нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6) и (10,4), 126 минут – для трубки с хиральностью (11,2), 30 минут – для трубки с хиральностью (9,3) и 14 минут – для трубки с хиральностью (9,2) (рис. 3.18е). При 600°C время сокращается до 254 минут для нанотрубки с хиральностью (8,8), 126 минут – для трубок с хиральностями (9,6), (10,4) и (11,2), 30 минут – для трубки с хиральностью (9,3) и 14 минут – для трубки с хиральностью (9,2) (рис. 3.18ж).

Согласно полученным данным, наблюдается четкая тенденция значительного увеличения скорости роста внутренних трубок с увеличением температуры отжига никелоцен-содержащих ОСНТ. Кроме того, скорость роста нанотрубок увеличивается с

уменьшением их диаметра. Нанотрубки с хиральностями (8,8) и (9,6), обладающие наибольшим диаметром, растут с наименьшей скоростью. Нанотрубки с хиральностями (9,3) и (9,2), обладающие наименьшим диаметром, растут с наибольшей скоростью.

На рис. 3.19 представлена зависимость интегральной интенсивности компонент нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4), (11,2), (9,3) и (9,2), нормированная на интенсивность пика внешних ОСНТ, от времени отжига кабылтоцен-содержащих ОСНТ при различных температурах. При 540°C кривая роста трубки с хиральностью (8,8) демонстрирует постепенное увеличение интенсивности пика при увеличении времени отжига. Кривые роста всех других трубок характеризуются быстрым увеличением интенсивности пика в начале отжига и более медленным увеличением на последующих этапах отжига. Интенсивность пиков нанотрубок с хиральностями (9,6) и (10,4) быстро увеличивается в первые 510 минут отжига, и она не достигает постоянного значения после последнего этапа отжига (2046 минут). Нанотрубка с хиральностью (11,2) растет быстрее в первые 510 минут отжига, и интенсивность пика достигает постоянного значения после 2046 минут отжига. Интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (9,3) быстро увеличивается в течение первых 254 минут и достигает постоянного значения после 510 минут. Интенсивность пика трубки с хиральностью (9,2) значительно увеличивается в первые 126 минут и достигает постоянного значения после 254 минут (рис. 3.19а). При 560°C все нанотрубки растут быстрее. Интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (8,8) быстро увеличивается в первые 510 минут и достигает постоянного значения после 2046 минут. Нанотрубки с хиральностями (9,6), (10,4) и (11,2) быстро растут в течение первых 254 минут, и интенсивность пиков почти достигает постоянного значения после 1022 минут. Интенсивность пиков нанотрубок с хиральностями (9,3) и (9,2) быстро увеличивается в, соответственно, первые 126 и 62 минуты и достигает постоянного значения после 254 минут (рис. 3.19б). При дальнейшем

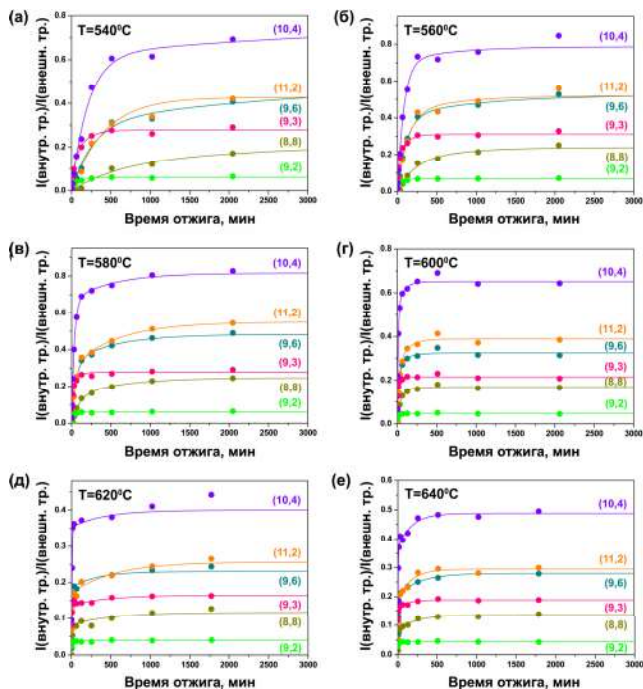


Рис. 3.19. Интегральная интенсивность пиков внутренних трубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4), (11,2), (9,3) и (9,2), нормированная на интенсивность пиков внешних трубок, наблюдаемых в RBM-области спектров комбинационного рассеянии отожженных кобальтоцен-содержащих образцов, полученных при длине волны лазера 568 нм ($E_{\text{ex}} = 2,18$ эВ), построенная в зависимости от времени отжига. Экспериментальные данные для образцов, отожженных при температурах 540°C (а), 560°C (б), 580°C (в), 600°C (г), 620°C (д) и 640°C (е) показаны кружками. Результаты математического описания экспериментальных данных показаны линиями

увеличении температуры отжига происходит уменьшение периода времени, в течение которого происходит быстрый рост нанотрубок, и длительности отжига, необходимой для достижения постоянной интенсивности пиков. При 580°C интенсивность пиков нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2)

достигает постоянного значения после 1022 минут отжига, трубки с хиральностью (9,3) – после 254 минут и трубки с хиральностью (9,2) – после 126 минут (рис. 3.19в). При 600°C интенсивность пиков трубок с хиральностями (8,8), (9,6) и (11,2) достигает постоянного значения после 510 минут, трубки с хиральностью (10,4) – после 254 минут, трубки с хиральностью (9,3) – после 126 минут и трубки с хиральностью (9,2) – после 62 минут (рис. 3.19г). При 620°C интенсивности пиков нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2) почти достигают постоянной интенсивности после 254 минут и трубок с хиральностями (9,3) и (9,2) – после 62 минут (рис. 3.19д). При 640°C время сокращается до 254 минут в случае нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6), (10,4) и (11,2) и 30 минут – в случае трубок с хиральностями (9,3) и (9,2) (рис. 3.19е).

Таким образом, скорость роста всех внутренних нанотрубок значительно увеличивается с увеличением температуры отжига кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Кроме того, скорость роста трубок увеличивается при уменьшении их диаметра: она минимальна для нанотрубки с хиральностью (8,8), обладающей наибольшим диаметром, и максимальная для трубки с хиральностью (9,2), обладающей наименьшим диаметром. Эти тенденции аналогичным тем, которые наблюдались в случае отоженных никелоцен-содержащих образцов.

При сравнении кривых роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ (рис. 3.18 и 3.19) можно заметить увеличенную относительную интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (11,2) по сравнению с интенсивностями пиков нанотрубок с хиральностями (8,8), (9,6) и (10,4), обладающих бóльшим диаметром, в случае кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Эта тенденция, по-видимому, имеет ту же природу, что и увеличенная интенсивность пика нанотрубки с хиральностью (13,1) по сравнению с интенсивностью пика трубки с хиральностью (12,3), которая наблюдалась в спектрах комбинационного рассеяния отоженных кобальтоцен-содержащих образцов, полученных при длине волны лазера 633

нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ), описанных выше. Этот эффект вызван меньшим размером молекулы кобальтоцена по сравнению с никелоценом, что приводит к увеличенной плотности упаковки молекул внутри внешних ОСНТ, обладающих меньшим диаметром, и, следовательно, образованию большего количества внутренних трубок с меньшим диаметром.

3.6.2 Модель роста и вычисление скоростей роста внутренних нанотрубок

Полученные кривые роста внутренних трубок свидетельствуют о том, что кинетика роста трубок не может быть описана экспоненциальной моделью

$$C(t) = \gamma_0 \tau (1 - e^{-t/\tau}), \quad (3.3)$$

где γ_0 – начальная скорость роста и τ – время жизни каталитической частицы, предложенной для описания кинетики роста ОСНТ при синтезе методом ХОГФ. После быстрого роста в течение первых минут медленный рост нанотрубок продолжается на протяжении десятков часов. В противоположность этому, в методе ХОГФ рост ОСНТ обычно прекращается после десятков минут синтеза из-за деактивации катализатора (покрытия каталитической частицы пассивирующим слоем углерода). Ключевым различием процесса роста внутренних трубок от процесса роста ОСНТ в методе ХОГФ является то, что рост внутренних трубок происходит в защищенном пространстве, ограниченном стенками внешних ОСНТ. Это позволяет избежать процесса деактивации каталитической частицы, и рост трубок прекращается только тогда, когда исчерпывается источник углерода.

Никелоцен разлагается с образованием метастабильных карбидов никеля при температурах выше 250°C , которые, в свою очередь, разлагаются с образованием металлического никеля при температурах выше 450°C [72]. Как и в случае никелоцена, молекулы кобальтоцена разлагаются при низких температурах с образованием метастабильных карбидов и избытка углерода, которые затем разлагаются до металла при температурах выше



Рис. 3.20. Иллюстрация модели роста внутренних нанотрубок в металлоцен-содержащих ОСНТ. Термическая обработка заполненных ОСНТ приводит к химическому превращению металлоцена с образованием металла, карбидов металла и избытка углерода (этап I). Металлические частицы действуют как катализатор роста внутренних трубок (этап II). Вначале одна часть углерода (1) быстро преобразуется в нанотрубку со скоростью α . Другая часть углерода (2) преобразуется более медленно со скоростью β (этап III)

500°C [169-171]. Соотношение числа атомов металла и углерода (1:10) в молекулах никелоцена и кобальтоцена указывает на большой избыток углерода. Термическая обработка металлоцен-содержащих ОСНТ приводит к образованию смеси металла, карбидов металла и избытка углерода внутри канала нанотрубок. Эти инкапсулированные вещества являются прекурсорами для роста внутренних трубок. Следующая модель роста может быть предложена для описания кинетики роста внутренних трубок. Металлические частицы, окруженные избытком углерода, внутри каналов ОСНТ действуют как катализатор роста внутренних трубок. Одна сторона каталитической частицы, соприкасающаяся с углеродом, растворяет его, и это приводит к росту нанотрубки на противоположной стороне частицы. Вначале одна часть углерода быстро преобразуется в нанотрубку со скоростью α . Другая часть углерода преобразуется более медленно со скоростью β . На рис. 3.20 показана схема модели роста внутренних трубок.

В этой модели рост нанотрубок со скоростью α происходит в начале синтеза, тогда как рост со скоростью β наблюдается на дальнейших этапах синтеза. Набор линейных дифференциальных уравнений первого порядка представлен в уравнениях (3.4)-(3.6). Знаки в уравнениях выбраны таким образом, чтобы скоро-

сти роста α и β были всегда положительными. Исходное количество углерода, которое может быть преобразовано в нанотрубку, обозначено A_0 (при $t = 0$). Одна часть углерода $A_{\alpha_0} = \chi A_0$ преобразуется со скоростью α , и оставшаяся часть углерода $A_{\beta_0} = (1 - \chi)A_0$ преобразуется со скоростью β ($0 \leq \chi \leq 1$). Количество углерода в форме образованных нанотрубок обозначено $C(t)$:

$$\frac{dA_{\alpha}(t)}{dt} = -\alpha A_{\alpha}(t), \quad (3.4)$$

$$\frac{dA_{\beta}(t)}{dt} = -\beta A_{\beta}(t), \quad (3.5)$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = -\left(\frac{dA_{\alpha}(t)}{dt} + \frac{dA_{\beta}(t)}{dt}\right). \quad (3.6)$$

Решение системы дифференциальных уравнений может быть представлено в виде:

$$C(t) = A_0(1 - \chi e^{-\alpha t} - (1 - \chi)e^{-\beta t}). \quad (3.7)$$

Эта модель роста внутренних нанотрубок хорошо описывает экспериментальные кривые роста (рис. 3.16-3.19). При математическом описании кривых роста мы получаем две скорости роста нанотрубок α и β . В таблице 3.4 проведено обобщение вычисленных скоростей роста нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) при отжиге никелоцен-содержащих ОСНТ при температурах от 480 до 600°C. Эти результаты количественно анализа кривых роста подтверждают описанные выше качественные тенденции. Скорости роста нанотрубок увеличиваются в десятки раз (до 100) при увеличении температуры отжига. Например, в случае нанотрубки с хиральностью (12,3) скорость роста α увеличивается от 0.0046 ± 0.0010 до $0.2640 \pm 0.0880 \text{ мин}^{-1}$ (в 57 раз) и скорость роста β увеличивается от 0.0006 ± 0.0018 до $0.0179 \pm 0.0063 \text{ мин}^{-1}$ (в 30 раз) при увеличении температуры отжига

Таблица 3.4. Вычисленные скорости α и β роста внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2), наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния никелоден-содержащих ОСНТ, отожженных при температурах от 480 до 600°C, полученных при длинах волн лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ) и 568 нм ($E_{\text{ex}} = 2,18$ эВ)

Хиральность трубки	Скорости роста α и β при различных температурах отжига (мин ⁻¹)							
	480°C	500°C	520°C	540°C	560°C	580°C	600°C	
(8,8)	α		0.0053 ± 0.0026	0.0096 ± 0.0013	0.0329 ± 0.0047	0.0790 ± 0.0380	0.1311 ± 0.0162	
	β		0.0017 ± 0.0007	0.0016 ± 0.0028	0.0017 ± 0.0004	0.0080 ± 0.0084	0.0091 ± 0.0017	
(12,3)	α		0.0046 ± 0.0010	0.0250 ± 0.0044	0.0458 ± 0.0037	0.0832 ± 0.0106	0.2640 ± 0.0880	
	β		0.0006 ± 0.0018	0.0020 ± 0.0004	0.0010 ± 0.0002	0.0024 ± 0.0009	0.0179 ± 0.0063	
(13,1)	α		0.0036 ± 0.0009	0.0120 ± 0.0039	0.0308 ± 0.0049	0.0448 ± 0.0093	0.1071 ± 0.0111	
	β		0.0004 ± 0.0002	0.0010 ± 0.0003	0.0014 ± 0.0002	0.0028 ± 0.0008	0.0037 ± 0.0006	
(9,6)	α		0.0136 ± 0.0015	0.0531 ± 0.0097	0.0676 ± 0.0081	0.1745 ± 0.0208	0.3322 ± 0.0493	
	β		0.0018 ± 0.0002	0.0063 ± 0.0009	0.0029 ± 0.0006	0.0097 ± 0.0025	0.0189 ± 0.0046	
(10,4)	α	0.0115 ± 0.0057	0.0328 ± 0.0087	0.1081 ± 0.0282	0.1290 ± 0.0319	0.2940 ± 0.0210	0.6670 ± 0.1181	

Хиральность трубки	Скорости роста α и β при различных температурах отжига (мин ⁻¹)							
	480°C	500°C	520°C	540°C	560°C	580°C	600°C	
(11,2)	β		0.0027 ± 0.0009	0.0038 ± 0.0007	0.0115 ± 0.0032	0.0135 ± 0.0051	0.0148 ± 0.0067	0.0554 ± 0.0096
	α		0.0075 ± 0.0046	0.0342 ± 0.0129	0.0532 ± 0.0134	0.0787 ± 0.0099	0.2946 ± 0.0521	0.4261 ± 0.0680
	β		0.0020 ± 0.0013	0.0024 ± 0.0007	0.0068 ± 0.0009	0.0027 ± 0.0011	0.0197 ± 0.0076	0.0122 ± 0.0037
(11,1)	α	0.0166 ± 0.0141	0.0155 ± 0.0045	0.0803 ± 0.0749	0.0791 ± 0.0106	0.1099 ± 0.0157	0.5387 ± 0.2050	0.9394 ± 0.3690
	β	0.0017 ± 0.0003	0.0019 ± 0.0005	0.0031 ± 0.0005	0.0057 ± 0.0010	0.0022 ± 0.0017	0.0744 ± 0.0217	0.0820 ± 0.0221
(9,3)	α	0.0097 ± 0.0031	0.0301 ± 0.0111	0.0692 ± 0.0142	0.2096 ± 0.0447	0.2623 ± 0.0399	1.0458 ± 0.2505	1.0411 ± 0.0601
	β	0.0006 ± 0.0009	0.0040 ± 0.0011	0.0057 ± 0.0016	0.0261 ± 0.0073	0.0073 ± 0.0047	0.0921 ± 0.0216	0.0772 ± 0.0079
(9,2)	α	0.0203 ± 0.0038	0.0248 ± 0.0066	0.1235 ± 0.0164	0.2786 ± 0.0597	0.4889 ± 0.0627	0.8399 ± 0.1322	1.1639 ± 0.1916
	β	0.0011 ± 0.0007	0.0024 ± 0.0023	0.0070 ± 0.0016	0.0201 ± 0.0158	0.0079 ± 0.0046	0.0166 ± 0.0199	0.0795 ± 0.0395

от 520 до 600°C. Нанотрубки с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), и (9,6) растут очень медленно при 480 и 500°C, и нанотрубки с хиральностями (10,4) и (11,2) – при 480°C, поэтому их скорости роста не могут быть вычислены. Скорости роста нанотрубок увеличиваются в десятки раз (до 30) при уменьшении их диаметра. Например, при 540°C скорости роста α и β увеличиваются от 0.0096 ± 0.0013 и 0.0016 ± 0.0028 мин⁻¹ для нанотрубки с хиральностью (8,8) до 0.2786 ± 0.0597 и 0.0201 ± 0.0158 мин⁻¹ для трубки с хиральностью (9,2) (соответственно, в 29 и 13 раз). В случае всех нанотрубок скорость роста α больше скорость роста β в несколько раз (в среднем, в 16 раз). Вычисленные величины скоростей α и β хорошо согласуются с предложенной моделью роста нанотрубок.

В таблице 3.5 представлены вычисленные скорости роста нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) при отжиге кобальтоцен-содержащих ОСНТ при температурах от 540 до 640°C. Скорости роста увеличиваются в десятки раз (до 100) при увеличении температуры отжига. Например, в случае нанотрубки с хиральностью (9,6) скорость роста α увеличивается от 0.0037 ± 0.0010 до 0.1691 ± 0.0082 мин⁻¹ (в 46 раз) и скорость роста β увеличивается от 0.0003 ± 0.0002 до 0.0036 ± 0.0005 мин⁻¹ (в 12 раз) при увеличении температуры отжига от 540 до 640°C. Скорости роста увеличиваются в десятки раз (до 39) при уменьшении диаметра нанотрубок. Например, при 580°C скорости роста α и β увеличиваются от 0.0103 ± 0.0033 и 0.0016 ± 0.0009 мин⁻¹ для нанотрубки с хиральностью (8,8) до 0.3310 ± 0.1356 и 0.0244 ± 0.0083 мин⁻¹ для трубки с хиральностью (9,2) (соответственно, в 32 и 15 раз). В случае всех нанотрубок скорость роста α больше скорости роста β в несколько раз (в среднем, в 24 раза). Эти тенденции аналогичны тем, которые наблюдались для никелоцен-содержащих ОСНТ.

Таблица 3.5. Вычисленные скорости α и β роста внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2), наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния кобальтоцен-содержащих ОСНТ, отожженных при температурах от 540 до 640°C, полученных при длинах волн лазера 633 нм ($E_{\text{ex}} = 1,96$ эВ) и 568 нм ($E_{\text{ex}} = 2,18$ эВ)

Хиральность трубки	Скорости роста α и β при различных температурах отжига (мин ⁻¹)						
	540°C	560°C	580°C	600°C	620°C	640°C	
(8,8)	α	0.0002 ± 0.0006	0.0050 ± 0.0058	0.0103 ± 0.0033	0.0273 ± 0.0146	0.0622 ± 0.0159	0.1147 ± 0.0184
	β	0.0016 ± 0.0019	0.0016 ± 0.0036	0.0016 ± 0.0009	0.0069 ± 0.0193	0.0019 ± 0.0012	0.0042 ± 0.0013
(12,3)	α	0.0044 ± 0.0022	0.0061 ± 0.0007	0.0122 ± 0.0016	0.0354 ± 0.0120	0.0594 ± 0.0078	0.1213 ± 0.0073
	β	0.0004 ± 0.0001	0.0010 ± 0.0006	0.0014 ± 0.0006	0.0072 ± 0.0051	0.0019 ± 0.0009	0.0038 ± 0.0005
(13,1)	α	0.0039 ± 0.0032	0.0049 ± 0.0018	0.0089 ± 0.0015	0.0258 ± 0.0096	0.0506 ± 0.0064	0.0865 ± 0.0054
	β	0.0005 ± 0.0001	0.0013 ± 0.0013	0.0018 ± 0.0008	0.0087 ± 0.0060	0.0021 ± 0.0017	0.0042 ± 0.0011
(9,6)	α	0.0037 ± 0.0010	0.0088 ± 0.0015	0.0185 ± 0.0026	0.0447 ± 0.0157	0.0969 ± 0.0143	0.1691 ± 0.0082
	β	0.0003 ± 0.0002	0.0009 ± 0.0010	0.0018 ± 0.0007	0.0075 ± 0.0144	0.0031 ± 0.0021	0.0036 ± 0.0005
(10,4)	α	0.0047 ± 0.0008	0.0124 ± 0.0028	0.0295 ± 0.0021	0.0876 ± 0.0169	0.1888 ± 0.0285	0.3056 ± 0.0377

Хиральность трубки	Скорости роста α и β при различных температурах отжига (мин^{-1})					
	540°C	560°C	580°C	600°C	620°C	640°C
(11,2)	β	0.0002 ± 0.0003	0.0015 ± 0.0038	0.0019 ± 0.0008	0.0121 ± 0.0115	0.0024 ± 0.0026
	α	0.0005 ± 0.00433	0.0015 ± 0.0037	0.0191 ± 0.0034	0.0480 ± 0.0184	0.0963 ± 0.0202
	β	0.0024 ± 0.0003	0.0078 ± 0.0036	0.0017 ± 0.0005	0.0086 ± 0.0063	0.0018 ± 0.0023
(11,1)	α	0.0121 ± 0.0018	0.0324 ± 0.0061	0.0652 ± 0.0114	0.1620 ± 0.0428	0.2330 ± 0.0217
	β	0.0009 ± 0.0014	0.0056 ± 0.0032	0.0088 ± 0.0046	0.0202 ± 0.0168	0.0018 ± 0.0006
	α	0.0278 ± 0.0309	0.0780 ± 0.0229	0.1588 ± 0.0521	0.2670 ± 0.0810	0.4186 ± 0.0494
(9,3)	β	0.0069 ± 0.0055	0.0101 ± 0.0034	0.0169 ± 0.0064	0.0374 ± 0.0216	0.0022 ± 0.0015
	α	0.0781 ± 0.0411	0.1629 ± 0.0234	0.3310 ± 0.1356	0.6661 ± 0.2072	0.8259 ± 0.1576
	β	0.0073 ± 0.0023	0.0102 ± 0.0018	0.0244 ± 0.0083	0.0487 ± 0.0204	0.0371 ± 0.0159
(9,2)	α	0.0781 ± 0.0411	0.1629 ± 0.0234	0.3310 ± 0.1356	0.6661 ± 0.2072	0.8259 ± 0.1576
	β	0.0073 ± 0.0023	0.0102 ± 0.0018	0.0244 ± 0.0083	0.0487 ± 0.0204	0.0371 ± 0.0159
	α	0.0781 ± 0.0411	0.1629 ± 0.0234	0.3310 ± 0.1356	0.6661 ± 0.2072	0.8259 ± 0.1576

3.6.3 Зависимость скоростей роста внутренних нанотрубок от их диаметра и температуры отжига

Вычисленные скорости роста α и β различных внутренних трубок при различных температурах отжига никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ обобщены на рис. 3.21 и 3.22. Эти диаграммы демонстрируют две тенденции: обе скорости роста нанотрубок нелинейно увеличиваются (1) при уменьшении их диаметра при всех температурах и (2) при увеличении температуры отжига.

При изучении процесса роста нанотрубок при синтезе методом ХОГФ было показано, что диаметр трубок определяется размером каталитической частицы [110, 113, 172-176]. Было установлено, что независимо от типа катализатора уменьшение размера каталитической частицы приводит к увеличению скорости роста углеродных волокон и нанотрубок [109-114]. Кроме того, было показано, что нанотрубки меньших диаметров растут быстрее, чем трубки больших диаметров [110, 113]. Эти тенденции были объяснены повышенной каталитической активностью частиц, обладающих меньшим диаметром, вследствие их более высокой удельной площади поверхности, большей кривизны поверхности и, следовательно, большего количества активных центров [107, 108], модифицированной электронной структуры [107], увеличенной растворимости углерода [112] и укороченной длины диффузии атомов углерода, необходимой, чтобы достичь поверхности частицы, где происходит рост нанотрубки [113].

В случае роста внутренних нанотрубок каталитическая частица расположена внутри канала внешних ОСНТ, которые определяют ее размер. Таким образом, диаметр растущей внутренней трубки определяется диаметром внешней нанотрубки. Разница в диаметрах внешней и внутренней трубок соответствует удвоенному Ван-дер-Ваальсовому расстоянию между внешним и внутренним графеновыми слоями ДСНТ (0,67 нм). Наблюдаемое нелинейное увеличение скоростей роста внутренних трубок

3.6. Исследование кинетики роста внутренних нанотрубок

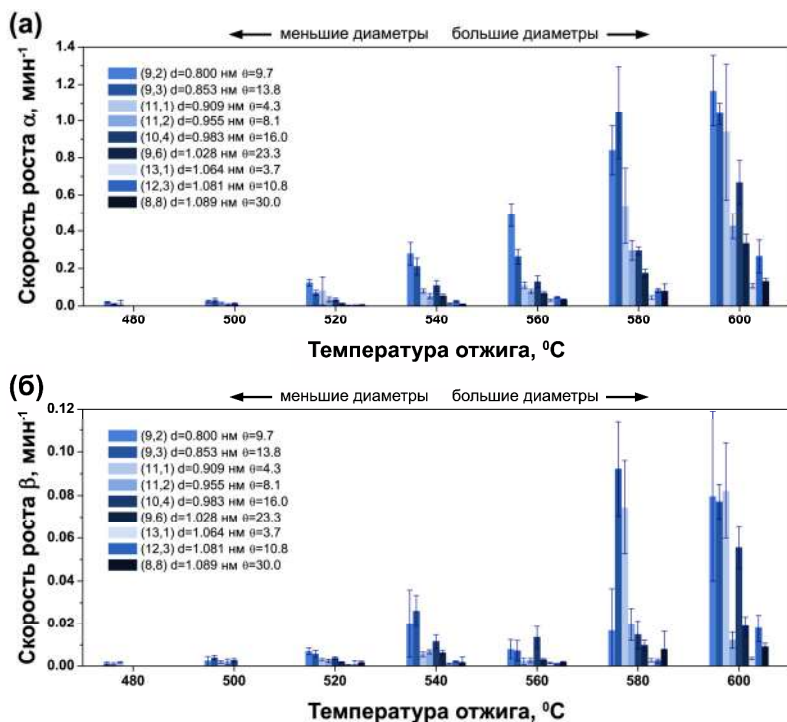


Рис. 3.21. Диаграмма, обобщающая вычисленные скорости роста α (а) и β (б) внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) при отжиге никелоцен-содержащих ОСНТ при температурах 480, 500, 520, 540, 560, 580 и 600°C. При каждой температуре отжига столбик, соответствующий нанотрубке наименьшего диаметра расположен слева, а столбик, соответствующий трубке наибольшего диаметра – справа, так что диаметр трубок увеличивается слева направо. Хиральность трубок обозначена цветом: различные оттенки синего цвета отражают хиральные углы нанотрубок. Наиболее светлый оттенок соответствует наименьшему хиральному углу, а наиболее темный – наибольшему хиральному углу нанотрубок. Постепенное увеличение интенсивности синего цвета соответствует увеличению хирального угла трубки

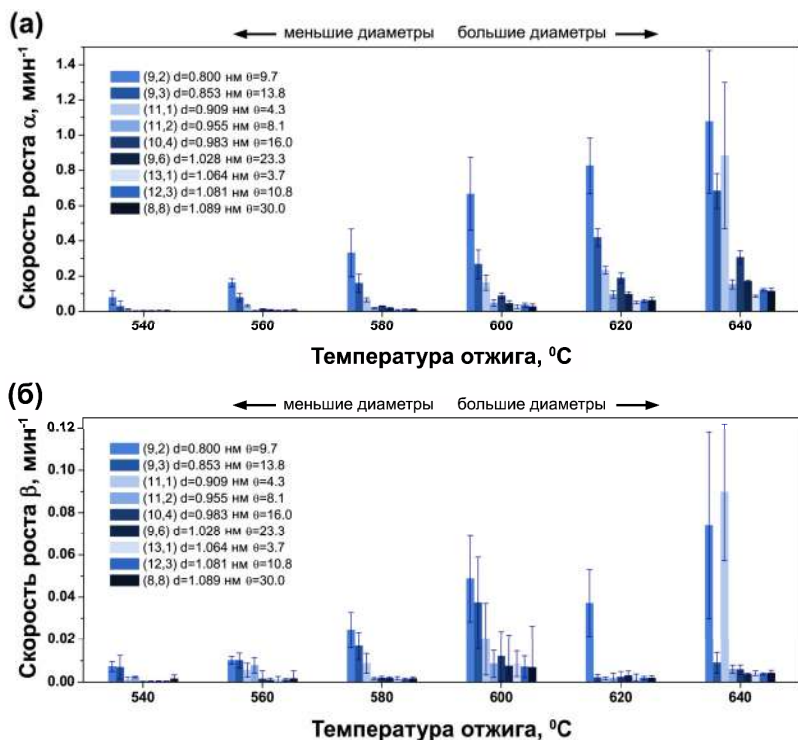


Рис. 3.22. Диаграмма, обобщающая вычисленные скорости роста α (а) и β (б) внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) при отжиге кобальто-цен-содержащих ОСНТ при температурах 540, 560, 580, 600, 620 и 640 $^{\circ}\text{C}$. При каждой температуре отжига столбик, соответствующий нанотрубке наименьшего диаметра расположен слева, а столбик, соответствующий трубке наибольшего диаметра – справа, так что диаметр трубок увеличивается слева направо. Хиральность трубок обозначена цветом: различные оттенки синего цвета отражают хиральные углы нанотрубок. Наиболее светлый оттенок соответствует наименьшему хиральному углу, а наиболее темный – наибольшему хиральному углу нанотрубок. Постепенное увеличение интенсивности синего цвета соответствует увеличению хирального угла трубки

3.6. Исследование кинетики роста внутренних нанотрубок

при уменьшении их диаметра может быть объяснено повышенной каталитической активностью металлических частиц меньшего диаметра, по аналогии с процессом роста нанотрубок при синтезе методом ХОГФ. Было показано, что скорости роста нанотрубок при синтезе методом ХОГФ обратно пропорциональны их диаметру [110, 173]. Экспериментальные данные о скоростях роста внутренних трубок хорошо описываются зависимостью $1/d$. Скорости роста увеличиваются в десятки раз (до 30) при изменении диаметра менее чем на 0,3 нм (рис. 3.21 и 3.22).

Следует отметить, что хотя при синтезе ОСНТ методом ХОГФ была установлена зависимость скорости роста нанотрубок от их хирального угла [8, 10], результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют об отсутствии корреляции между скоростью роста нанотрубки и ее хиральностью.

Рис. 3.21 и 3.22 демонстрируют нелинейное увеличение скоростей роста α и β всех внутренних нанотрубок при увеличении температуры отжига. Подобная тенденция наблюдалась при синтезе методом ХОГФ углеродных волокон [109, 177-179] и нанотрубок [6, 7, 9, 11, 12, 112, 115, 172-174, 180-205]. Она обусловлена тем фактом, что каталитический рост нанотрубок является термически-активируемым процессом. Следовательно, в соответствии с уравнением Аррениуса

$$\gamma = B e^{\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (3.8)$$

где γ – скорость роста нанотрубки, E_a – энергия активации роста нанотрубки, k_B – константа Больцмана, T – температура и B – коэффициент пропорциональности, скорость роста нанотрубок экспоненциально увеличивается при увеличении температуры. Следует отметить, что отклонения от этой зависимости, наблюдаемые в случае скорости роста β нескольких внутренних нанотрубок, образованных при отжиге кобальтоцен-содержащих ОСНТ при самых высоких температурах – 620 и 640°C (рис. 3.22), вероятнее всего обусловлены тем фактом, что при более высоких температурах сложнее достичь прецизионного контроля температуры при длительных временах отжига.

3.6.4 Вычисление энергии активации роста внутренних нанотрубок

Прологарифмировав уравнение Аррениуса, мы получаем следующее выражение:

$$\ln(\gamma) = -\frac{E_a}{k_B T} + \ln(B). \quad (3.9)$$

Таким образом, натуральный логарифм скорости роста нанотрубки $\ln(\gamma)$ линейно зависит от обратной температуры $1/T$. Угол наклона этой линейной зависимости – это $-\frac{E_a}{k_B}$. Следова-

тельно, математическое описание линейной функцией зависимости $\ln(\gamma)$ от $1/T$ позволяет вычислить энергию активации роста нанотрубки. Этот метод вычисления энергии активации является традиционным и был использован во многих работах, посвященных исследованию кинетики роста углеродных волокон и нанотрубок при синтезе методом ХОГФ.

На рис. 3.23 показаны примеры линейных зависимостей натурального логарифма скоростей роста α и β от обратной температуры для нанотрубки с хиральностью (13,1), сформированной в никелоцен-содержащих ОСНТ, и нанотрубки с хиральностью (9,2), сформированной в кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Каждая точка на графиках соответствует столбику на рис. 3.21 и 3.22. Следует отметить, что в эти графики не были включены скорости роста нанотрубки с хиральностью (13,1) при наименьших температурах отжига и скорости роста трубки с хиральностью (9,2) при наибольшей температуре отжига, поскольку нанотрубки росли, соответственно, слишком медленно или быстро, и вычисленные скорости роста имели слишком большие погрешности.

Погрешности скоростей роста были пересчитаны в логарифмическую шкалу в соответствии со следующей формулой:

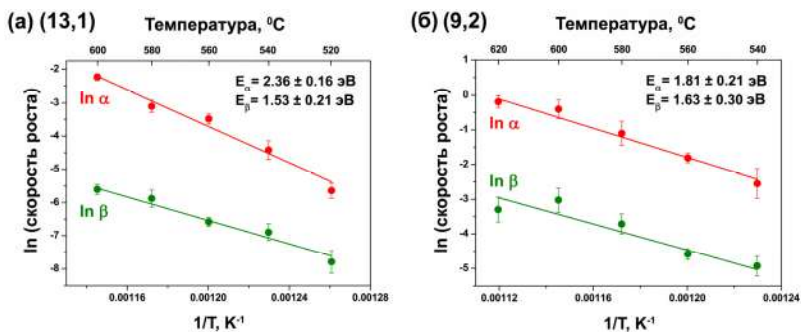


Рис. 3.23. Зависимости натурального логарифма скоростей роста α и β от обратной температуры для внутренних нанотрубок с хиральностями (13,1) (а) и (9,2) (б), сформированных, соответственно, в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Для удобства верхняя абсцисса демонстрирует температуру отжига в градусах Цельсия. На каждом графике показаны вычисленные энергии активации вместе с их погрешностями

$$\xi = \ln \left(1 + \frac{\delta \alpha}{\alpha} \right), \quad (3.10)$$

где $\delta \alpha$ - погрешность скорости роста α и ξ - погрешность, пересчитанная в логарифмическую шкалу.

Зависимости скоростей роста α и β от обратной температуры были построены для внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2). Описание этих зависимостей линейной функцией позволяет вычислить две энергии активации E_{α} и E_{β} для каждой нанотрубки. Они обобщены в таблице 3.6.

В соответствии с полученными данными, в случае никелоцен-содержащих образцов величины вычисленной энергии активации E_{α} находятся в диапазоне от 1,85 эВ (для трубки с хиральностью (11,1)) до 2,57 эВ (для трубок с хиральностями (8,8) и (12,3)). Величины энергии активации E_{β} значительно меньше величин E_{α} : они варьируются в диапазоне от 1,49 эВ (для трубок с хиральностями (10,4) и (11,2)) до 1,91 эВ (для трубки с хираль-

Таблица 3.6. Вычисленные энергии активации E_α и E_β роста внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) при *in situ* отжиге никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ

Хиральность трубки	Энергия активации (эВ)			
	Прекурсор			
	NiCr ₂		CoCr ₂	
	E_α	E_β	E_α	E_β
(8,8)	2.57 ± 0.16	1.58 ± 0.26	2.64 ± 0.31	0.95 ± 0.52
(12,3)	2.57 ± 0.19	1.74 ± 0.33	2.48 ± 0.09	0.99 ± 0.28
(13,1)	2.36 ± 0.16	1.53 ± 0.21	2.43 ± 0.15	0.77 ± 0.39
(9,6)	2.35 ± 0.11	1.50 ± 0.16	2.43 ± 0.11	0.81 ± 0.33
(10,4)	2.08 ± 0.17	1.49 ± 0.28	2.71 ± 0.13	1.07 ± 0.48
(11,2)	2.30 ± 0.25	1.49 ± 0.33	2.34 ± 0.25	1.31 ± 0.41
(11,1)	1.85 ± 0.21	1.62 ± 0.14	2.28 ± 0.12	1.79 ± 0.85
(9,3)	2.18 ± 0.18	1.91 ± 0.37	1.80 ± 0.25	1.75 ± 0.65
(9,2)	2.17 ± 0.11	1.85 ± 0.62	1.81 ± 0.21	1.63 ± 0.30

ностью (9,3)). В случае кобальтоцен-содержащих образцов величины энергии активации E_α находятся в диапазоне от 1,80 эВ (для трубки с хиральностью (9,3)) до 2,71 эВ (для трубки с хиральностью (10,4)). Величины энергии активации E_β значительно меньше величин E_α : они варьируются в диапазоне от 0,77 эВ (для трубки с хиральностью (13,1)) до 1,79 эВ (для трубки с хиральностью (11,1)) (таблица 3.6).

3.6.5 Зависимость энергии активации роста внутренних нанотрубок от их диаметра и хиральности

Для того чтобы сравнить энергии активации роста различных внутренних нанотрубок, E_α и E_β были построены в зависимости от диаметра и хирального угла трубок. Полученные графики зависимостей для никелоцен-содержащих ОСНТ показаны на рис. 3.24. График зависимости энергии активации от диаметра

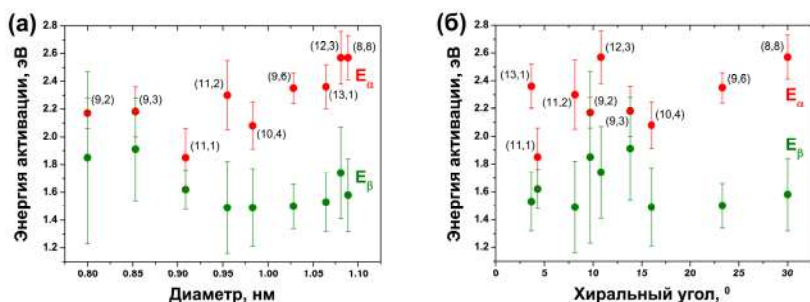


Рис. 3.24. Энергии активации E_α и E_β роста внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) в никелоцен-содержащих ОСНТ, построенные в зависимости от их диаметра (а) и хирального угла (б). Хиральности нанотрубок указаны около соответствующих кружков

ра трубок (рис. 3.24а) демонстрирует, что E_α меньше для нанотрубок с меньшим диаметром. Величина E_α постепенно уменьшается при уменьшении диаметра трубок. Она уменьшается на $\sim 0,6$ эВ при изменении диаметра менее чем на 0,3 нм. Величины энергии активации E_β меньше величин E_α на $\sim 0,3$ -1,1 эВ. Величины E_β не зависят от диаметра трубок в случае нанотрубок с наибольшим диаметром, и они увеличиваются на $\sim 0,4$ эВ в случае нанотрубок с наименьшим диаметром. Между тем, величины энергий активации роста трубок с наименьшим диаметром имеют наибольшие погрешности.

График зависимости энергий активации от хирального угла нанотрубок (рис. 3.24б) демонстрирует, что E_α и E_β не зависят от хиральности трубок. Незначительное уменьшение величин E_α при уменьшении хирального угла трубок связано с зависимостью энергии активации E_α от диаметра трубок.

На рис. 3.25 представлены зависимости энергий активации E_α и E_β роста различных внутренних трубок от их диаметра и хиральности для кобальтоцен-содержащих образцов. График зависимости энергий активации от диаметра трубок (рис. 3.25а) демонстрирует постепенное уменьшение E_α при уменьшении

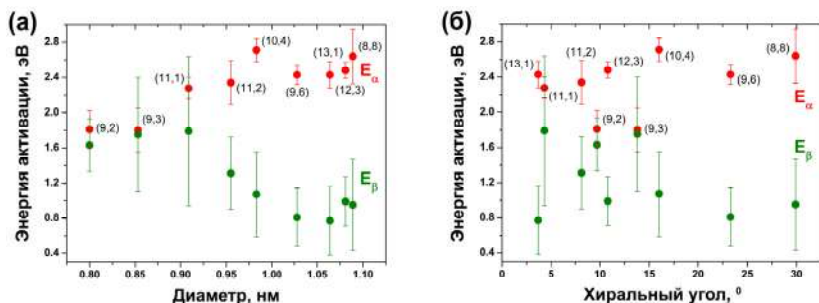


Рис. 3.25. Энергии активации E_α и E_β роста внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) в кобальтоцен-содержащих ОСНТ, построенные в зависимости от их диаметра (а) и хирального угла (б). Хиральности нанотрубок указаны около соответствующих кружков

диаметра. Энергия активации E_α уменьшается на $\sim 0,8$ эВ при уменьшении диаметра от $\sim 1,1$ до $0,8$ нм. Таким образом, наблюдаемая зависимость энергии активации E_α от диаметра трубок является более выраженной, чем в случае никелоцен-содержащих образцов (рис. 3.24а). Энергия активации E_β также демонстрирует зависимость от диаметра трубок. В случае нанотрубок с наибольшими диаметрами разница между E_α и E_β достигает $\sim 1,8$ эВ. При уменьшении диаметра трубок E_β постепенно увеличивается на величину до $1,0$ эВ и для нанотрубок с наименьшими диаметрами достигает значения E_α . Несмотря на тот факт, что энергии активации E_β трубок с наименьшими диаметрами имеют наибольшие погрешности, наблюдаемая зависимость E_β от диаметра трубок является более выраженной, чем в случае никелоцен-содержащих образцов, для которых увеличение E_β при уменьшении диаметра трубок находилось в пределах погрешности (рис. 3.24а).

Графики зависимости энергий активации E_α и E_β от хирального угла нанотрубок (рис. 3.25б) демонстрируют, что они не зависят от хиральности трубок, как и в случае никелоцен-содержащих образцов (рис. 3.24б).

3.6.6 Обсуждение процесса роста внутренних нанотрубок

Таким образом, экспериментальные данные о росте внутренних трубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) при отжиге никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ, представленные в предыдущих разделах, демонстрируют, что кинетика роста трубок характеризуется двумя скоростями роста α и β . Они соответствуют двум скоростями превращения углерода из разложенного металлоцена в нанотрубки на каталитических металлических наночастицах. В начале отжига наблюдается быстрое превращение со скоростью α , тогда как на последующих этапах отжига происходит медленное превращение со скоростью β . При различных температурах отжига β меньше чем α в среднем в ~ 20 раз. Скорости роста α и β различных нанотрубок различаются. Обе скорости роста увеличиваются с уменьшением диаметра трубок и не зависят от их хирального угла. При различных температурах отжига α и β увеличиваются в вплоть до ~ 40 раз при уменьшении диаметра трубок менее чем на 0,3 нм (от 1,089 до 0,800 нм). Двум этапам роста нанотрубок со скоростями α и β соответствует две энергии активации E_α и E_β . Вычисленные энергии активации E_α и E_β роста различных нанотрубок в никелоцен-содержащих образцах различаются, и они варьируются, соответственно, от 1,85 до 2,57 эВ и от 1,49 до 1,91 эВ. Энергия активации E_α монотонно уменьшается при уменьшении диаметра трубок, тогда как энергия активации E_β не демонстрирует зависимости от диаметра трубок. Обе энергии активации не зависят от хирального угла трубок. Энергии активации E_α и E_β роста нанотрубок в кобальтоцен-содержащих ОСНТ варьируются, соответственно, от 1,80 до 2,71 эВ и от 0,77 до 1,79 эВ. Наблюдается обратная зависимость E_α и E_β от диаметра трубок. Энергия активации E_α постепенно уменьшается при уменьшении диаметра трубок, тогда как E_β увеличивается и для нанотрубок с наименьшим диаметром

достигаает значения E_{α} . Обе энергии активации не зависят от хиральности трубок.

Выявленная существенная разница между величинами двух энергий активации E_{α} и E_{β} свидетельствует о том, что в ходе роста нанотрубок происходит смена процессов, ограничивающих их скорость роста. В литературе на основе вычисленных энергий активаций роста углеродных волокон, МСНТ и ОСНТ различные процессы были отнесены к ограничивающим их скорость роста. В работах, где вычисленные энергии активации роста углеродных волокон и нанотрубок варьировались от 0,7 до 1,79 эВ, было предложено, что объемная диффузия через твердотельную каталитическую частицу является процессом, ограничивающим скорость роста. Такой вывод был сделан на основе того факта, что величины вычисленных энергий были близки к величинам энергий активации объемной твердотельной диффузии углерода через соответствующие металлы [7, 11, 174, 177-179, 189, 190, 192, 194, 199, 200, 204, 206, 207]. В работах [180, 183] также был сделан вывод, что объемная диффузия является процессом, ограничивающим скорость роста нанотрубок. Между тем, из-за высоких температур синтеза низкие вычисленные энергии активации в диапазоне от 0,32 до 0,55 эВ были отнесены к объемной диффузии углерода через расплавленную каталитическую частицу. Еще более низкие энергии активации в диапазоне от 0,23 до 0,35 эВ, которыми характеризовался процесс роста углеродных волокон и нанотрубок при синтезе методом плазменного ХОГФ, были отнесены к поверхностной диффузии углерода на каталитической частице. Такой вывод был сделан на основе того факта, что величины вычисленных энергий были близки к величинам энергий активации поверхностной диффузии углерода на поликристаллическом металле [184, 185]. Значительно более высокие энергии активации в диапазоне от 2,09 до 2,8 эВ были вычислены в работах [9, 188, 205]. Было предложено, что химическая реакция на границе между газообразным источником углерода и частицей катализатора или твердотельная объемная диффузия углерода через карбиды металлов

могут являться процессами, ограничивающими скорость роста нанотрубок [107].

Вычисленные величины энергий активации E_α и E_β роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ попадают в диапазон опубликованных величин энергий активации объемной твердотельной диффузии углерода через металлы и карбиды металлов. Действительно, вычисленные величины энергии активации объемной диффузии углерода в никеле с гранецентрированной кубической кристаллической решеткой находятся в диапазоне от 1,43 до 1,74 эВ [208-212]. Вычисленные величины энергии активации объемной диффузии углерода в кобальте с гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой находятся в диапазоне от 1,50 до 1,68 эВ [210, 213, 214]. В литературе отсутствуют работы по вычислению энергий активации диффузии углерода через частицы карбидов никеля и кобальта, вероятнее всего, вследствие их метастабильности. Между тем, известно, что величины энергии активации диффузии углерода в карбидах металлов выше, чем в соответствующих металлах [107]. Например, энергия активации диффузии углерода в железе с объемноцентрированной кубической решеткой составляет 0,46-0,83 эВ [210, 215-217], в железе с гранецентрированной кубической решеткой – 1,45-1,62 эВ [210, 217-219], тогда как энергия активации диффузии углерода в карбиде железа Fe_3C составляет 1,60-1,92 эВ [220-222]. Аналогично, энергия активации диффузии углерода в молибдене составляет 1,44-1,78 эВ [210, 223, 224], в ванадии – 1,20 эВ [210, 225, 226], тогда как энергии активации для карбидов металлов значительно выше и составляют 2,9-3,6 эВ (Mo_2C) [227] и 3,1 эВ (VC) [228]. Более высокая энергия активации диффузии углерода в карбидах металлов по сравнению с металлами была объяснена тем фактом, что диффузия углерода в карбидах металлов осуществляется не по междоузлиям кристалла, как в случае металлов с низкими концентрациями углерода, а по вакансиям в подрешетках металла и углерода [107, 229].

Таким образом, вычисленные энергии активации E_α и E_β роста внутренних трубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ могут быть отнесены к энергиям активации объемной твердофазной диффузии углерода через, соответственно, карбиды металлов и металлы. Эти величины свидетельствуют о том, что каталитическая частица находится в твердом состоянии во время роста внутренних трубок. Несмотря на то, что температура плавления металлических наночастиц может быть значительно понижена из-за размерных эффектов и внедрения углерода [107], температуры роста внутренних трубок (480-600°C) являются слишком низкими для плавления каталитических наночастиц. Действительно, исследование роста ОСНТ и МСНТ при синтезе методом каталитического термического разложения углеводородов на металлических и карбидных наночастицах при температурах до 650°C методом *in situ* просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что частицы оставались кристаллическими в процессе роста, хотя их форма изменялась [230-234]. В частности, было показано, что кристаллические наночастицы никеля размером до ~4-5 нм катализировали рост нанотрубок при таких высоких температурах синтеза как 540°C [230] и 615°C [231]. Авторы работы [233] наблюдали рост ОСНТ с диаметром 1,5 нм на твердых наночастицах карбида железа Fe_3C , которые изменяли форму при 600°C. Кроме того, они наблюдали рост МСНТ с диаметром ~15-20 нм на кристаллических наночастицах Fe_3C . Данные ПЭМ свидетельствовали о том, что в процессе роста нанотрубок атомы углерода диффундировали через объем наночастиц.

Вычисленные величины энергий активации E_α и E_β свидетельствуют о том, что в начале процесса роста нанотрубок формируется карбид металла, который затем преобразуется в металл. Известно, что карбиды никеля являются метастабильными [171] и разлагаются при температурах выше 400°C [131, 235, 236]. Данные исследования процесса роста внутренних трубок при отжиге никелоцен-содержащих ОСНТ методом РФЭС, обсуждавшиеся в разделе 3.4, показали, что метастабильные кар-

биды никеля формируются при таких низких температурах отжига как 250°C, и они разлагаются до металлического никеля при температурах выше 450°C [72]. Известно, что карбид кобальта разлагается при температурах выше 500°C [169-171]. Это означает, что при температурах синтеза внутренних трубок 480-600°C (в случае никелоцен-содержащих образцов) и 540-640°C (в случае кобальтоцен-содержащих образцов) металлические наночастицы являются катализатором их роста.

Между тем, в литературе было показано, что в процессе роста углеродных волокон и нанотрубок при синтезе методом каталитического термического разложения углеводородов может происходить частичная карбидизация металлических каталитических наночастиц, то есть химическое превращение металла в карбид металла с его последующим разложением. В 1970-1980 годах Буянов и Чесноков изучали процесс роста углеродных волокон на железном катализаторе, и они предложили механизм карбидного цикла [237-242]. В соответствии с этим механизмом, в результате разложения углеводорода в приповерхностном слое каталитической частицы происходит образование промежуточного метастабильного карбида. Разложение промежуточного карбида приводит к перенасыщению металла углеродом. Действительно, разложение карбида железа Fe_3C приводит к образованию смеси углерода и железа, в которой содержание углерода составляет 6-7 ат. %, тогда как содержание углерода в насыщенном твердом растворе углерода в железе составляет не более 0,025 ат. % [242]. Таким образом, в объеме каталитической частицы возникает значительный градиент концентрации углерода. Это приводит к диффузии атомов углерода от поверхности частицы, где происходит разложение углеводорода, через объем частицы к поверхности, где происходит рост углеродного волокна. Разложенный промежуточный карбид вновь образуется за счет разложения углеводорода, и карбидный цикл протекает до тех пор, пока в системе есть газообразный источник углерода и активный катализатор. Было показано, что рост углеродных волокон на железном катализаторе протекает по механизму кар-

бидного цикла при использовании различных углеводородов (метана, бутана, пропилена, изобутилена, бутадиена и бензола) в качестве источника углерода [242]. Другие авторы также наблюдали формирование промежуточных карбидов железа в процессе роста углеродных волокон [243-247].

В более поздних работах по исследованию процесса роста нанотрубок на железном катализаторе при синтезе методом ХОГФ было подтверждено образование промежуточного карбида железа [200, 231, 248-253]. Например, авторы работы [231] провели исследование методом *in situ* РФЭС процесса роста нанотрубок с использованием C_2H_2 в качестве источника углерода и железного катализатора при температуре 580°C. Они обнаружили, что в процессе роста нанотрубок происходил переход хемосорбированного углерода в карбид и затем в углерод в состоянии sp^2 -гибридизации. Было предложено, что формирование приповерхностного слоя карбида в каталитической частице является отдельным этапом процесса роста нанотрубок. В работе [248] нанотрубки были синтезированы с использованием C_2H_2 в качестве источника углерода и Fe_2O_3 в качестве катализатора при температуре 600-650°C. Исследование процесса роста нанотрубок методом *in situ* рентгеновской дифракции показало, что в присутствии C_2H_2 частицы Fe_2O_3 последовательно превращались в Fe_3O_4 , FeO и Fe_3C . Через 20-30 минут карбид железа начинал разлагаться на металлическое железо и графит, и этот процесс совпадал с ростом нанотрубок. Некоторые авторы наблюдали, что карбид железа, образованный из металлического железа, не разлагался в процессе роста нанотрубок и, таким образом, он был не промежуточной фазой, а являлся катализатором роста трубок [254-257]. Стабильность Fe_3C была объяснена особенностями условий синтеза, в частности, высоким давлением углеводорода и слишком низкими температурами синтеза, недостаточными для разложения карбида железа [256], который стабилен до ~ 700-750°C [258, 259]. В работе [257] было показано, что механизм роста нанотрубок зависел от фазового состава железных каталитических наночастиц. Было обнаружено, что в

случае, если фазовый состав катализатора соответствовал γ -железу, металлическое железо являлось активной фазой катализатора роста нанотрубок, то есть превращения в карбид железа не происходило (между тем, не было исключено формирование карбида в приповерхностном слое каталитической частицы и твердого раствора углерода в железе в объеме частицы). В противоположность, в случае, если фазовый состав катализатора соответствовал α -железу, в процессе роста нанотрубок происходило формирование карбида железа Fe_3C .

Меньшее количество работ было посвящено исследованию химического состояния никелевого катализатора в процессе роста углеродных волокон и нанотрубок. Как было отмечено выше, карбид никеля обладает значительно меньшей термической стабильностью по сравнению с карбидом железа и, таким образом, при обычных условиях синтеза никелевый катализатор должен находиться в металлическом состоянии. Между тем, в никелевых катализаторах было обнаружено образование промежуточных карбидных фаз, как и в случае железных катализаторов. Буянов и Чесноков установили, что рост углеродных волокон на никелевом катализаторе происходит по вышеописанному механизму карбидного цикла [207, 242, 260, 261]. Авторы работы [262] также наблюдали формирование промежуточного карбида никеля в процессе роста углеродных волокон. Более поздние исследования процесса роста нанотрубок при синтезе методом ХОГФ подтвердили присутствие промежуточной фазы карбида никеля в никелевом катализаторе [249-251]. В частности, авторы работы [249] синтезировали нанотрубки на различных катализаторах, включая никель, с использованием C_2H_4 и CH_4 в качестве источника углерода. Систематическое исследование химического состава катализатора в процессе роста нанотрубок методом рентгеновской дифракции показало, что наночастицы никеля претерпевали карбидизацию (она начиналась на поверхности наночастиц, и было предположено, что в объеме наночастиц мог оставаться чистый металл) с последующим разложением метастабильного карбида никеля до металла. Этот процесс

совпадал с формированием нанотрубки. Принимая во внимание термодинамические данные, авторы пришли к выводу, что металлический катализатор должен претерпевать карбидизацию при типичных условиях синтеза нанотрубок с использованием различных прекурсоров углерода (CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2). В случае реакции с C_2H_4 и C_2H_2 образование карбида никеля Ni_3C ожидалось в широком температурном диапазоне, тогда как для реакции с CO и CH_4 требовались температуры выше 800 К. Из-за нестабильности карбида никеля в процессе роста нанотрубок происходила декарбидизация катализатора. Ранее этот процесс был детально изучен теоретическими методами [236, 244, 263].

В кобальтовых катализаторах также происходит формирование промежуточных карбидных фаз. Буянов и Чесноков наблюдали, что рост углеродных волокон происходил по механизму карбидного цикла на всех металлах подгруппы железа, включая кобальт [242]. Авторы недавних исследований процесса роста нанотрубок при синтезе методом ХОГФ [249-251] также показали, что железные, кобальтовые и никелевые катализаторы претерпевали схожее химическое превращение с образованием промежуточных карбидных фаз.

Следует отметить, что формирование промежуточных карбидных фаз в никелевом катализаторе в процессе роста нанотрубок не было подтверждено методом *in situ* ПЭМ [176, 230, 231]. Это, скорее всего, обусловлено тем фактом, что металл и карбид имеют очень близкие параметры кристаллических решеток, и, таким образом, их сложно различить методами дифракции и ПЭМ [264], особенно в случае частичной карбидизации каталитической частицы на ее поверхности [249]. Между тем, методом *in situ* ПЭМ была подтверждена структура карбидов железа и кобальта, когда они являлись активной фазой катализатора в процессе роста нанотрубок [233, 234, 253, 256, 257, 265].

Принимая во внимание вышеописанные литературные данные и вычисленные энергии активации роста внутренних нанотрубок, мы можем сделать вывод, что никелевые и кобальтовые

каталитические наночастицы претерпевают карбидизацию в начале роста трубок с последующим разложением карбида металла до металла. Формирование метастабильных карбидов металлов возможно, только когда вокруг металлических наночастиц присутствует большой избыток углерода. Это происходит при коротких временах отжига и приводит к быстрому росту внутренних трубок со скоростью α . При длительных временах отжига большая часть избыточного углерода использована, его количество недостаточно для восстановления разложенного карбида металла, и внутренние трубки растут более медленно со скоростью β .

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных может быть предложена следующая модель роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Она проиллюстрирована на рис. 3.26. Отжиг никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ приводит к разложению металлоцена с образованием металлических наночастиц, окруженных большим избытком углерода, в каналах ОСНТ, что обусловлено соотношением числа атомов металла и углерода (1:10) в молекулах никелоцена и кобальтоцена. Металлические наночастицы действуют как катализатор роста внутренних нанотрубок. Металлическая наночастица растворяет близлежащий избыточный углерод, и это приводит к формированию метастабильного промежуточного карбида металла. В вышеописанных работах формирование промежуточного карбида наблюдалось в объеме или приповерхностном слое каталитической наночастицы. Принимая во внимание малый размер каталитической наночастицы (~ 1 нм) в нашем случае, можно полагать, что большая часть металлической наночастицы карбидизирована, хотя в ее объеме может оставаться чистый металл. Рост внутренней нанотрубки происходит в результате диффузии углерода через объем наночастицы от ее одной стороны к другой стороне. Движущей силой диффузии является градиент концентрации углерода между стороной наночастицы, соприкасающейся с избыточным углеродом, и стороной, где происходит рост нано-

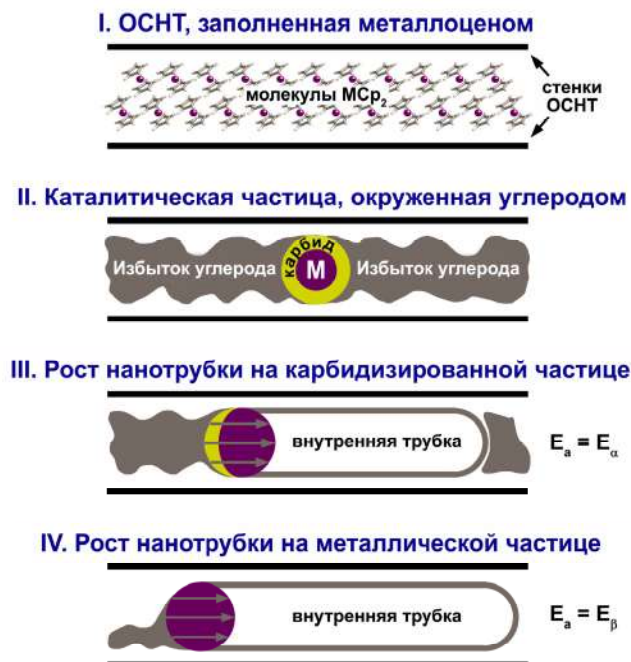


Рис. 3.26. Иллюстрация модели роста внутренних трубок в металлоцен-содержащих ОСНТ. Молекулы MCp_2 ($\text{M} = \text{Ni, Co}$), инкапсулированные в канал ОСНТ (этап I), разлагаются при отжиге. При этом формируются карбидизированные металлические наночастицы, окруженные избыточным углеродом (этап II). Они действуют как катализатор роста внутренних трубок (этап III). Углерод диффундирует через объем каталитической частицы от ее одной стороны к другой стороне (как показано стрелками), и внутренняя трубка растет с энергией активации $E_a = E_\alpha$. Когда количество избыточного углерода становится недостаточным для того, чтобы восстанавливать разлагающийся метастабильный карбид металла, рост внутренней трубки продолжается на металлической наночастице (этап IV). Углерод диффундирует через объем частицы (как показано стрелками), и нанотрубка растет с энергией активации $E_a = E_\beta$. Рост нанотрубки прекращается, когда исчерпывается источник углерода

трубки. Объемная диффузия углерода является процессом, ограничивающим скорость роста, и, таким образом, на этом этапе энергия активации роста внутренней трубки (E_α) соответствует энергии активации объемной твердотельной диффузии через карбид металла. Являясь метастабильной фазой, карбид металла существует до тех пор, пока около наночастицы присутствует достаточное количество избыточного углерода, который восстанавливает разлагающееся соединение. Когда количество углерода становится недостаточным, карбид металла распадается до чистого металла. Рост внутренней нанотрубки продолжается на металлической каталитической наночастице. На этом этапе энергия активации роста нанотрубки (E_β) соответствует энергии активации объемной твердотельной диффузии через металл. Рост нанотрубки прекращается, когда исчерпывается источник углерода.

Постепенное уменьшение энергии активации E_α роста внутренних трубок при уменьшении их диаметра, вероятно, обусловлено тем фактом, что структура карбида металла становится более дефектной при уменьшении размера каталитической наночастицы. Это связано с тем, что наночастицы меньших размеров обладают большей удельной площадью поверхности. Как было отмечено выше, диффузия углерода в карбидах металлов осуществляется не по междоузлиям кристалла, как в случае металлов с низкими концентрациями углерода, а по вакансиям в подрешетках металла и углерода. Вследствие этого более дефектная структура приводит к уменьшенной энергии активации диффузии углерода через объем карбида металла. В случае металлического катализатора увеличение дефектности структуры при уменьшении размера наночастицы менее выражено, поскольку в кристаллической решетке присутствует только один тип атомов. Диффузия углерода в металле осуществляется по междоузлиям кристалла, и изменение в дефектности структуры наночастицы в меньшей степени влияет на энергию активации диффузии, чем в карбиде металла. Поскольку энергии активации E_α и E_β соответствуют энергиям активации диффузии угле-

рода через каталитическую наночастицу, они являются свойством частицы и не зависят от хиральности растущей внутренней нанотрубки.

3.6.7 Сравнение скоростей и энергий активации роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ

Несмотря на то, что рост внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ протекает по одинаковому механизму, и величины энергий активации объемной твердотельной диффузии углерода через никель и кобальт очень близки, энергии активации E_α и E_β роста трубок на никелевом и кобальтовом катализаторах различаются. На рис. 3.27 проведено сравнение зависимостей энергий активации E_α и E_β роста нанотрубок на обоих катализаторах от их диаметра. Энергия активации E_α уменьшается при уменьшении диаметра трубок и не демонстрирует зависимости от природы катализатора (рис. 3.27а). Как обсуждалось в разделе 3.6.6, уменьшение энергии активации E_α при уменьшении диаметра трубок связано с большей дефектностью структуры слоя карбида металла каталитических наночастиц с меньшим размером вследствие их увеличенной удельной площади поверхности. Поскольку диффузия углерода в карбидах металлов осуществляется не по междоузлиям кристалла, а по вакансиям в подрешетках металла и углерода, большая дефектность структуры приводит к уменьшенной энергии активации диффузии углерода через объем карбида металла. В случае обоих катализаторов наночастицы характеризуются дефектной структурой слоя карбида, в котором диффузия осуществляется через вакансии. Поэтому мы не наблюдаем различий между величинами энергий активации E_α роста внутренних нанотрубок на никелевом и кобальтовом катализаторах.

В противоположность, величина энергии активации E_β роста нанотрубок и ее зависимость от их диаметра (рис. 3.27б) существенно различаются для двух катализаторов. В случае никеле-

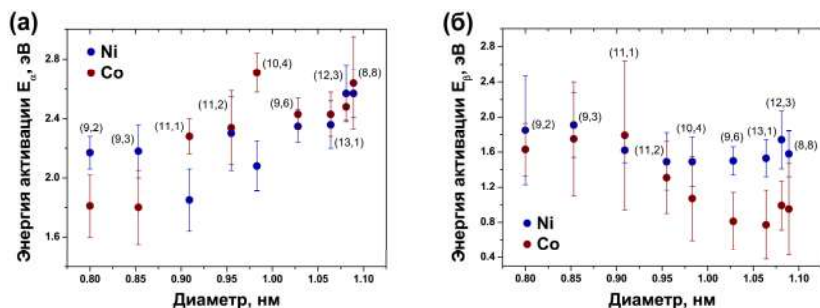


Рис. 3.27. Сравнение энергий активации E_α (а) и E_β (б) роста внутренних нанотрубок с хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) в никелю- и кобальто-содержащих ОСНТ, построенных в зависимости от диаметра трубок. Хиральности нанотрубок указаны около соответствующих кружков

вого катализатора наблюдается лишь незначительное увеличение E_β при уменьшении диаметра трубок, которое находится в пределах погрешности вычисленной энергии активации. В случае кобальтового катализатора зависимость E_β от диаметра трубок является более выраженной, поскольку величины энергий активации роста нанотрубок с наибольшими диаметрами ($d_t = \sim 0,95-1,10$ нм) значительно понижены, тогда как величины энергий активации роста нанотрубок с наименьшими диаметрами ($d_t = \sim 0,80-0,95$ нм) сходны с таковым для никелевого катализатора. Понижение энергии активации E_β роста нанотрубок с наибольшими диаметрами в случае кобальта, вероятно, связано с тем, что он имеет отличную от никеля кристаллическую структуру и координационные предпочтения атомов. Металлический кобальт имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую структуру, и в его элементарной ячейке параметр c является наибольшим. Никель имеет гранецентрированную кубическую кристаллическую структуру с кубической элементарной ячейкой. Таким образом, каталитическая наночастица кобальта с размером ~ 1 нм в канале ОСНТ будет иметь более

неупорядоченную структуру с бóльшим количеством междоузлий в кристаллической решетке и, следовательно, пониженной энергией активации объемной диффузии углерода. Повышение энергии активации E_β роста нанотрубок с наименьшими диаметрами и ее выравнивание для обоих металлов может свидетельствовать о формировании сходной хорошо упорядоченной структуры наночастиц никеля и кобальта. Такие наночастицы имеют уменьшенное количество междоузлий в кристаллической решетке и, следовательно, повышенную энергию активации объемной диффузии углерода.

Действительно, в литературе описаны примеры структурных переходов инкапсулированных нанонитей металлов в зависимости от диаметра внешних нанотрубок [23, 266-268]. Авторы работы [266] наблюдали формирование различных типов нанонитей гадолиния в нанотрубках различных диаметров методом ПЭМ высокого разрешения. Нанонити, сформированные в нанотрубках больших диаметров (1,8 и 5 нм) имели структуру, которая была подобна структуре объемного кристалла. В противоположность, нанонити, сформированные в нанотрубках малого диаметра (0,64 нм) имели уникальную одномерную структуру. Авторы работы [267] использовали ПЭМ высокого разрешения и теоретические расчеты (теорию функционала плотности) для определения структуры нанонитей молибдена в нанотрубках различных диаметров. Они обнаружили, что нанонити с уникальной одномерной структурой были сформированы в ДСНТ с диаметром внутренних трубок от 0,7 до 1,0 нм. Для зигзагообразных нанотрубок с индексами хиральности $(n,0)$ этот диапазон диаметров соответствует $n = 9, \dots, 14$. В нанотрубках с диаметрами менее 0,7 нм ($n < 9$) не происходило образование нанонитей. Нанонити, сформированные в нанотрубках с диаметрами более 1,0 нм ($n > 14$), имели структуру, которая была подобна структуре объемного кристалла. Эти результаты свидетельствуют о том, что структура инкапсулированных металлических нанонитей становится все более подобной структуре объемного кристалла при увеличении диаметра внешних нанотрубок. Этот

вывод согласуется с результатами более ранних исследований ОСНТ и МСНТ больших диаметров, заполненных металлами, которые показали, что структура инкапсулированных нанонитей была идентична структуре соответствующих объемных кристаллов [269-273]. В каналах нанотрубок малых диаметров наблюдалось формирование металлических нанонитей с уникальной одномерной структурой [23, 268, 274, 275].

Таким образом, выявленная зависимость энергии активации E_β роста внутренних нанотрубок от их диаметра и типа катализатора обусловлена тем фактом, что металлические каталитические наночастицы больших диаметров обладают структурой, которая имеет сходство со структурой соответствующего объемного кристалла, тогда как наночастицы малых диаметров обладают уникальной структурой, которая полностью определяется внешними ОСНТ. Критический диаметр каталитической наночастицы, при котором происходит структурный переход, составляет $\sim 0,95$ нм, что хорошо согласуется с вышеописанными литературными данными. Различные структуры объемных кристаллов никеля и кобальта обуславливают разницу в величинах энергий активации E_β роста нанотрубок больших диаметров ($d_t = \sim 0,95-1,10$ нм). В случае нанотрубок малых диаметров ($d_t = \sim 0,80-0,95$ нм) величины энергии активации E_β сходны для двух металлов, поскольку никель и кобальт имеют очень близкие атомные радиусы (соответственно, 0,124 и 0,125 нм [171]).

Следует отметить, что выявленное существенное различие в зависимостях энергий активации E_α и E_β от диаметра трубок и природы катализатора может являться дополнительным подтверждением того, что только часть (приповерхностный слой) металлической каталитической наночастицы подвергается карбидизации в процессе роста внутренней трубки. В случае обоих катализаторов дефектность структуры слоя карбида возрастает при уменьшении размера частицы, и это приводит к наблюдаемой зависимости E_α от диаметра трубок и отсутствию зависимости E_α от типа металла. В случае полностью металлических каталитических наночастиц тип металла и структура частицы оп-

ределяют величину энергии активации E_β роста внутренних нанотрубок.

Отметим, что в случае обоих катализаторов не наблюдается зависимости энергий активации E_α и E_β от хиральности нанотрубок (рис. 3.24б и 3.25б). Это обусловлено тем фактом, что энергии активации E_α и E_β соответствуют энергиям активации диффузии углерода через каталитическую наночастицу, и, таким образом, они являются свойством частицы и не связаны с хиральностью растущей нанотрубки.

Существенным различием между процессом роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ является диапазон температур, при которых происходит рост трубок. Температуры роста нанотрубок в кобальтоцен-содержащих ОСНТ (540-640°C) значительно выше, чем в никелоцен-содержащих ОСНТ (480-600°C). При одинаковой температуре скорости роста α и β всех нанотрубок в никелоцен-содержащих ОСНТ значительно больше, чем в кобальтоцен-содержащих ОСНТ. На рис. 3.28 представлены соотношения скоростей роста α и β нанотрубки с хиральностью (12,3) в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ, построенные в зависимости от температур отжига, совпадающих для двух металлоценов. Соотношения скоростей роста α и β приблизительно одинаковы при различных температурах отжига. Усредненное при различных температурах соотношение скоростей α составляет 7,1, скоростей β – 1,5, как показано пунктирными горизонтальными линиями на рис. 3.28. Это означает, что рост внутренней трубки на карбидизированной никелевой наночастице происходит в 7,1 раз быстрее, чем на карбидизированной кобальтовой наночастице. Рост нанотрубки на металлической никелевой наночастице происходит в 1,5 раз быстрее, чем на металлической кобальтовой наночастице.

В литературе присутствуют экспериментальные и теоретические исследования зависимости скорости роста нанотрубок от типа катализатора при синтезе методом ХОГФ [112, 115, 175, 185, 190, 276]. Однако результаты этих исследований противопо-

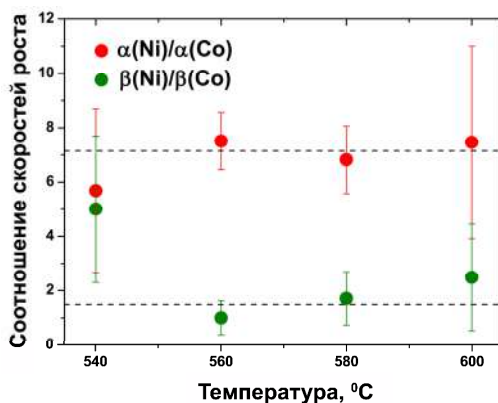


Рис. 3.28. Соотношения скоростей роста α (красный) и β (зеленый) внутренней нанотрубки с хиральностью (12,3) в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ, построенные в зависимости от температуры отжига. Пунктирными горизонтальными линиями отмечены усредненные при различных температурах значения

речат между собой, что, вероятно, связано с различными параметрами синтеза и, следовательно, механизмом роста нанотрубок. Первая группа авторов сравнила эффективность Ni, Co, Fe катализаторов для синтеза нанотрубок и пришла к выводу, что использование никелевого катализатора приводило к наибольшим скоростям роста нанотрубок при синтезе методом плазменного ХОГФ [175] и термического ХОГФ с использованием ферроцена и никелоцена в качестве источников катализатора и C_2H_2 в качестве источника углерода [112]. Эти результаты согласовывались с данными теоретических расчетов [276]. Вторая группа авторов продемонстрировала, что использование Fe катализатора приводило к максимальным скоростям роста нанотрубок при синтезе методом термического ХОГФ с использованием C_2H_2 в качестве источника углерода [115] и при пиролизе фталоцианинов металлов [190]. Третья группа авторов показала, что никель и кобальт имели одинаковую эффективность при синтезе нанотрубок методом плазменного ХОГФ, и они были более эффективными катализаторами, чем металлическое желе-

зо [185]. Различия в эффективности катализаторов были объяснены различными растворимостью и константой диффузии углерода в металлах и скоростью интеграции углерода в растущие нанотрубки.

Действительно, в процессе роста нанотрубок, осуществляемом путем объемной диффузии углерода через металлическую частицу (как в случае изучаемого в данной работе процесса роста внутренних трубок), скорость роста трубок определяется скоростью диффузии углерода. Скорость роста определяется формулой:

$$v = k_d C_c \quad (4.7)$$

где v – скорость роста нанотрубок, k_d – коэффициент, пропорциональный коэффициенту диффузии углерода в объемном металле и C_c – концентрация углерода в насыщенном твердом растворе углерода в объемном металле [115, 190]. Известно, что коэффициент диффузии изменяется обратно пропорционально растворимости углерода в металле, и он сильно зависит от концентрации углерода [107]. Авторы работы [115] оценили соотношение скоростей роста МСНТ на никелевом и кобальтовом катализаторах с использованием коэффициентов диффузии углерода в объемном никеле и кобальте (соответственно, 9.5×10^{-8} и $4.4 \times 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 900°C и 2.9×10^{-7} и $1.5 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ при 1000°C) и величин концентрации углерода в насыщенном твердом растворе углерода в металле (0,2-0,3 % в диапазоне температур $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ для обоих металлов). Полученное соотношение составило 2:1 при этих температурах. Это значение хорошо согласуется со значением 1,5, полученном в настоящей работе для соотношения скоростей роста β нанотрубки с хиральностью (12,3) на никелевом и кобальтовом катализаторах (рис. 3.28). Внутренние нанотрубки растут при значительно более низких температурах, однако коэффициент диффузии и концентрация углерода в насыщенном твердом растворе углерода в металле одинаково изменяются при понижении температуры для обоих металлов. Следовательно, эти результаты дополнительно подтверждают, что объемная твердотельная диффузия углерода че-

рез металлическую каталитическую наночастицу является процессом, определяющим скорость роста β внутренних трубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ, и скорость роста β пропорциональна коэффициенту диффузии и концентрации углерода в насыщенном твердом растворе углерода в металле.

Соотношение скоростей роста α внутренней нанотрубки с хиральностью (12,3) на карбидизированных никелевых и кобальтовых наночастицах с приповерхностным слоем карбида в 4,7 раз превышает соотношение скоростей роста β на металлических частицах (рис. 3.28). Это, вероятно, обусловлено различными типами диффузии углерода в карбидах металлов (через термические вакансии в подрешетках металла и углерода) и металлах (по междоузлиям кристалла), как обсуждалось в разделе 3.6.6. Карбид никеля стабилен до более низких температур ($\sim 450^\circ\text{C}$), чем карбид кобальта ($\sim 500^\circ\text{C}$), как было отмечено в разделе 3.6.6. Разница в термической стабильности в 50°C приводит к тому, что при одинаковой температуре в структуре карбида никеля присутствует больше вакансий и они являются более подвижными, чем в карбиде кобальта. Это приводит к увеличению скоростей объемной диффузии через приповерхностный слой карбида никелевой наночастицы по сравнению с кобальтовой наночастицей и, следовательно, повышению скорости роста α внутренних нанотрубок.

3.7 Обобщение результатов

Предложенный метод заполнения каналов ОСНТ металлоорганическими соединениями из газовой фазы позволил впервые заполнить каналы нанотрубок никелоценом. Последующий отжиг заполненных нанотрубок при температурах $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ позволил впервые сформировать ДСНТ из одностенных трубок, заполненных никелоценом и кобальтоценом.

Образование внутренних трубок в каналах ОСНТ было доказано методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и с использованием спектроскопии КР. В

RBM-области спектров КР отоженных образцов наблюдалось появление дополнительных пиков при частотах $170\text{--}330\text{ см}^{-1}$, соответствующих внутренним нанотрубкам с диаметром от $\sim 0,7$ до $1,4\text{ нм}$.

Было проведено систематическое исследование процесса роста 38 внутренних нанотрубок с диаметрами от $\sim 0,7$ до $1,4\text{ нм}$ в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Для каждой нанотрубки была определена температура $T(I_{1/2})$, при которой интенсивность RBM пика достигала половины его максимума. Была установлена зависимость процесса роста внутренних трубок от температуры синтеза и типа металлического катализатора. Было показано, что температура формирования внутренних трубок линейно уменьшается при уменьшении их диаметра. Разница между температурами формирования трубок с наименьшими и наибольшими диаметрами составляет $\sim 230^\circ\text{C}$ для обоих прекурсоров. Температура формирования внутренних трубок в образце ОСНТ, заполненных кобальтоценом, выше на $34 \pm 6^\circ\text{C}$ по сравнению с ОСНТ, заполненными никелоценом. Температура формирования нанотрубок в образце ОСНТ, заполненных ферроценом, выше на $28 \pm 5^\circ\text{C}$ по сравнению с ОСНТ, заполненными кобальтоценом. Разница между температурами формирования трубок для различных прекурсоров постоянна в рассматриваемом диапазоне диаметров внутренних трубок. Таким образом, контроль диаметра внутренних трубок может быть осуществлен путем выбора соответствующего прекурсора и, более важно, температуры синтеза.

Для изучения химической модификации металлоценов, происходящей при отжиге, образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения.

Согласно данным РФЭС, при термической обработке ферроцена происходит образование карбидов железа внутри двустенных углеродных нанотрубок, поскольку в Fe $2p$ спектрах отоженных образцов происходит сдвиг пиков в сторону меньших энергий связи от положения, характерного для ферроцена, до

положения, соответствующего карбидам железа. Данные РСП подтверждают результаты РФЭС. Fe 2p спектр неотожженного ферроценсодержащего образца идентичен соответствующему спектру ферроцена, что может свидетельствовать о том, что внедрение молекул ферроцена в каналы нанотрубок не сопровождается его разложением или модификацией структуры. В противоположность этому, в спектре отожженного образца наблюдается широкий асимметричный дуплет, вероятно, включающий в себя несколько пиков различных карбидов железа, что является прямым доказательством химической модификации ферроцена, происходящей при его термической обработке.

В Fe 2p РФЭС спектрах отожженных ферроценсодержащих образцов наблюдается не только сдвиг пиков дуплета Fe 2p до положений, характерных для карбидов железа, но также происходит значительное уменьшение интенсивности пиков. Удаление железа из образца при отжиге, по всей видимости, обусловлено испарением наночастиц карбидов.

Образующиеся при отжиге наночастицы карбидов железа служат катализатором роста внутренних трубок внутри каналов ОСНТ. Согласно литературным данным, одним из основных факторов, определяющих температуру начала роста внутренней трубки, является температура плавления наночастицы катализатора, на которой происходит ее рост. При этом эта величина зависит от размера наночастицы, что является проявлением размерного эффекта. Согласно уравнению Гиббса-Томсона, температура плавления наночастицы обратно пропорциональна ее радиусу. Поскольку наночастицы меньших размеров, катализирующие рост трубок меньшего диаметра, плавятся при более низких температурах, при отжиге металлоценсодержащих ОСНТ первыми начинают формироваться внутренние трубки минимального диаметра, что объясняет результаты спектроскопии комбинационного рассеяния, описанные выше. Следует отметить, что наблюдаемое значительное понижение температуры испарения карбидов железа по сравнению с объемной фазой, вероятно, также обусловлено размерным эффектом.

Согласно данным РФЭС, при термической обработке никелосодержащих образцов также происходит образование карбидов никеля внутри двустенных углеродных нанотрубок, поскольку в $Ni\ 2p$ спектрах отожженных образцов происходит сдвиг пиков в сторону меньших энергий связи от положения, характерного для никелоцена, до положения, соответствующего карбидам никеля. Однако карбид никеля является метастабильным соединением, поэтому при отжиге при более высоких температурах наблюдается его разложение с образованием металлического никеля (при температурах выше $340^{\circ}C$), что подтверждается сдвигом пиков дуплета $Ni\ 2p$ до положения, соответствующего металлу. При более высоких температурах происходит удаление металла из образца путем испарения металлических наночастиц, поскольку в $Ni\ 2p$ спектрах РФЭС наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков. Действительно, путем анализа соотношения интегральных интенсивностей пиков никеля и углерода в обзорных спектрах образцов, отожженных при различных температурах, было установлено, что при термической обработке образца $(C_5H_5)_2Ni@OSNT$ при температурах до $400^{\circ}C$ происходит незначительное уменьшение содержания никеля в пределах 10%. При отжиге при температурах $450-600^{\circ}C$ происходит более значительное уменьшение содержание металла, при $600^{\circ}C$ эта величина составляет 69% от максимальной. Наиболее значительное уменьшение содержания никеля происходит при более высоких температурах. Так, при повышении температуры термической обработки до $800^{\circ}C$ эта величина уменьшается до 33%, после отжига при $1000^{\circ}C$ – до 13%, а после отжига при $1200^{\circ}C$ происходит практически полное удаление никеля из образца. Удаление металла из образца, вероятно, обусловлено испарением наночастиц карбида никеля и металлических наночастиц, как в случае карбида железа, образующегося при термической обработке ОСНТ, заполненных ферроценом.

Принимая во внимание данные спектроскопии КР, согласно которым образование внутренних нанотрубок начинается при

температуре 400°C, можно утверждать, что, вероятно, катализатором роста внутренних трубок при разложении никелоценсодержащих ОСНТ является металлический никель. Этот случай отличается от наблюдавшегося при отжиге ферроценсодержащих ОСНТ с образованием карбида железа, который выступал в качестве катализатора образования ДСНТ. Это отличие обусловлено тем, что карбид никеля является метастабильным соединением в отличие от карбида железа. Следует отметить, что карбид кобальта также нестабилен, поэтому, по всей видимости, при термической обработке кобальтоценсодержащих ОСНТ в качестве катализатора роста внутренних трубок выступает металлический кобальт.

Объемные никель, кобальт и карбид железа имеют разные температуры плавления. ($T_{\text{пл}}(\text{Ni}) = 1455^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Co}) = 1495^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{Fe}_3\text{C}) = 1650^\circ\text{C}$). Вероятно, этим объясняется установленная методом спектроскопии комбинационного рассеяния зависимость температуры образования нанотрубок от вида металлоцена, поскольку одним из основных факторов, определяющих температуру начала роста внутренней трубки, является температура плавления наночастицы катализатора, на которой происходит рост нанотрубки. Согласно данным КР, при переходе от никелоцена к кобальтоцену и ферроцену наблюдалось повышение температуры формирования роста внутренних нанотрубок одного и того же диаметра. Данная закономерность согласуется с тенденцией повышения температуры плавления при переходе от объемного металлического никеля к кобальту и карбиду железа.

Исследование электронной структуры заполненных ОСНТ и ДСНТ было проведено с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии.

В $\text{C } 1s$ спектрах РФЭС отожженных металлоценсодержащих образцов наблюдается тенденция сдвига пика $\text{C } 1s$ сначала в высокоэнергетическую сторону при отжиге образцов при низких температурах (250-600°C), а затем в низкоэнергетическую сто-

рону при отжиге при более высоких температурах (800-1200°C), причем при увеличении температуры отжига от 800 до 1200°C происходит увеличение величины сдвига. Эти данные, во-первых, свидетельствуют об изменении электронной структуры нанотрубок, а во-вторых, доказывают наличие взаимосвязи между электронной структурой ОСНТ и температурой синтеза внутренних трубок.

Для выявления зависимости электронной структуры ОСНТ от температуры синтеза внутренних нанотрубок, образцы были исследованы методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Сдвиг π -резонанса в спектрах УФЭС равен сдвигу уровня Ферми нанотрубок. В целом, в спектрах валентной зоны ОСНТ, заполненных никелоценом, и отожженных образцов наблюдается закономерность сдвига пика π -резонанса, аналогичная тенденции сдвига пика $C 1s$ в спектрах РФЭС: происходит сдвиг π -резонанса сначала в высокоэнергетическую сторону при отжиге образцов при низких температурах (250-600°C), а затем в низкоэнергетическую сторону при отжиге при более высоких температурах (800-1200°C).

В спектре образца ОСНТ, заполненных никелоценом, наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ на 0,07 эВ, что обусловлено переносом зарядовой плотности с внедренных молекул на стенки нанотрубок в результате донорного легирования нанотрубок никелоценом с соответствующим повышением уровня Ферми ОСНТ.

Карбиды никеля, образующиеся при термической обработке никелоцена, также приводят к донорному легированию ОСНТ, этим объясняется сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи для образцов, отожженных при низких температурах (250-340°C). Согласно данным РФЭС, при температурах больших 340°C происходит разложение метастабильных карбидов никеля до металла. Одновременно, согласно данным спектроскопии КР, образование двустенных трубок начинается при температуре ~400°C. Следовательно, образцы, полученные в результате от-

жиги при $T > 400^{\circ}\text{C}$, содержат двустенные углеродные нанотрубки, заполненные никелем. В этих образцах (отожженных при температурах $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$) происходит перенос зарядовой плотности с внедренного соединения на внешнюю трубку, что соответствует донорному легированию с соответствующим повышением уровня Ферми нанотрубок, поскольку для этих образцов наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи по сравнению с положением для исходных ОСНТ. При этом удаление никеля из образца при отжиге увеличивает содержание в нем незаполненных ДСНТ, для которых, наоборот, наблюдается акцепторное легирование внешней трубки со стороны внутренней трубки. В связи с этим при увеличении температуры отжига с 400 до 600°C π -резонанс сдвигается в обратную сторону к положению исходных ОСНТ. В случае, когда эти два эффекта (донорное легирование внедренным металлом и акцепторное легирование внутренней трубкой) компенсируются, сдвига пика π -резонанса практически не наблюдается, что соответствует случаю образца после термической обработки при 600°C .

Процесс испарения металла становится более активным при температурах выше 800°C . В спектрах валентной зоны образцов, отожженных при данных температурах, наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону меньших энергий связи по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ. Образец, отожженный при 1200°C содержит пустые ДСНТ. Для него наблюдается наибольший сдвиг π -резонанса, достигающий $0,18$ эВ, то есть максимальный уровень акцепторного легирования с соответствующим понижением уровня Ферми ОСНТ, поскольку в пустых двустенных углеродных нанотрубках происходит перенос зарядовой плотности с внешних трубок на образовавшиеся внутренние трубки.

Итак, при отжиге нанотрубок, заполненных никелом, при температурах $250\text{--}600^{\circ}\text{C}$ наблюдается донорное легирование трубок, а при отжиге при $800\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ – акцепторное.

Был предложен метод количественной оценки уровня легирования нанотрубок на основании данных РФЭС, УФЭС и спектроскопии комбинационного рассеяния. Было рассчитано общее число переданных электронов на атом углерода внешней нанотрубки $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и плотность переноса зарядовой плотности внешней нанотрубки вдоль оси трубки в единицах $e^-/\text{\AA}$ (ПЗ). Была исследована зависимость этих параметров от химического состояния наполнителя нанотрубки и процесса роста внутренних трубок. Для ОСНТ, заполненных никелоценом $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) равняется 0,00046 e^-/C . Эта величина соответствует плотности переноса зарядовой плотности 0,0093 $e^-/\text{\AA}$. При температуре 250°C, когда наблюдается образование карбидов никеля, $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и ПЗ увеличиваются до максимальных значений 0,00118 e^-/C and 0,0240 $e^-/\text{\AA}$. При увеличении температуры отжига, когда карбиды никеля разлагаются до металлического никеля, а также происходит рост внутренних трубок и испарение никеля, $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и ПЗ резко уменьшаются до отрицательных величин и достигают отрицательных максимальных значений -0,00118 e^-/C and -0,0240 $e^-/\text{\AA}$ при 1200°C, когда формируются пустые ДСНТ.

На рис. 3.29 представлена зависимость величины смещения уровня Ферми, общего числа переданных электронов на атом углерода внешней нанотрубки $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и плотности переноса зарядовой плотности внешней нанотрубки вдоль оси трубки от температуры термической обработки ОСНТ, заполненных никелоценом, а также схемы модификации электронной структуры нанотрубок, происходящей при заполнении каналов ОСНТ никелоценом и отжиге этого образца при температурах 250-1200°C.

Также было рассчитано число переданных электронов на атом никеля наполнителя нанотрубок $N_{\text{наполн}}$ (e^-/Ni). Уровень легирования нанотрубок никель-содержащими наполнителями варьируется в зависимости от их химического состояния. Уровень легирования в ОСНТ, заполненных никелоценом, составляет 0,0327 e^-/Ni . Эта величина увеличивается до значения 0,0864 e^-/Ni при 250°C, затем уменьшается до минимального значения

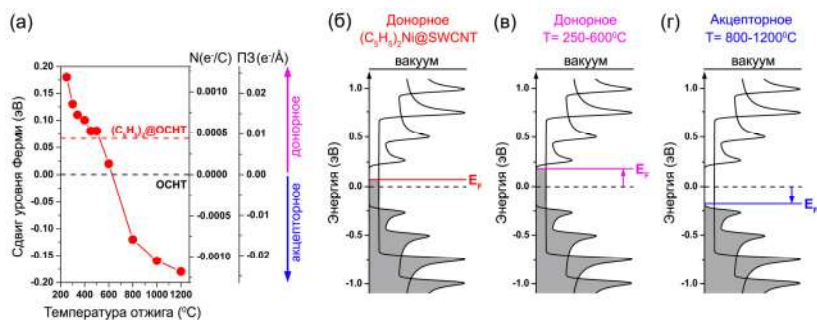


Рис. 3.29. Зависимость величины смещения уровня Ферми, общего числа переданных электронов на атом углерода внешней нанотрубки $N_{\text{общ}}$ (e^-/C) и плотности переноса зарядовой плотности внешней нанотрубки вдоль оси трубки (ПЗ) от температуры термической обработки ОСНТ, заполненных никелоценом (а), а также схемы модификации электронной структуры нанотрубок, происходящей при заполнении ОСНТ никелоценом (б) и отжиге этого образца при температурах 250-600 °C (в) и 800-1200 °C (г)

0,0541 e^-/Ni при 400 °C, затем снова увеличивается до максимального значения 0,1268 e^-/Ni при 600 °C и остается неизменной при повышении температуры отжига. Сопоставляя изменения в уровне легирования с химическим состоянием наполнителя на каждом этапе отжига, выявленным методом РФЭС, мы относим исходное увеличение величины $N_{\text{наполн}}$ (e^-/Ni) к разложению никелоцена до карбидов никеля Ni_xC , стабильных при температурах ниже 400 °C. При увеличении температуры до 400 °C карбиды никеля превращаются в наиболее стабильный Ni_3C , который имеет наименьшую эффективность легирования. При температурах 450-600 °C Ni_3C распадается до металлического никеля, что приводит к увеличению уровня легирования до максимального значения. При дальнейшем увеличении температуры отжига никель не претерпевает химических превращений, что приводит к неизменному уровню легирования.

Таким образом, электронная структура одностенных углеродных нанотрубок может быть направленно модифицирована путем химического преобразования внедренного металлоцена с

формированием внутренних трубок внутри каналов ОСНТ при определенной температуре.

С применением *in situ* спектроскопии комбинационного рассеяния был исследован процесс роста внутренних нанотрубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ с временным разрешением, составляющим несколько минут. В отличие от традиционных методов синтеза нанотрубок, рост внутренних трубок на каталитических частицах, образованных в результате разложения металлоцена, происходил в пространстве, ограниченном стенками внешней ОСНТ. Функциональные каталитические наночастицы находились внутри канала ОСНТ и имели две разделенных стороны. Одна из них граничила с источником углерода, а на другой происходил рост нанотрубки. Это приводило к полному исключению процесса зауглероживания катализатора, сокращающего время его действия. В результате рост внутренних трубок продолжался в течение десятков часов и останавливался только когда исчерпывался источник углерода. Диаметр каталитической частицы и, следовательно, диаметр внутренней нанотрубки определялся диаметром внешней ОСНТ. Благодаря прецизионному контролю диаметра нанотрубок было осуществлено исследование процесса роста внутренних нанотрубок с индивидуальными хиральностями и определение их скоростей роста и энергий активации роста. Были выявлены два режима кинетики роста внутренних трубок. Они были связаны с различным химическим составом каталитических наночастиц - чистым металлом или карбидом металла. Было установлено, что энергии активации роста нанотрубок зависят от размера каталитической наночастицы. Было показано, что энергии активации роста нанотрубок на карбидизированной наночастице повышаются, тогда как энергии активации роста трубок на металлической частице уменьшаются с увеличением размера частицы.

Одинаковые механизмы роста внутренних нанотрубок на никелевом и кобальтовом катализаторах позволили провести количественное сравнение скоростей и энергий активации роста и выявить особенности, характерные для двух металлов. Темпе-

ратуры формирования внутренних трубок на кобальтовом катализаторе были на $\sim 40^\circ\text{C}$ выше, чем на никелевом катализаторе. При одинаковой температуре скорости роста всех внутренних трубок на карбидизированных и металлических никелевых наночастицах были существенно выше, чем на кобальтовых частицах. Различие в скоростях роста на карбидизированных наночастицах было обусловлено меньшей термической стабильностью карбида никеля, которая проводила к более высокой концентрации более подвижных вакансий. Наблюдаемое различие в скоростях роста нанотрубок на металлических наночастицах было объяснено различиями в коэффициентах диффузии углерода в соответствующих объемных металлах. Энергии активации роста нанотрубок на карбидизированных никелевых и кобальтовых наночастицах не различались. Энергии активации роста нанотрубок на металлических никелевых и кобальтовых наночастицах различались в случае нанотрубок большого диаметра ($d_t = \sim 0,95\text{--}1,10$ нм) из-за их различных объемных структур, и они были одинаковы в случае нанотрубок малого диаметра ($d_t = \sim 0,80\text{--}0,95$ нм), внутри которых наночастицы обоих металлов с очень близкими радиусами претерпевали переход к одинаковой одномерной структуре.

Таким образом, в данной работе впервые проведено вычисление энергий активации роста нанотрубок с индивидуальными хиральностями и установлено влияние размерного эффекта на энергию активации. В данной работе достигнут существенный прогресс в понимании кинетики роста нанотрубок с индивидуальными хиральностями. Кроме того, показана возможность создания системы катализатор/носитель, позволяющей осуществлять синтез нанотрубок в течение десятков часов. В литературе отсутствуют работы, посвященные количественному сравнению скоростей роста и энергий активации роста нанотрубок на никелевом и кобальтовом катализаторах. В данной работе впервые выявлена зависимость скоростей роста и энергий активации роста нанотрубок с индивидуальными хиральностями от типа металлического катализатора.

Выводы

1. Разработаны методики заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок из расплава, раствора и газовой фазы, позволившие впервые внедрить в каналы ОСНТ галогениды $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов $MnHal_2$ ($Hal = Cl, Br$), $FeHal_2$ ($Hal = Br, I$), $CoHal_2$ ($Hal = Br$), $NiHal_2$ ($Hal = Cl, Br$), $ZnHal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$), $CdHal_2$ ($Hal = Br$), $PrCl_3$, $TmCl_3$, халькогениды металлов GaX ($X = Se, Te$), SnX ($X = S, Te$) и Bi_2X_3 ($X = Se, Te$), металлы (Cu) и металлоорганические соединения (никелоцен) и достичь высоких степеней заполнения нанотрубок. Впервые внутри каналов ОСНТ сформированы нанокристаллы с упорядоченной структурой диаметром ~ 1 нм: $FeBr_2$, FeI_2 , $NiBr_2$, ZnI_2 , $PrCl_3$, $TmCl_3$, $GaTe$, Bi_2Te_3 , $SnTe$.

2. Установлены закономерности изменения степени заполнения каналов ОСНТ и степени кристаллизации внедренных галогенидов и халькогенидов металлов в рядах химических соединений по мере увеличения радиуса аниона и катиона. Выявлена тенденция увеличения степени заполнения и степени кристаллизации при переходе от хлорида к бромиду и далее к иодиду $3d$ - и $4d$ -металла, при переходе от хлоридов $3d$ - и $4d$ -металлов к хлоридам $4f$ -металлов, а также в ряду сульфид-селенид-теллурид металла.

3. Разработан двухстадийный способ синтеза двустенных углеродных нанотрубок, заключающийся во внедрении в каналы ОСНТ из газовой фазы никелоцена и кобальтоцена с их последующей химической модификацией путем термической обработки при 400 - $1000^\circ C$. Показано, что предложенный способ по-

зволяет формировать в каналах ОСНТ со средним диаметром 1,7 нм внутренние нанотрубки, имеющие диаметр $\sim 0,7 - 1,4$ нм.

4. Установлено, что при заполнении каналов ОСНТ галогенидами $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов происходит образование химических связей между стенкой нанотрубки и атомами металла вследствие гибридизации π -орбиталей углерода и d -орбиталей металла. В то же время в нанокompозитах на основе ОСНТ, заполненных халькогенидами галлия, висмута и олова, образование химических связей не наблюдается.

5. Выявлена зависимость электронной структуры нанотрубок от химической природы и электронной структуры внедренных в их каналы веществ. Установлено, что заполнение нанотрубок галогенидами $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов и халькогенидами галлия, обладающими работой выхода, превышающей величину работы выхода незаполненных ОСНТ, приводит к акцепторному легированию ОСНТ, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности со стенок нанотрубок на внедренные вещества и понижением уровня Ферми ОСНТ на $\sim 0,3-0,4$ эВ. Для галогенидов $3d$ - и $4d$ -металлов происходит увеличение величины сдвига в ряду иодид-бромид-хлорид металла. Кроме того, наблюдается тенденция уменьшения величины сдвига в ряду $3d$ -металлов Mn-Fe-Co-Ni-Zn, которая наиболее отчетливо проявляется для хлоридов металлов.

Установлено, что заполнение каналов нанотрубок металлами – серебром и медью, обладающими работой выхода, меньшей соответствующей величины незаполненных ОСНТ, а также металлоценами приводит к донорному легированию нанотрубок, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности с внедренных веществ на стенки ОСНТ и повышением уровня Ферми на $\sim 0,3$ эВ в случае металлов и $\sim 0,1$ эВ – в случае металлоценов. В то же время при внедрении в каналы нанотрубок халькогенидов висмута и олова, обладающих работой выхода, сопоставимой с величиной работы выхода незаполненных ОСНТ, не происходит изменения электронной структуры нанотрубок.

6. Выявлена зависимость температуры формирования внутренних трубок от их диаметра и типа металлоцена. Установлено, что температура формирования нанотрубок линейно уменьшается при уменьшении их диаметра. Разница в температурах формирования между нанотрубками с наибольшим ($\sim 1,3$ нм) и наименьшим ($\sim 0,7$ нм) диаметром составляет $\sim 230^\circ\text{C}$ для всех прекурсоров. Температура формирования внутренних трубок в образце ОСНТ, заполненных кобальтоценом, выше на $34 \pm 6^\circ\text{C}$ по сравнению с ОСНТ, заполненными никелоценом. Температура формирования нанотрубок в образце ОСНТ, заполненных ферроценом, выше на $28 \pm 5^\circ\text{C}$ по сравнению с ОСНТ, заполненными кобальтоценом.

7. Установлена зависимость электронной структуры ОСНТ от температуры формирования внутренних нанотрубок в их каналах. Показано, что при отжиге никелоцен-содержащих нанотрубок при температурах $250\text{--}600^\circ\text{C}$ наблюдается донорное легирование ОСНТ, сопровождающееся повышением уровня Ферми нанотрубок на $\sim 0,07\text{--}0,18$ эВ, а при термической обработке при $800\text{--}1200^\circ\text{C}$ – акцепторное легирование, сопровождающееся понижением уровня Ферми ОСНТ на $\sim 0,12\text{--}0,18$ эВ.

Разработан метод количественного анализа уровня легирования заполненных ОСНТ и ДСНТ. Он позволил рассчитать общее число переданных электронов на атом углерода внешней нанотрубки, плотность переноса зарядовой плотности внешней нанотрубки на единицу длины ОСНТ и число переданных электронов на атом никеля наполнителя нанотрубок. Уровень легирования ОСНТ варьируется в широком диапазоне от -0.0012 до $+0.0012$ e^-/C .

8. Разработан метод *in situ* мониторинга кинетики роста внутренних трубок с индивидуальными хиральностями в заполненных ОСНТ. Комбинирование отжига *in situ* и спектроскопии комбинационного рассеяния при двух длинах волн лазера (568 и 633 нм) позволило провести анализ кинетики роста девяти внутренних нанотрубок с индивидуальными хиральностями (8,8), (12,3), (13,1), (9,6), (10,4), (11,2), (11,1), (9,3) и (9,2) с диаметром

от 0,8 до 1,1 нм с временным разрешением, составляющим несколько минут.

9. Разработана модель, описывающая механизм роста внутренних трубок в никелоцен- и кобальтоцен-содержащих ОСНТ. Она включает две последовательные стадии роста нанотрубок на карбидизированных и металлических каталитических наночастицах, сформированных в результате разложения металлоцена в канале внешних ОСНТ. Установлено, что рост внутренних трубок на никелевом и кобальтовом катализаторах протекает по одинаковому механизму. Обе стадии роста нанотрубок характеризуются соответствующими скоростями роста и энергиями активации роста нанотрубок. На обеих стадиях объемная твердотельная диффузия углерода через каталитическую частицу является процессом, ограничивающим скорость роста нанотрубок. Из-за исключения процесса зауглероживания каталитических частиц процесс роста внутренних трубок продолжается в течение десятков часов и прекращается только когда исчерпывается источник углерода.

10. Выявлена зависимость скоростей роста внутренних трубок от температуры синтеза, их диаметра и типа катализатора. Скорости роста на обеих стадиях процесса роста экспоненциально увеличиваются с повышением температуры синтеза, в соответствии с уравнением Аррениуса. Скорости роста увеличиваются обратно пропорционально с уменьшением диаметра нанотрубок. Не наблюдается зависимости скоростей роста от хирального угла нанотрубок. Скорости роста всех внутренних трубок на никелевом катализаторе существенно выше, чем на кобальтовом катализаторе. Для нанотрубки с хиральностью (12,3) соотношение скоростей роста на карбидизированных и металлических никелевых и кобальтовых каталитических наночастицах составляет, соответственно, 7,1 и 1,5.

11. Выявлена зависимость энергии активации роста внутренних трубок от их диаметра и типа катализатора. Энергии активации роста нанотрубок на карбидизированных никелевых и кобальтовых наночастицах составляют, соответственно, 1,85-

2,57 эВ и 1,80-2,71 эВ. Они монотонно уменьшаются при уменьшении диаметра нанотрубок, независимо от типа катализатора. Энергии активации роста нанотрубок на металлических никелевых и кобальтовых наночастицах составляют, соответственно, 1,49-1,91 эВ и 0,77-1,79 эВ. Они увеличиваются при уменьшении диаметра нанотрубок. Энергии активации роста нанотрубок с наибольшими диаметрами ($d_t = \sim 0,95-1,10$ нм) на никелевом катализаторе существенно выше, чем на кобальтовом катализаторе, тогда как энергии активации роста трубок с наименьшими диаметрами ($d_t = \sim 0,80-0,95$ нм) одинаковы для обоих катализаторов. В случае обоих металлов не наблюдается зависимости энергии активации от хирального угла нанотрубок.

Список литературы

1. Bethune D.S., Klang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. // *Nature*. 1993. V.363. N.6430. P.605-607.
2. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. // *Nature*. 1993. V.363. N.6430. P.603-605.
3. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press. 1998, 251 p.
4. Ajayan P.M., Zhou O.Z. Applications of carbon nanotubes. // *Topics Appl. Phys.* 2001. V.80. P.391-425.
5. Endo M., Strano M.S., Ajayan P.M. Potential applications of carbon nanotubes. // *Topics Appl. Phys.* 2008. V.111. P.13-61.
6. Chen G.H., Davis R.C., Kimura H., Sakurai S., Yumura M., Futaba D.N., Hata K. The relationship between the growth rate and the lifetime in carbon nanotube synthesis. // *Nanoscale*. 2015. V.7. N.19. P.8873-8878.
7. Einarsson E., Murakami Y., Kadowaki M., Maruyama S. Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from *in situ* measurements. // *Carbon*. 2008. V.46. N.6. P.923-930.
8. Liu B.L., Liu J., Tu X.M., Zhang J.L., Zheng M., Zhou C.W. Chirality-Dependent Vapor-Phase Epitaxial Growth and Termination of Single-Wall Carbon Nanotubes. // *Nano Lett.* 2013. V.13. N.9. P.4416-4421.
9. Picher M., Anglaret E., Arenal R., Jourdain V. Self-Deactivation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth Studied by *in situ* Raman Measurements. // *Nano Lett.* 2009. V.9. N.2. P.542-547.
10. Rao R., Liptak D., Cherukuri T., Yakobson B.I., Maruyama B. *In situ* evidence for chirality-dependent growth rates of individual carbon nanotubes. // *Nat. Mater.* 2012. V.11. N.3. P.213-216.

11. Vinten P., Lefebvre J., Finnie P. Kinetic critical temperature and optimized chemical vapor deposition growth of carbon nanotubes. // *Chem.Phys.Lett.* 2009. V.469. N.4-6. P.293-297.
12. Yasuda S., Futaba D.N., Yamada T., Yumura M., Hata K. Gas Dwell Time Control for Rapid and Long Lifetime Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Forests. // *Nano Lett.* 2011. V.11. N.9. P.3617-3623.
13. Shiozawa H., Pichler T., Gruneis A., Pfeiffer R., Kuzmany H., Liu Z., Suenaga K., Kataura H. A catalytic reaction inside a single-walled carbon nanotube. // *Adv.Mater.* 2008. V.20. N.8. P.1443-1449.
14. Shiozawa H., Pichler T., Kramberger C., Rummeli M., Batchelor D., Liu Z., Suenaga K., Kataura H., Silva S.R.P. Screening the Missing Electron: Nanochemistry in Action. // *Phys.Rev.Lett.* 2009. V.102. N.4. P. 046804.
15. Shiozawa H., Pichler T., Kramberger C., Gruneis A., Knupfer M., Buchner B., Zolyomi V., Koltai J., Kurti J., Batchelor D., Kataura H. Fine tuning the charge transfer in carbon nanotubes via the interconversion of encapsulated molecules. // *Phys.Rev.B.* 2008. V.77. N.15. P. 153402.
16. Kharlamova M.V. Electronic properties of pristine and modified single-walled carbon nanotubes. // *Physics-Uspekhi.* 2013. V.56. N.11. P.1047-1073.
17. Kharlamova M.V. Advances in tailoring the electronic properties of single-walled carbon nanotubes. // *Prog.Mater.Sci.* 2016. V.77. P.125-211.
18. Харламова М.В. Одностенные углеродные нанотрубки: атомная и электронная структуры, синтез, заполнение каналов как метод направленной модификации электронных свойств. Тула: Издательство ТулГУ. 2013, 217 с.
19. Chamberlain T.W., Zoberbier T., Biskupek J., Botos A., Kaiser U., Khlobystov A.N. Formation of uncapped nanometre-sized metal particles by decomposition of metal carbonyls in carbon nanotubes. // *Chem.Sci.* 2012. V.3. N.6. P.1919-1924.
20. Corio P., Santos A.P., Santos P.S., Temperini M.L.A., Brar

- V.W., Pimenta M.A., Dresselhaus M.S. Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds. // *Chem.Phys.Lett.* 2004. V.383. N.5-6. P.475-480.
21. Costa P.M.F.J., Sloan J., Rutherford T., Green M.L.H. Encapsulation of Re_xO_y clusters within single-walled carbon nanotubes and their in tubulo reduction and sintering to Re metal. // *Chem.Mater.* 2005. V.17. N.26. P.6579-6582.
22. Govindaraj A., Satishkumar B.C., Nath M., Rao C.N.R. Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles. // *Chem.Mater.* 2000. V.12. N.1. P.202-205.
23. Kitaura R., Nakanishi R., Saito T., Yoshikawa H., Awaga K., Shinohara H. High-Yield Synthesis of Ultrathin Metal Nanowires in Carbon Nanotubes. // *Angew.Chem.Int.Edit.* 2009. V.48. N.44. P.8298-8302.
24. Sloan J., Hammer J., Zwiefka-Sibley M., Green M.L.H. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs). // *Chem.Comm.* 1998. N.3. P.347-348.
25. Zoberbier T., Chamberlain T.W., Biskupek J., Kuganathan N., Eyhusen S., Bichoutskaia E., Kaiser U., Khlobystov A.N. Interactions and Reactions of Transition Metal Clusters with the Interior of Single-Walled Carbon Nanotubes Imaged at the Atomic Scale. // *J.Am.Chem.Soc.* 2012. V.134. N.6. P.3073-3079.
26. Friedrichs S., Falke U., Green M.L.H. Phase separation of LaI_3 inside single-walled carbon nanotubes. // *Chemphyschem.* 2005. V.6. N.2. P.300-305.
27. Kirkland A.I., Meyer M.R., Sloan J., Hutchison J.L. Structure determination of atomically controlled crystal architectures grown within single wall carbon nanotubes. // *Microsc.Microanal.* 2005. V.11. N.5. P.401-409.
28. Philp E., Sloan J., Kirkland A.I., Meyer R.R., Friedrichs S., Hutchison J.L., Green M.L.H. An encapsulated helical one-dimensional cobalt iodide nanostructure. // *Nat. Mater.* 2003. V.2. N.12. P.788-791.

29. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes. // *Chem.Commun.* 2002. N.13. P.1319-1332.
30. Sloan J., Friedrichs S., Meyer R.R., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. Structural changes induced in nanocrystals of binary compounds confined within single walled carbon nanotubes: a brief review. // *Inorg.Chim.Acta.* 2002. V.330. P.1-12.
31. Sloan J., Grosvenor S.J., Friedrichs S., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. A one-dimensional BaI_2 chain with five- and six-coordination, formed within a single-walled carbon nanotube. // *Angew.Chem.Int.Edit.* 2002. V.41. N.7. P.1156-1159.
32. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. Aspects of crystal growth within carbon nanotubes. // *C.R.Phys.* 2003. V.4. N.9. P.1063-1074.
33. Xu C.G., Sloan J., Brown G., Bailey S., Williams V.C., Friedrichs S., Coleman K.S., Flahaut E., Hutchison J.L., Dunin-Borkowski R.E., Green M.L.H. 1D lanthanide halide crystals inserted into single-walled carbon nanotubes. // *Chem.Commun.* 2000. N.24. P.2427-2428.
34. Carter R., Sloan J., Kirkland A.I., Meyer R.R., Lindan P.J.D., Lin G., Green M.L.H., Vlandas A., Hutchison J.L., Harding J. Correlation of structural and electronic properties in a new low-dimensional form of mercury telluride. // *Phys.Rev.Lett.* 2006. V.96. N.21. P. 215501.
35. Wang Z.Y., Li H., Liu Z., Shi Z.J., Lu J., Suenaga K., Joung S.K., Okazaki T., Gu Z.N., Zhou J., Gao Z.X., Li G.P., Sanvito S., Wang E.G., Iijima S. Mixed Low-Dimensional Nanomaterial: 2D Ultranarrow MoS_2 Inorganic Nanoribbons Encapsulated in Quasi-1D Carbon Nanotubes. // *J.Am.Chem.Soc.* 2010. V.132. N.39. P.13840-13847.
36. Khlobystov A.N., Britz D.A., Briggs G.A.D. Molecules in carbon nanotubes. // *Acc.Chem.Res.* 2005. V.38. N.12. P.901-

- 909.
37. Khlobystov A.N. Carbon Nanotubes: From Nano Test Tube to Nano-Reactor. // *ACS Nano*. 2011. V.5. N.12. P.9306-9312.
 38. Shiozawa H., Kramberger C., Pfeiffer R., Kuzmany H., Pichler T., Liu Z., Suenaga K., Kataura H., Silva S.R.P. Catalyst and Chirality Dependent Growth of Carbon Nanotubes Determined Through Nano-Test Tube Chemistry. // *Adv.Mater.* 2010. V.22. N.33. P.3685-3689.
 39. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. Encapsulated C-60 in carbon nanotubes. // *Nature*. 1998. V.396. N.6709. P.323-324.
 40. Takenobu T., Takano T., Shiraishi M., Murakami Y., Ata M., Kataura H., Achiba Y., Iwasa Y. Stable and controlled amphoteric doping by encapsulation of organic molecules inside carbon nanotubes. // *Nat. Mater.* 2003. V.2. N.10. P.683-688.
 41. Fan X., Dickey E.C., Eklund P.C., Williams K.A., Grigorian L., Buczko R., Pantelides S.T., Pennycook S.J. Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes. // *Phys.Rev.Lett.* 2000. V.84. N.20. P.4621-4624.
 42. Hulman M., Kuzmany H., Costa P.M.F.J., Friedrichs S., Green M.L.H. Light-induced instability of PbO-filled single-wall carbon nanotubes. // *Appl.Phys.Lett.* 2004. V.85. N.11. P.2068-2070.
 43. Thamavaranukup N., Hoppe H.A., Ruiz-Gonzalez L., Costa P.M.F.J., Sloan J., Kirkland A., Green M.L.H. Single-walled carbon nanotubes filled with M OH (M = K, Cs) and then washed and refilled with clusters and molecules. // *Chem.Comm.* 2004. N.15. P.1686-1687.
 44. Eliseev A., Yashina L., Kharlamova M., Kiselev N. One-dimensional crystals inside single-walled carbon nanotubes: growth, structure and electronic properties. // *Electronic Properties of carbon nanotubes*. Ed. Marulanda J.M. InTech Croatia. 2011. P.127-156.
 45. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Kumskov A.S., Kiselev N.A. Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic

- compounds. // *Russ.Chem.Rev.* 2009. V.78. N.9. P.833-854.
46. Monthieux M. Filling single-wall carbon nanotubes. // *Carbon.* 2002. V.40. N.10. P.1809-1823.
47. Monthieux M., Flahaut E., Cleuziou J.P. Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives. // *J.Mater.Res.* 2006. V.21. N.11. P.2774-2793.
48. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevskii A.V., Ryabtnko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I. Perspectives of single-wall carbon nanotube production in the arc discharge process. // *Eurasian Chem.Tech.J.* 2003. V.5. P.7-18.
49. Krestinin A.V., Kislov M.B., Ryabenko A.G. Formation of nanofibers and nanotubes production. // *NATO Science series, II. Mathematics, Physics and Chemistry.* Eds. Gucery S., Gogotsi Y.G., Kuznetsov V. Kluwer Academic Publishers. 2004. P.107-114.
50. Kharlamova M., V, Brzhezinskaya M., Vinogradov A., Suzdalev I., Maksimov Y., V, Imshennik V., Novichikhin S., V, Krestinin A., V, Yashina L., V, Lukashin A., V, Tretyakov Y., Eliseev A. The forming and properties of one-dimensional FeHal₂ (Hal=Cl, Br, I) nanocrystals in channels of single-walled carbon nanotubes. // *Russ.Nanotechnol.* 2009. V.4. N.9-10. P.77-8787.
51. Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Yashina L.V., Petukhov D.I., Liu C.P., Wang C.Y., Semenenko D.A., Belogorokhov A.I. Study of the electronic structure of single-walled carbon nanotubes filled with cobalt bromide. // *JETP Lett.* 2010. V.91. N.4. P.196-200.
52. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Eliseev A.A., Volykhov A.A., Neudachina V.S., Brzhezinskaya M.M., Zyubina T.S., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D. Single-walled carbon nanotubes filled with nickel halogenides: Atomic structure and doping effect. // *Phys. Status Sol. B.* 2012. V.249. N.12. P.2328-2332.
53. Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Yashina L.V., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D. Synthesis of nanocomposites on basis of single-walled carbon nanotubes intercalated by manganese halogenides. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 345. P. 012034.

54. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Volykhov A.A., Niu J.J., Neudachina V.S., Brzhezinskaya M.M., Zyubina T.S., Belogorokhov A.I., Eliseev A.A. Acceptor doping of single-walled carbon nanotubes by encapsulation of zinc halogenides. // *Eur.Phys.J.B.* 2012. V.85. N.1. P.34.
55. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Lukashin A.V. Comparison of modification of electronic properties of single-walled carbon nanotubes filled with metal halogenide, chalcogenide, and pure metal. // *Appl.Phys.A.* 2013. V.112. N.2. P.297-304.
56. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Lukashin A.V. Charge transfer in single-walled carbon nanotubes filled with cadmium halogenides. // *J.Mater.Sci.* 2013. V.48. N.24. P.8412-8419.
57. Kharlamova M.V. Novel approach to tailoring the electronic properties of single-walled carbon nanotubes by the encapsulation of high-melting gallium selenide using a single-step process. // *JETP Lett.* 2013. V.98. N.5. P.272-277.
58. Kharlamova M.V. Comparison of influence of incorporated 3d-, 4d- and 4f-metal chlorides on electronic properties of single-walled carbon nanotubes. // *Appl.Phys.A.* 2013. V.111. N.3. P.725-731.
59. Kharlamova M.V. Comparative analysis of electronic properties of tin, gallium, and bismuth chalcogenide-filled single-walled carbon nanotubes. // *J.Mater.Sci.* 2014. V.49. N.24. P.8402-8411.
60. Kharlamova M.V. Rare-earth metal halogenide encapsulation-induced modifications in Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. // *Appl.Phys.A.* 2015. V.118. N.1. P.27-35.
61. Kharlamova M.V., Volykhov A.A., Yashina L.V., Egorov A.V., Lukashin A.V. Experimental and theoretical studies on the electronic properties of praseodymium chloride-filled single-walled carbon nanotubes. // *J.Mater.Sci.* 2015. V.50. N.16. P.5419-5430.
62. Kharlamova M.V. Raman Spectroscopy Study of the Doping Effect of the Encapsulated Iron, Cobalt, and Nickel Bromides on Single-Walled Carbon Nanotubes. // *J.Spectr.* 2015. V. 2015. P.

- 653848.
63. Kharlamova M.V., Kramberger C., Pichler T. Semiconducting response in single-walled carbon nanotubes filled with cadmium chloride. // *Phys. Status Sol. B*. 2016. V.253. N.12. P.2433-2439.
 64. Kharlamova M.V. Electronic properties of single-walled carbon nanotubes filled with manganese halogenides. // *Appl.Phys.A*. 2016. V.122. N.9. P. 791.
 65. Kharlamova M.V., Kramberger C., Mittelberger A. Raman spectroscopy study of the doping effect of the encapsulated terbium halogenides on single-walled carbon nanotubes. // *Appl.Phys.A*. 2017. V.123. N.4. P. 239.
 66. Yashina L.V., Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Volykhov A.A., Egorov A.V., Savilov S.V., Lukashin A.V., Puttner R., Belogorokhov A.I. Growth and Characterization of One-Dimensional SnTe Crystals within the Single-Walled Carbon Nanotube Channels. // *J.Phys.Chem.C*. 2011. V.115. N.9. P.3578-3586.
 67. Елецкий А.В. Эндоэдральные структуры. // *УФН*. 2000. V.170. N.2. P.113-142.
 68. Kharlamova M.V., Niu J.J. Comparison of metallic silver and copper doping effects on single-walled carbon nanotubes. // *Appl.Phys.A*. 2012. V.109. N.1. P.25-29.
 69. Kharlamova M.V., Niu J.J. Donor doping of single-walled carbon nanotubes by filling of channels with silver. // *JETP*. 2012. V.115. N.3. P.485-491.
 70. Kharlamova M.V., Niu J.J. New method of the directional modification of the electronic structure of single-walled carbon nanotubes by filling channels with metallic copper from a liquid phase. // *JETP Lett*. 2012. V.95. N.6. P.314-319.
 71. Saito T., Ohshima S., Okazaki T., Ohmori S., Yumura M., Iijima S. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis. // *J.Nanosci.Nanotech*. 2008. V.8. N.11. P.6153-6157.
 72. Kharlamova M.V., Sauer M., Saito T., Sato Y., Suenaga K., Pichler T., Shiozawa H. Doping of single-walled carbon

- nanotubes controlled via chemical transformation of encapsulated nickelocene. // *Nanoscale*. 2015. V.7. N.4. P.1383-1391.
73. Kharlamova M.V., Sauer M., Egorov A., Kramberger C., Saito T., Pichler T., Shiozawa H. Temperature-dependent inner tube growth and electronic structure of nickelocene-filled single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Status Sol B*. 2015. V.252. N.11. P.2485-2490.
74. Kharlamova M.V., Kramberger C., Saito T., Shiozawa H., Pichler T. Growth dynamics of inner tubes inside cobaltocene-filled single-walled carbon nanotubes. // *Appl.Phys.A*. 2016. V.122. N.8. P. 749.
75. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. // *J.Am.Chem.Soc*. 1938. V.60. P.309-319.
76. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances .1. Computations from Nitrogen Isotherms. // *J.Am.Chem.Soc*. 1951. V.73. N.1. P.373-380.
77. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M., Chernysheva M.V., Kharlamova M.V., Verbitsky N.I., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyuhin R.M., Hutchison J.L., Freitag B., Vinogradov A.S. Structure and electronic properties of AgX (X = Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes. // *Carbon*. 2010. V.48. N.10. P.2708-2721.
78. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I., Brzhezinskaya M.M., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Freitag B., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Zubavichus Y.V., Kleimenov E., Nachtegaal M. Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X = Cl, Br, I) nanostructures. // *Carbon*. 2012. V.50. N.11. P.4021-4039.
79. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. Изд-во МГУ, ИКЦ "Академкнига" (Классический университетский

- учебник). 2007, 670 с.
80. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezu I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. // *Synthet.Met.* 1999. V.103. N.1-3. P.2555-2558.
 81. Alvarez L., Righi A., Guillard T., Rols S., Anglaret E., Laplaze D., Sauvajol J.L. Resonant Raman study of the structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes. // *Chem.Phys.Lett.* 2000. V.316. N.3-4. P.186-190.
 82. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. // *Phys.Rep.* 2005. V.409. N.2. P.47-99.
 83. Jorio A., Souza A.G., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Swan A.K., Unlu M.S., Goldberg B.B., Pimenta M.A., Hafner J.H., Lieber C.M., Saito R. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B.* 2002. V.65. N.15. P. 155412.
 84. Piscanec S., Lazzeri M., Robertson J., Ferrari A.C., Mauri F. Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. // *Phys.Rev.B.* 2007. V.75. N.3. P. 035427.
 85. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique. // *Physica E.* 2007. V.37. N.1-2. P.62-65.
 86. Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Verbitskiy N.I., Ryabenko A.G., Zaytsev D.D., Eliseev A.A., Kiselev N.A. The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5-2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalyzed chemical vapor deposition. // *Carbon.* 2012. V.50. N.12. P.4696-4704.
 87. Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. The electronic properties of SWNTs intercalated by electron acceptors. // *Physica E.* 2008. V.40. N.7. P.2283-2288.

88. Zakalyukin R.M., Mavrin B.N., Dem'yanets L.N., Kiselev N.A. Synthesis and characterization of single-walled carbon nanotubes filled with the superionic material SnF_2 . // *Carbon*. 2008. V.46. N.12. P.1574-1578.
89. Kramberger C., Rauf H., Shiozawa H., Knupfer M., Buchner B., Pichler T., Batchelor D., Kataura H. Unraveling van Hove singularities in x-ray absorption response of single-wall carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B*. 2007. V.75. N.23. P. 235437.
90. Ayala P., Kitaura R., Nakanishi R., Shiozawa H., Ogawa D., Hoffmann P., Shinohara H., Pichler T. Templating rare-earth hybridization via ultrahigh vacuum annealing of ErCl_3 nanowires inside carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B*. 2011. V.83. N.8. P. 085407.
91. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Verbitskii N.I., Kiseleva E.A., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Zakalyukin R.M., Vasiliev A.L., Krestinin A.V., Hutchison J.L., Freitag B. Chemical Reactions within Single-Walled Carbon Nanotube Channels. // *Chem.Mater*. 2009. V.21. N.21. P.5001-5003.
92. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomen K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Ed. Chastain J. Perkin-Elmer Corporation. 1992.
93. Bandow S., Asaka S., Saito Y., Rao A.M., Grigorian L., Richter E., Eklund P.C. Effect of the growth temperature on the diameter distribution and chirality of single-wall carbon nanotubes. // *Phys.Rev.Lett*. 1998. V.80. N.17. P.3779-3782.
94. Jorio A., Pimenta M.A., Souza A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. // *New J.Phys*. 2003. V.5. P.139.
95. Kuzmany H., Plank W., Hulman M., Kramberger C., Gruneis A., Pichler T., Peterlik H., Kataura H., Achiba Y. Determination of SWCNT diameters from the Raman response of the radial breathing mode. // *Eur.Phys.J.B*. 2001. V.22. N.3. P.307-320.
96. Pfeiffer R., Simon F., Kuzmany H., Popov V.N. Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes. //

- Phys.Rev.B. 2005. V.72. N.16. P. 161404.
97. Liu X.J., Kuzmany H., Saito T., Pichler T. Temperature dependence of inner tube growth from ferrocene-filled single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Status Sol. B.* 2011. V.248. N.11. P.2492-2495.
 98. Plank W., Kuzmany H., Pfeiffer R., Saito T., Iijima S. Raman scattering from ferrocene encapsulated in narrow diameter carbon nanotubes. // *Phys. Status Sol. B.* 2009. V.246. N.11-12. P.2724-2727.
 99. Shiozawa H., Pichler T., Pfeiffer R., Kuzmany H., Kataura H. Ferrocene encapsulated in single-wall carbon nanotubes: a precursor to secondary tubes. // *Phys. Status Sol. B.* 2007. V.244. N.11. P.4102-4105.
 100. Shiozawa H., Giusca C.E., Silva S.R.P., Kataura H., Pichler T. Capillary filling of single-walled carbon nanotubes with ferrocene in an organic solvent. // *Phys. Status Sol. B.* 2008. V.245. N.10. P.1983-1985.
 101. Shiozawa H., Silva S.R.P., Liu Z., Suenaga K., Kataura H., Kramberger C., Pfeiffer R., Kuzmany H., Pichler T. Low-temperature growth of single-wall carbon nanotubes inside nano test tubes. // *Phys. Status Sol. B.* 2010. V.247. N.11-12. P.2730-2733.
 102. Araujo P.T., Maciel I.O., Pesce P.B.C., Pimenta M.A., Doorn S.K., Qian H., Hartschuh A., Steiner M., Grigorian L., Hata K., Jorio A. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B.* 2008. V.77. N.24. P. 241403.
 103. Brown S.D.M., Corio P., Marucci A., Dresselhaus M.S., Pimenta M.A., Kneipp K. Anti-Stokes Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B.* 2000. V.61. N.8. P.R5137-R5140.
 104. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A., Souza A.G., Saito R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. // *Carbon.* 2002. V.40. N.12. P.2043-2061.

105. Fouquet M., Telg H., Maultzsch J., Wu Y., Chandra B., Hone J., Heinz T.F., Thomsen C. Longitudinal Optical Phonons in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes. // *Phys.Rev.Lett.* 2009. V.102. N.7. P. 075501.
106. Popov V.N., Henrard L. Comparative study of the optical properties of single-walled carbon nanotubes within orthogonal and nonorthogonal tight-binding models. // *Phys.Rev.B.* 2004. V.70. N.11. P. 115407.
107. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. // *Carbon.* 2013. V.58. P.2-39.
108. Somorjai G.A. Introduction to surface chemistry and catalysis. New York: Wiley. 1994.
109. Baker R.T.K. Catalytic Growth of Carbon Filaments. // *Carbon.* 1989. V.27. N.3. P.315-323.
110. Bower C., Zhou O., Zhu W., Werder D.J., Jin S.H. Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition. // *Appl.Phys.Lett.* 2000. V.77. N.17. P.2767-2769.
111. Cervantes-Sodi F., McNicholas T.P., Simmons J.G., Liu J., Csanyi G., Ferrari A.C., Curtarolo S. Viscous State Effect on the Activity of Fe Nanocatalysts. // *ACS Nano.* 2010. V.4. N.11. P.6950-6956.
112. Chiang W.H., Sankaran R.M. Relating carbon nanotube growth parameters to the size and composition of nanocatalysts. // *Diam.Relat.Mater.* 2009. V.18. N.5-8. P.946-952.
113. Choi Y.C., Shin Y.M., Lee Y.H., Lee B.S., Park G.S., Choi W.B., Lee N.S., Kim J.M. Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. // *Appl.Phys.Lett.* 2000. V.76. N.17. P.2367-2369.
114. Patole S.P., Kim H., Choi J., Kim Y., Baik S., Yoo J.B. Kinetics of catalyst size dependent carbon nanotube growth by growth interruption studies. // *Appl.Phys.Lett.* 2010. V.96. N.9. P. 094101.

115. Kim N.S., Lee Y.T., Park J.H., Ryu H., Lee H.J., Choi S.Y., Choo J.B. Dependence of the vertically aligned growth of carbon nanotubes on the catalysts. // *J.Phys.Chem.B.* 2002. V.106. N.36. P.9286-9290.
116. Woodbridge C.M., Pugmire D.L., Johnson R.C., Boag N.M., Langell M.A. HREELS and XPS studies of ferrocene on Ag(100). // *J.Phys.Chem.B.* 2000. V.104. N.14. P.3085-3093.
117. Shabanova I.N., Trapeznikov V.A. Study of Electronic-Structure of Fe_3C , Fe_3Al and Fe_3Si by X-Ray Photoelectron-Spectroscopy. // *J.Electr.Spectr.Rel.Phenom.* 1975. V.6. N.4. P.297-307.
118. Dwyer D.J., Hardenbergh J.H. Catalytic Reduction of Carbon-Monoxide Over Potassium Modified Iron Surfaces. // *Appl.Surf.Sci.* 1984. V.19. N.1-4. P.14-27.
119. Ruhl E., Hitchcock A.P. Carbon K-Shell Excitation of Metallocenes. // *J.Am.Chem.Soc.* 1989. V.111. N.14. P.5069-5075.
120. Mills P., Sullivan J.L. A Study of the Core Level Electrons in Iron and Its 3 Oxides by Means of X-Ray Photoelectron-Spectroscopy. // *J.Phys.D.* 1983. V.16. N.5. P.723-732.
121. Otero E., Wilks R.G., Regier T., Blyth R.I.R., Moewes A., Urquhart S.G. Substituent effects in the iron 2p and carbon 1s edge near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy of ferrocene compounds. // *J,Phys.Chem.A.* 2008. V.112. N.4. P.624-634.
122. Kharlamova M.V., Sauer M., Saito T., Krause S., Liu X., Yanagi K., Pichler T., Shiozawa H. Inner tube growth properties and electronic structure of ferrocene-filled large diameter single-walled carbon nanotubes. // *Phys. Status Sol. B.* 2013. V.250. N.12. P.2575-2580.
123. Sauer M., Shiozawa H., Ayala P., Ruiz-Soria G., Kataura H., Yanagi K., Krause S., Pichler T. In situ filling of metallic single-walled carbon nanotubes with ferrocene molecules. // *Phys. Status Sol. B.* 2012. V.249. N.12. P.2408-2411.
124. Barreiro A., Hampel S., Rummeli M.H., Kramberger C.,

- Gruneis A., Biedermann K., Leonhardt A., Gemming T., Buchner B., Bachtold A., Pichler T. Thermal decomposition of ferrocene as a method for production of single-walled carbon nanotubes without additional carbon sources. // *J.Phys.Chem.B*. 2006. V.110. N.42. P.20973-20977.
125. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Ohtsuka Y., Sen R., Suzuki S., Achiba Y. Diameter control of single-walled carbon nanotubes. // *Carbon*. 2000. V.38. N.11-12. P.1691-1697.
126. Li Y.M., Peng S., Mann D., Cao J., Tu R., Cho K.J., Dai H.J. On the origin of preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes. // *J.Phys.Chem.B*. 2005. V.109. N.15. P.6968-6971.
127. Miyauchi Y.H., Chiashi S.H., Murakami Y., Hayashida Y., Maruyama S. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol. // *Chem.Phys.Lett*. 2004. V.387. N.1-3. P.198-203.
128. Rummeli M.H., Kramberger C., Löffler M., Jost O., Bystrzejewski M., Gruneis A., Gemming T., Pompe W., Buchner B., Pichler T. Catalyst volume to surface area constraints for nucleating carbon nanotubes. // *J.Phys.Chem.B*. 2007. V.111. N.28. P.8234-8241.
129. Pugmire D.L., Woodbridge C.M., Langell M.A. Orientation of nickelocene on Ag(100). // *Surf.Sci*. 1998. V.411. N.1-2. P.L844-L848.
130. Турова Н.Я. Неорганическая химия в таблицах. Изд-во ВХК РАН. 1997.
131. Leng Y.G., Shao H.Y., Wang Y.T., Suzuki M., Li X.G. A new method to synthesize nickel carbide (Ni_3C) nanoparticles in solution. // *J.Nanosci.Nanotech*. 2006. V.6. N.1. P.221-226.
132. Ayala P., Miyata Y., De Blauwe K., Shiozawa H., Feng Y., Yanagi K., Kramberger C., Silva S.R.P., Follath R., Kataura H., Pichler T. Disentanglement of the electronic properties of metallicity-selected single-walled carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B*. 2009. V.80. N.20. P. 205427.
133. Larciprete R., Petaccia L., Lizzit S., Goldoni A. Transition from

- one-dimensional to three-dimensional behavior induced by lithium doping in single wall carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B*. 2005. V.71. N.11. P. 115435.
134. Rauf H., Pichler T., Knupfer M., Fink J., Kataura H. Transition from a Tomonaga-Luttinger liquid to a Fermi liquid in potassium-intercalated bundles of single-wall carbon nanotubes. // *Phys.Rev.Lett*. 2004. V.93. N.9. P. 096805.
135. Zolyomi V., Rusznyak A., Kurti J., Gali A., Simon F., Kuzmany H., Szabados A., Surjan P.R. Semiconductor-to-metal transition of double walled carbon nanotubes induced by inter-shell interaction. // *Phys. Status Sol. B*. 2006. V.243. N.13. P.3476-3479.
136. Cauletti C., Green J.C., Kelly M.R., Powell P., Vantilborg J., Robbins J., Smart J. Photoelectron-Spectra of Metallocenes. // *J.Electr.Spectr.Rel.Phenom*. 1980. V.19. N.4. P.327-353.
137. Rabalais J.W., Karlsson L., Siegbahn K., Werme L.O., Bergmark T., Hussain M. Electron Spectroscopy of Open-Shell Systems - Spectra of $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, and $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. // *J.Chem.Phys*. 1972. V.57. N.3. P.1185-1192.
138. Kim K.K., Bae J.J., Park H.K., Kim S.M., Geng H.Z., Park K.A., Shin H.J., Yoon S.M., Benayad A., Choi J.Y., Lee Y.H. Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl_3 doping. // *J.Am.Chem.Soc*. 2008. V.130. N.38. P.12757-12761.
139. Kim K.K., Yoon S.M., Park H.K., Shin H.J., Kim S.M., Bae J.J., Cui Y., Kim J.M., Choi J.Y., Lee Y.H. Doping strategy of carbon nanotubes with redox chemistry. // *New J. Chem*. 2010. V.34. N.10. P.2183-2188.
140. Li J.B., Huang Y.X., Chen P., Chan-Park M.B. In Situ Charge-Transfer-Induced Transition from Metallic to Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. // *Chem.Mater*. 2013. V.25. N.22. P.4464-4470.
141. O'Connell M.J., Eibergen E.E., Doorn S.K. Chiral selectivity in the charge-transfer bleaching of single-walled carbon-nanotube spectra. // *Nat. Mater*. 2005. V.4. N.5. P.412-418.

142. Takenobu T., Kanbara T., Akima N., Takahashi T., Shiraishi M., Tsukagoshi K., Kataura H., Aoyagi Y., Iwasa Y. Control of carrier density by a solution method in carbon-nanotube devices. // *Adv.Mater.* 2005. V.17. N.20. P.2430-2434.
143. Okazaki K., Nakato Y., Murakoshi K. Absolute potential of the Fermi level of isolated single-walled carbon nanotubes. // *Phys.Rev.B.* 2003. V.68. N.3. P.035434.
144. Tanaka Y., Hirana Y., Niidome Y., Kato K., Saito S., Nakashima N. Experimentally Determined Redox Potentials of Individual (n,m) Single-Walled Carbon Nanotubes. // *Angew.Chem.Int.Edit.* 2009. V.48. N.41. P.7655-7659.
145. Plank W., Pfeiffer R., Schaman C., Kuzmany H., Calvaresi M., Zerbetto F., Meyer J. Electronic Structure of Carbon Nanotubes with Ultrahigh Curvature. // *ACS Nano.* 2010. V.4. N.8. P.4515-4522.
146. Dubay O., Kresse G. Density functional calculations for C 60 peapods. // *Phys.Rev.B.* 2004. V.70. N.16. P.165424-1.
147. Hedberg A.K., Hedberg L., Hedberg K. Molecular-Structure of Di-Pi-Cyclopentadienylcobalt, (C₅H₅)₂Co, by Gaseous Electron-Diffraction. // *J.Chem.Phys.* 1975. V.63. N.3. P.1262-1266.
148. Hedberg L., Hedberg K. Molecular Structure of Dicyclopentadienylnickel (C₅H₅)₂Ni. // *J.Chem.Phys.* 1970. V.53. N.3. P.1228.
149. Pfab W., Fischer E.O. Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des Zweiwertigen Eisens, Kobalts und Nickels. // *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1953. V.274. N.6. P.316-322.
150. Kealy T.J., Pauson P.L. A New Type of Organo-Iron Compound. // *Nature.* 1951. V.168. N.4285. P.1039-1040.
151. Miller S.A., Tebboth J.A., Tremaine J.F. Dicyclopentadienyliron. // *J.Chem.Soc.* 1952. P.632-635.
152. Dunitz J.D., Orgel L.E. Bis-Cyclopentadienyl Iron - A Molecular Sandwich. // *Nature.* 1953. V.171. N.4342. P.121-122.
153. Eiland P.F., Pepinsky R. X-Ray Examination of Iron

- Biscyclopentadienyl. // J.Am.Chem.Soc. 1952. V.74. N.19. P.4971-4971.
154. Fischer E.O., Pfab W. Cyclopentadien-Metallkomplexe, Ein Neuer Typ Metallorganischer Verbindungen. // Zeitschrift fur Naturforschung Section B-A Journal of Chemical Sciences. 1952. V.7. N.7. P.377-379.
155. Wilkinson G., Rosenblum M., Whiting M.C., Woodward R.B. The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl. // J.Am.Chem.Soc. 1952. V.74. N.8. P.2125-2126.
156. Bohn R.K., Haaland A. On Molecular Structure of Ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. // J.Organometal.Chem. 1966. V.5. N.5. P.470.
157. Dunitz J.D., Orgel L.E., Rich A. The Crystal Structure of Ferrocene. // Acta Crystallographica. 1956. V.9. N.4. P.373-375.
158. Haaland A., Nilsson J.E. Determination of Barriers to Internal Rotation by Means of Electron Diffraction. .Ferrocene and Ruthenocene. // Acta Chemica Scandinavica. 1968. V.22. N.8. P.2653.
159. Seibold E.A., Sutton L.E. Structure of Ferrocene. // J.Chem. Phys.. 1955. V.23. N.10. P.1967-1967.
160. Seiler P., Dunitz J.D. New Interpretation of the Disordered Crystal-Structure of Ferrocene. // Acta Crystallographica Section B-Structural Science. 1979. V.35. P.1068-1074.
161. Swart M. Metal-ligand bonding in metallocenes: Differentiation between spin state, electrostatic and covalent bonding. // Inorg.Chim.Acta. 2007. V.360. N.1. P.179-189.
162. Almenningen A., Gard E., Haaland A., Brunvoll J. Dynamic Jahn-Teller Effect and Average Structure of Dicyclopentadienylcobalt, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$, Studied by Gas-Phase Electron-Diffraction. // J.Organometal.Chem. 1976. V.107. N.2. P.273-279.
163. Antipin M.Y., Boese R., Augart N., Schmid G. Redetermination of the Cobaltocene Crystal-Structure at 100-K and 297-K - Comparison with Ferrocene and Nickelocene. // Structural Chemistry. 1993. V.4. N.2. P.91-101.
164. Bunder W., Weiss E. Refining of Crystal-Structure of

- Dicyclopentadienylcobalt. // *J.Organometal.Chem.* 1975. V.92. N.1. P.65-68.
165. Ketkov S.Y., Selzle H.L. Threshold Ionization of Cobaltocene: The Metallocene Molecule Revealing Zero Kinetic Energy States. // *Aew.Chem.Int.Edit.* 2012. V.51. N.46. P.11527-11530.
166. Ronova I.A., Bochvar D.A., Chistjak A.L., Struchko Y.T., Alekseev N.V. Electron Diffraction Study in Vapour Phase of Molecular Structure of Dicyclopentadienylnickel. // *J.Organometal.Chem.* 1969. V.18. N.2. P.337.
167. Seiler P., Dunitz J.D. The Structure of Nickelocene at Room-Temperature and at 101-K. // *Acta Crystallographica Section B-Structural Science.* 1980. V.36. P.2255-2260.
168. Coates G.E., Green M.L.H. Organometallic compounds. Vol. 2. The transition elements. London: Methuen. 1968.
169. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced inorganic chemistry. 5th edition. New York: Wiley. 1988.
170. Endregard M., Nicholson D.G., Stocker M., Lamble G.M. Adsorption and Thermal-Decomposition of Cobalticinium Ions on Alpo4-5 Studied by X-Ray-Absorption Spectroscopy, C-13 Solid-State Nmr and Ftir. // *J.Mater.Chem.* 1995. V.5. N.5. P.785-791.
171. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the elements (second edition). Elsevier. 1997.
172. Chen M., Chen C.M., Shi S.C., Chen C.F. Low-temperature synthesis multiwalled carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition using CH₄-CO₂ gas mixture. // *Jpn.J.Appl.Phys.* 2003. V.42. N.2A. P.614-619.
173. Chhowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J., Milne W.I. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. // *J.Appl.Phys.* 2001. V.90. N.10. P.5308-5317.
174. Ducati C., Alexandrou I., Chhowalla M., Amaratunga G.A.J., Robertson J. Temperature selective growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. // *J.Appl.Phys.* 2002. V.92. N.6.

- P.3299-3303.
175. Huang Z.P., Wang D.Z., Wen J.G., Sennett M., Gibson H., Ren Z.F. Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes. // *Appl.Phys.A*. 2002. V.74. N.3. P.387-391.
 176. Lin M., Tan J.P.Y., Boothroyd C., Loh K.P., Tok E.S., Foo Y.L. Direct observation of single-walled carbon nanotube growth at the atomistic scale. // *Nano Lett*. 2006. V.6. N.3. P.449-452.
 177. Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B., Waite R.J. Formation of Filamentous Carbon from Iron, Cobalt and Chromium Catalyzed Decomposition of Acetylene. // *J.Catal*. 1973. V.30. N.1. P.86-95.
 178. Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Dudash N.S., Simoens A.J. The Formation of Filamentous Carbon from Decomposition of Acetylene Over Vanadium and Molybdenum. // *Carbon*. 1983. V.21. N.5. P.463-468.
 179. Baker R.T.K., Chludzinski J.J., Lund C.R.F. Further-Studies of the Formation of Filamentous Carbon from the Interaction of Supported Iron Particles with Acetylene. // *Carbon*. 1987. V.25. N.2. P.295-303.
 180. Bartsch K., Biedermann K., Gemming T., Leonhardt A. On the diffusion-controlled growth of multiwalled carbon nanotubes. // *J.Appl.Phys*. 2005. V.97. N.11. P.114301.
 181. Bronikowski M.J. Longer nanotubes at lower temperatures: The influence of effective activation energies on carbon nanotube growth by thermal chemical vapor deposition. // *J.Phys.Chem.C*. 2007. V.111. N.48. P.17705-17712.
 182. Chiang W.H., Sankaran R.M. Microplasma synthesis of metal nanoparticles for gas-phase studies of catalyzed carbon nanotube growth. // *Appl.Phys.Lett*. 2007. V.91. N.12. P.121503.
 183. Gorbunov A., Jost O., Pompe W., Graff A. Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes. // *Carbon*. 2002. V.40. N.1. P.113-118.
 184. Hofmann S., Ducati C., Robertson J., Kleinsorge B. Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition. // *Appl.Phys.Lett*. 2003. V.83. N.1.

- P.135-137.
185. Hofmann S., Csanyi G., Ferrari A.C., Payne M.C., Robertson J. Surface diffusion: The low activation energy path for nanotube growth. // *Phys.Rev.Lett.* 2005. V.95. N.3. P.036101.
186. Hsieh C.T., Lin Y.T., Lin J.Y., Wei J.L. Synthesis of carbon nanotubes over Ni- and Co-supported CaCO₃ catalysts using catalytic chemical vapor deposition. // *Mater.Chem.Phys.* 2009. V.114. N.2-3. P.702-708.
187. Hsieh C.T., Lin Y.T., Chen W.Y., Wei J.L. Parameter setting on growth of carbon nanotubes over transition metal/alumina catalysts in a fluidized bed reactor. // *Powder Technology.* 2009. V.192. N.1. P.16-22.
188. In J.B., Grigoropoulos C.P., Chernov A.A., Noy A. Growth Kinetics of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays in Clean Oxygen-free Conditions. // *ACS Nano.* 2011. V.5. N.12. P.9602-9610.
189. Kim K.E., Kim K.J., Jung W.S., Bae S.Y., Park J., Choi J., Choo J. Investigation on the temperature-dependent growth rate of carbon nanotubes using chemical vapor deposition of ferrocene and acetylene. // *Chem.Phys.Lett.* 2005. V.401. N.4-6. P.459-464.
190. Kim N.S., Lee Y.T., Park J., Han J.B., Choi Y.S., Choi S.Y., Choo J., Lee G.H. Vertically aligned carbon nanotubes grown by pyrolysis of iron, cobalt, and nickel phthalocyanines. // *J.Phys.Chem.B.* 2003. V.107. N.35. P.9249-9255.
191. Kim S.H., Zachariah M.R. In-flight kinetic measurements of the aerosol growth of carbon nanotubes by electrical mobility classification. // *J.Phys.Chem.B.* 2006. V.110. N.10. P.4555-4562.
192. Lee Y.T., Park J., Choi Y.S., Ryu H., Lee H.J. Temperature-dependent growth of vertically aligned carbon nanotubes in the range 800-1100 degrees C. // *J.Phys.Chem.B.* 2002. V.106. N.31. P.7614-7618.
193. Lee Y.T., Kim N.S., Bae S.Y., Park J., Yu S.C., Ryu H., Lee H.J. Growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon

- nanotubes: Control of the nitrogen content over the temperature range 900-1100 degrees C. // *J.Phys.Chem.B.* 2003. V.107. N.47. P.12958-12963.
194. Lee Y.T., Kim N.S., Park J., Han J.B., Choi Y.S., Ryu H., Lee H.J. Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 degrees C. // *Chem.Phys.Lett.* 2003. V.372. N.5-6. P.853-859.
195. Liu K., Jiang K.L., Feng C., Chen Z., Fan S.S. A growth mark method for studying growth mechanism of carbon nanotube arrays. // *Carbon.* 2005. V.43. N.14. P.2850-2856.
196. Meshot E.R., Plata D.L., Tawfick S., Zhang Y.Y., Verploegen E.A., Hart A.J. Engineering Vertically Aligned Carbon Nanotube Growth by Decoupled Thermal Treatment of Precursor and Catalyst. // *ACS Nano.* 2009. V.3. N.9. P.2477-2486.
197. Nessim G.D., Seita M., O'Brien K.P., Hart A.J., Bonaparte R.K., Mitchell R.R., Thompson C.V. Low Temperature Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Electrical Contact to Metallic Substrates Enabled by Thermal Decomposition of the Carbon Feedstock. // *Nano Lett.* 2009. V.9. N.10. P.3398-3405.
198. Ni L., Kuroda K., Zhou L.P., Kizuka T., Ohta K., Matsuishi K., Nakamura J. Kinetic study of carbon nanotube synthesis over Mo/Co/MgO catalysts. // *Carbon.* 2006. V.44. N.11. P.2265-2272.
199. Pal S.K., Talapatra S., Kar S., Ci L., Vajtai R., Borca-Tasciuc T., Schadler L.S., Ajayan P.M. Time and temperature dependence of multi-walled carbon nanotube growth on Inconel 600. // *Nanotechnology.* 2008. V.19. N.4. P.045610.
200. Perez-Cabero M., Romeo E., Royo C., Monzon A., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I. Growing mechanism of CNTs: a kinetic approach. // *J.Catal.* 2004. V.224. N.1. P.197-205.
201. Poretzky A.A., Geohagan D.B., Jesse S., Ivanov I.N., Eres G. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. //

- Appl.Phys.A. 2005. V.81. N.2. P.223-240.
202. van de Burgt Y., Bellouard Y., Mandamparambil R. Kinetics of laser-assisted carbon nanotube growth. // Phys.Chem.Chem.Phys. 2014. V.16. N.11. P.5162-5173.
203. Voelskow K., Becker M.J., Xia W., Muhler M., Turek T. The influence of kinetics, mass transfer and catalyst deactivation on the growth rate of multiwalled carbon nanotubes from ethene on a cobalt-based catalyst. // Chem.Eng.J. 2014. V.244. P.68-74.
204. Wirth C.T., Zhang C., Zhong G.F., Hofmann S., Robertson J. Diffusion- and Reaction-Limited Growth of Carbon Nanotube Forests. // ACS Nano. 2009. V.3. N.11. P.3560-3566.
205. Zhu L.B., Xu J.W., Xiao F., Jiang H.J., Hess D.W., Wong C.P. The growth of carbon nanotube stacks in the kinetics-controlled regime. // Carbon. 2007. V.45. N.2. P.344-348.
206. Baker R.T.K., Barber M.A., Waite R.J., Harris P.S., Feates F.S. Nucleation and Growth of Carbon Deposits from Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene. // J.Catal. 1972. V.26. N.1. P.51.
207. Zaikovskii V.I., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. The relationship between the state of active species in a Ni/Al₂O₃ catalyst and the mechanism of growth of filamentous carbon. // Kinet.Catal. 2001. V.42. N.6. P.813-820.
208. Diamond S., Wert C. Diffusion of Carbon in Nickel Above and Below Curie Temperature. // Transactions of the Metallurgical Society of Aime. 1967. V.239. N.5. P.705.
209. Lander J.J., Kern H.E., Beach A.L. Solubility and Diffusion Coefficient of Carbon in Nickel - Reaction Rates of Nickel-Carbon Alloys with Barium Oxide. // J.Appl.Phys. 1952. V.23. N.12. P.1305-1309.
210. Le Claire A.D. Landolt-Börnstein: Numerical data and functional relationships in science and technology. Vol. 26. Diffusion in solid metals and alloys. Berlin: Springer-Verlag. 1990.
211. Sharma R., Chee S.W., Herzing A., Miranda R., Rez P. Evaluation of the Role of Au in Improving Catalytic Activity of

- Ni Nanoparticles for the Formation of One-Dimensional Carbon Nanostructures. // *Nano Lett.* 2011. V.11. N.6. P.2464-2471.
212. Xu J., Saeys M. First principles study of the stability and the formation kinetics of subsurface and bulk carbon on a Ni catalyst. // *J.Phys.Chem.C.* 2008. V.112. N.26. P.9679-9685.
213. Cermak J., Rollert F., Mehrer H. Diffusion of C-14 in Fcc Cobalt. // *Zeitschrift fur Metallkunde.* 1990. V.81. N.2. P.81-83.
214. Kovenskiy I.I. // *Phys.Metals Mettalogr.(USSR).* 1963. V.16. P.107.
215. Grace R.E., Derge G. Diffusion of 3Rd Elements in Liquid Iron Saturated with Carbon. // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.* 1958. V.212. P.331-337.
216. Morgan D.W., Kitchener J.A. Solutions in Liquid Iron .3. Diffusion of Cobalt and Carbon. // *Transactions of the Faraday Society.* 1954. V.50. N.1. P.51-60.
217. Smithells C.J. Smithells' Metals Reference Book. 7th edition. London: Butterworth-Heinemann Ltd. 1992.
218. Smith R.P. Diffusivity of Carbon in Gamma Iron-Cobalt Alloys. // *Transactions of the Metallurgical Society of Aime.* 1964. V.230. N.3. P.476.
219. Wells C., Batz W., Mehl R.F. Diffusion Coefficient of Carbon in Austenite. // *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers.* 1950. V.188. N.3. P.553-560.
220. Hillert M., Hoglund L., Agren J. Diffusion in interstitial compounds with thermal and stoichiometric defects. // *J.Appl.Phys.* 2005. V.98. N.5. P.053511.
221. Ozturk B., Fearing V.L., Ruth J.A., Simkovich G. The Diffusion-Coefficient of Carbon in Cementite, Fe₃C, at 450-Degrees-C. // *Solid State Ionics.* 1984. V.12. P.145-151.
222. Schneider A., Inden G. Carbon diffusion in cementite (Fe₃C) and Hagg carbide (Fe₅C₂). // *Calphad.* 2007. V.31. N.1. P.141-147.
223. Fromm E., Gebhardt E. Gase and kohlenstoff in matallen. Berlin: Springer Verlag. 1976.
224. Rudman P.S. Solubility Limit and Diffusivity of Carbon in

- Molybdenum. // Transactions of the Metallurgical Society of Aime. 1967. V.239. N.12. P.1949.
225. Powers R.W., Doyle M.V. The Diffusion of Carbon and Oxygen in Vanadium. // Acta Metallurgica. 1958. V.6. N.10. P.643-646.
226. Son P., Ihara S., Miyake M., Sano T. Diffusion of carbon in vanadium. // J.Japan.Inst.Metals. 1969. V.33. N.1. P.1-3.
227. Shovensin A.V., Shcherbedinskii G.V., Minkevich A.N. Some characteristics of the diffusion of carbon in molybdenum carbide. // Powder Metall Met.Ceram. 1966. V.5. N.11. P.880-884.
228. De Poorter G.L., Wallace T.C. Diffusion in binary carbides. // Advances in high temperature chemistry. Academic Press. 1971. P.107-135.
229. Andrievsky R., Gurov K. Self-diffusion in interstitial phases. // Fiz.Met.Metalloved. 1968. V.26. N.5. P.818-822.
230. Helveg S., Lopez-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Norskov J.K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. // Nature. 2004. V.427. N.6973. P.426-429.
231. Hofmann S., Sharma R., Ducati C., Du G., Mattevi C., Cepek C., Cantoro M., Pisana S., Parvez A., Cervantes-Sodi F., Ferrari A.C., Dunin-Borkowski R., Lizzit S., Petaccia L., Goldoni A., Robertson J. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation. // Nano Lett. 2007. V.7. N.3. P.602-608.
232. Lin M., Tan J.P.Y., Boothroyd C., Loh K.P., Tok E.S., Foo Y.L. Dynamical observation of bamboo-like carbon nanotube growth. // Nano Lett. 2007. V.7. N.8. P.2234-2238.
233. Yoshida H., Takeda S., Uchiyama T., Kohno H., Homma Y. Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. // Nano Lett. 2008. V.8. N.7. P.2082-2086.
234. Yoshida H., Shimizu T., Uchiyama T., Kohno H., Homma Y., Takeda S. Atomic-Scale Analysis on the Role of Molybdenum in Iron-Catalyzed Carbon Nanotube Growth. // Nano Lett. 2009.

- V.9. N.11. P.3810-3815.
235. Kovacs G.J., Bertoti I., Radnoczi G. X-ray photoelectron spectroscopic study of magnetron sputtered carbon-nickel composite films. // *Thin Solid Films*. 2008. V.516. N.21. P.7942-7946.
236. Sinharoy S., Levenson L.L. Formation and Decomposition of Nickel Carbide in Evaporated Nickel Films on Graphite. // *Thin Solid Films*. 1978. V.53. N.1. P.31-36.
237. Buyanov R.A., Chesnokov V.V., Afanasev A.D., Babenko V.S. Carbide Mechanism of Formation of Carbonaceous Deposits and Their Properties on Iron-Chromium Dehydrogenation Catalysts. // *Kinet.Catal*. 1977. V.18. N.4. P.839-845.
238. Buyanov R.A., Chesnokov V.V., Afanasev A.D. Mechanism of the Growth of Filament Carbon on Catalysts. // *Kinet.Catal*. 1979. V.20. N.1. P.166-169.
239. Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Afanasev A.D. Carbide Cycle Mechanism for the Coking of Catalysts. // *Kinet.Catal*. 1979. V.20. N.2. P.390-393.
240. Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Afanasev A.D. Dependence of the Activation-Energy of the Formation of Carbon Deposits on Metallic Iron on the Nature of the Hydrocarbons. // *Kinet,Catal*. 1983. V.24. N.5. P.1066-1069.
241. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. Mechanism for the Formation of Carbon Deposits from Benzene on Iron and Nickel. // *Kinet.Catal*. 1987. V.28. N.2. P.353-357.
242. Chesnokov V.V., Buyanov R.A. The formation of carbon filaments upon decomposition of hydrocarbons catalysed by iron group metals and their alloys. // *Uspekhi Khimii*. 2000. V.69. N.7. P.675-692.
243. Alstrup I. A New Model Explaining Carbon-Filament Growth on Nickel, Iron, and Ni-Cu Alloy Catalysts. // *J.Catal*. 1988. V.109. N.2. P.241-251.
244. Debokx P.K., Kock A.J.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The Formation of Filamentous Carbon on Iron and Nickel-Catalysts .1. Thermodynamics. // *J.Catal*. 1985. V.96. N.2.

- P.454-467.
245. Kock A.J.H.M., Debokx P.K., Boellaard E., Klop W., Geus J.W. The Formation of Filamentous Carbon on Iron and Nickel-Catalysts .2. Mechanism. // *J.Catal.* 1985. V.96. N.2. P.468-480.
246. Manning M.P., Garmirian J.E., Reid R.C. Carbon Deposition Studies Using Nickel and Cobalt Catalysts. // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development.* 1982. V.21. N.3. P.404-409.
247. Schouten F.C., Kaleveld E.W., Bootsma G.A. Aes-Leed-Ellipsometry Study of Kinetics of Interaction of Methane with Ni(110). // *Surf.Sci.* 1977. V.63. N.1. P.460-474.
248. Emmenegger C., Bonard J.M., Mauron P., Sudan P., Lepora A., Grobety B., Zuttel A., Schlapbach L. Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism. // *Carbon.* 2003. V.41. N.3. P.539-547.
249. Esconjauregui S., Whelan C.M., Maex K. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. // *Carbon.* 2009. V.47. N.3. P.659-669.
250. Latorre N., Romeo E., Cazana F., Ubieto T., Royo C., Villacampa J.J., Monzon A. Carbon Nanotube Growth by Catalytic Chemical Vapor Deposition: A Phenomenological Kinetic Model. // *J.Phys.Chem.C.* 2010. V.114. N.11. P.4773-4782.
251. Ni L., Kuroda K., Zhou L.P., Ohta K., Matsuishi K., Nakamura J. Decomposition of metal carbides as an elementary step of carbon nanotube synthesis. // *Carbon.* 2009. V.47. N.13. P.3054-3062.
252. Perez-Cabero M., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Characterization of carbon nanotubes and carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene in a fluidized bed reactor. // *J.Catal.* 2003. V.215. N.2. P.305-316.
253. Schaper A.K., Hou H.Q., Greiner A., Phillipp F. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth. // *J.Catal.* 2004. V.222. N.1. P.250-254.

254. Landois P., Rouziere S., Pinault M., Porterat D., Mocuta C., Elkaim E., Mayne-L'Hermite M., Launois P. Growth of aligned multi-walled carbon nanotubes: First in situ and time-resolved X-ray diffraction analysis. // *Phys. Status Sol. B.* 2011. V.248. N.11. P.2449-2453.
255. Nishimura K., Okazaki N., Pan L.J., Nakayama Y. In situ study of iron catalysts for carbon nanotube growth using X-ray diffraction analysis. // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2004. V.43. N.4A. P.L471-L474.
256. Sharma R., Moore E., Rez P., Treacy M.M.J. Site-Specific Fabrication of Fe Particles for Carbon Nanotube Growth. // *Nano Lett.* 2009. V.9. N.2. P.689-694.
257. Wirth C.T., Bayer B.C., Gamalski A.D., Esconjauregui S., Weatherup R.S., Ducati C., Baecht C., Robertson J., Hofmann S. The Phase of Iron Catalyst Nanoparticles during Carbon Nanotube Growth. // *Chem.Mater.* 2012. V.24. N.24. P.4633-4640.
258. Wang Z.H., Zhang Z.D., Choi C.J., Kim B.K. Structure and magnetic properties of Fe(C) and Co(C) nanocapsules prepared by chemical vapor condensation. // *J.Alloy.Comp.* 2003. V.361. N.1-2. P.289-293.
259. Zhang J.Q., Ostrovski O. Cementite formation in CH₄-H₂-Ar gas mixture and cementite stability. // *ISIJ International.* 2001. V.41. N.4. P.333-339.
260. Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Afanasiev A.D. Peculiarities of Catalytic Carbon Formation on Nickel. // *Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Akademii Nauk Sssr Seriya Khimicheskikh Nauk.* 1982. N.2. P.60-64.
261. Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Buyanov R.A., Molchanov V.V., Plyasova L.M. The Formation of Morphological Structures of Carbon from Hydrocarbons on Nickel-Containing Catalysts. // *Kinet.Catal.* 1994. V.35. N.1. P.130-135.
262. De Jong K.P., Geus J.W. Carbon nanofibers: Catalytic synthesis and applications. // *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 2000. V.42. N.4. P.481-510.

263. Sinharoy S., Smith M.A., Levenson L.L. Thermal-Decomposition of Nickel Carbide Thin-Films. // *Surface Science*. 1978. V.72. N.4. P.710-718.
264. Wirth C.T., Hofmann S., Robertson J. State of the catalyst during carbon nanotube growth. // *Diam.Relat.Mater.* 2009. V.18. N.5-8. P.940-945.
265. Picher M., Lin P.A., Gomez-Ballesteros J.L., Balbuena P.B., Sharma R. Nucleation of Graphene and Its Conversion to Single-Walled Carbon Nanotubes. // *Nano Lett.* 2014. V.14. N.11. P.6104-6108.
266. Kitaura R., Imazu N., Kobayashi K., Shinohara H. Fabrication of metal nanowires in carbon nanotubes via versatile nanotemplate reaction. // *Nano Lett.* 2008. V.8. N.2. P.693-699.
267. Meunier V., Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., Shimamoto D., Terrones H., Dresselhaus M.S., Terrones M., Endo M., Sumpter B.G. Properties of One-Dimensional Molybdenum Nanowires in a Confined Environment. // *Nano Lett.* 2009. V.9. N.4. P.1487-1492.
268. Zhang F., Ren P.J., Pan X.L., Liu H.Y., Li M.R., Bao X.H. Self-Assembly of Atomically Thin and Unusual Face-Centered Cubic Re Nanowires within Carbon Nanotubes. // *Chem.Mater.* 2015. V.27. N.5. P.1569-1573.
269. Bao J.C., Tie C., Xu Z., Suo Z.Y., Zhou Q.F., Hong J.M. A facile method for creating an array of metal-filled carbon nanotubes. // *Adv.Mater.* 2002. V.14. N.20. P.1483-1486.
270. Elias A.L., Rodriguez-Manzo J.A., McCartney M.R., Golberg D., Zamudio A., Baltazar S.E., Lopez-Urias F., Munoz-Sandoval E., Gu L., Tang C.C., Smith D.J., Bando Y., Terrones H., Terrones M. Production and characterization of single-crystal FeCo nanowires inside carbon nanotubes. // *Nano Lett.* 2005. V.5. N.3. P.467-472.
271. Grobert N., Mayne M., Terrones M., Sloan J., Dunin-Borkowski R.E., Kamalakaran R., Seeger T., Terrones H., Ruhle M., Walton D.R.M., Kroto H.W., Hutchison J.L. Alloy nanowires: Invar inside carbon nanotubes. // *Chem.Comm.* 2001. N.5. P.471-

- 472.
272. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Vanitha P.V., Raychaudhuri A.K., Rao C.N.R. Barkhausen jumps and related magnetic properties of iron nanowires encapsulated in aligned carbon nanotube bundles. // *Chem.Phys.Lett.* 2002. V.362. N.3-4. P.301-306.
273. Sloan J., Wright D.M., Woo H.G., Bailey S., Brown G., York A.P.E., Coleman K.S., Hutchison J.L., Green M.L.H. Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes. // *Chem.Comm.* 1999. N.8. P.699-700.
274. Guan L., Suenaga K., Okubo S., Okazaki T., Iijima S. Metallic wires of lanthanum atoms inside carbon nanotubes. // *J.Am.Chem.Soc.* 2008. V.130. N.7. P.2162-2163.
275. Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., Shimamoto D., Endo M., Terrones M., Dresselhaus M.S. Synthesis and isolation of molybdenum atomic wires. // *Nano Lett.* 2008. V.8. N.1. P.237-240.
276. Page A.J., Minami S., Ohta Y., Irle S., Morokuma K. Comparison of single-walled carbon nanotube growth from Fe and Ni nanoparticles using quantum chemical molecular dynamics methods. // *Carbon.* 2010. V.48. N.11. P.3014-3026.

Об авторе

Марианна Вячеславовна Харламова получила степень бакалавра по направлению “Химия, физика и механика материалов” и магистра по направлению “Химия” (обе – с отличием) на Факультете наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ФНМ МГУ), соответственно, в 2009 и 2011 годах. Во время обучения она проходила стажировки в Берлинском центре материалов и энергии имени Гельмгольца (Helmholtz Zentrum Berlin, г. Берлин, Германия), Центре имени Гельмгольца по исследованию тяжелых ионов (GSI Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung, г. Дармштадт, Германия) и Дрексельском университете (Drexel University, г. Филадельфия, США).

В 2013 году она окончила аспирантуру ФНМ МГУ, защитила диссертацию по теме “Наноккомпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок: синтез и модификация электронной структуры” и получила степень кандидата химических наук. В 2016 году она окончила вторую аспирантуру на физическом факультете Венского университета (University of Vienna, г. Вена, Австрия), защитила с отличием диссертацию по теме “Выявление механизма роста двустенных углеродных нанотрубок с прецизионно управляемыми свойствами путем *in situ* исследования нанохимических реакций в металлоцен-содержащих одностенных углеродных нанотрубках” и получила степень доктора естественных наук (Doktorin der Naturwissenschaften, Dr.rer.nat.) по направлению “Физика”. Во время обучения она получала стипендию Австрийской академии наук для женщин-ученых (DOC-fFORTE). С 2017 года она занимает должность научного сотрудника в Институте химии материалов Венского технического университета (Vienna University of Technology, г. Вена, Австрия).

Она является автором монографии “Одностенные углеродные нанотрубки: атомная и электронная структура, синтез, заполнение каналов как метод направленной модификации электронных свойств” (Издательство ТулГУ, 2013), четырех глав в монографиях, около 50 статей в рецензируемых отечественных и международных научных журналах и около 80 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Научное издание

Харламова Марианна Вячеславовна

**Нанокompозиты на основе
заполненных углеродных
нанотрубок: синтез
и физико-химические
свойства**

Авторское редактирование

Подписано в печать 06.02.18
Формат бумаги 70х100 ^{1/16}. Бумага офсетная
Усл. печ. л. 21,1. Тираж 500 экз. Заказ 005к.

Отпечатано в Издательстве ТулГУ
300012, г. Тула, просп. Ленина, 95