

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

На правах рукописи

Кумсков Андрей Сергеевич

**СТРУКТУРА НАНОКОМПОЗИТОВ ОДНОМЕРНЫЙ КРИСТАЛЛ  
КАТИОННОГО ПРОВОДНИКА@ОДНОСТЕННАЯ УГЛЕРОДНАЯ  
НАНОТРУБКА ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
член-корр. РАН Киселев Н.А.

Москва – 2013

## Список сокращений

ОЧНТ	– одностенные углеродные нанотрубки
МЧНТ	– многостенные углеродные нанотрубки
ДСНТ	– двуслойные углеродные нанотрубки
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
ВРЭМ	– высокоразрешающая электронная микроскопия
СТМ	– сканирующая туннельная микроскопия
СТС	– сканирующая туннельная спектроскопия
НТ	– нанотрубки
CVD	– химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)
НЭМС	– наноэлектромеханические системы
X:ОЧНТ	– допированные нанотрубки
X-ОЧНТ	– функционированные нанотрубки
X/ОЧНТ	– декорированные
X@ОЧНТ	– заполненные нанотрубки
X*ОЧНТ	– гетерогенные трубы
1D	– одномерный (кристалл)
2D	– двумерный (кристалл)
3D	– трехмерный (кристалл)
$C_s$	– коэффициент сферической аберрации
$C_c$	– коэффициент хроматической аберрации
$D_m$	– диаметр нанотрубок
$D_{cp}$	– средний диаметр нанотрубок
(n,m)	– индексы хиральности нанотрубок
$d_c$	– расстояние на изображении между кластерами углерода в нанотрубке
hex	– гексагональная (структура)
cubic	– кубическая (структура)
t	– расположение катионов в тетраэдрических пустотах
o	– расположение катионов в октаэдрических пустотах
CCD	– прибор с зарядовой связью (Charge-Coupled Device)
EDX	– энергодисперсионный рентгеновский спектральный анализ (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
EXAFS	– протяженная тонкая структура рентгеновского спектра поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure)
XPS	– фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy)
XANES	– припороговая спектроскопия высокого разрешения (X-ray Absorption Near Edge Structure)
XES	– рентгеновская эмиссионная спектроскопия (X-ray emission spectroscopy)
LEED	– дифракция медленных электронов (Low-energy electron diffraction)
EELS	– спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (Electron energy loss spectroscopy)

## **Содержание**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	19
1.1. Одностенные углеродные нанотрубки .....	19
1.2. Методы получения ОСНТ .....	22
1.2.1. Электродуговой метод .....	22
1.2.2. Лазерное распыление .....	24
1.2.3. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD).....	25
1.3. Свойства одностенных углеродных нанотрубок .....	26
1.3.1. Электронные свойства ОСНТ.....	26
1.3.2. Измерение сопротивления ОСНТ .....	28
1.3.3. Магнитные свойства ОСНТ .....	29
1.3.4. Оптические свойства ОСНТ .....	29
1.3.5. Механические свойства ОСНТ .....	30
1.4 Применение ОСНТ .....	32
1.5 Заполнение ОСНТ различными материалами.....	35
1.6. Формирование кристаллов во внутреннем канале ОСНТ .....	37
1.6.1. Заполнение ОСНТ в процессе их роста ( <i>in-situ</i> ).....	38
1.6.2. <i>Ex-situ</i> заполнение ОСНТ.....	38
1.7. Структура и свойства композитов «1D кристалл@ОСНТ» (X@ОСНТ) .....	44
1.8. Графен .....	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА .....	49
2.1. Получение ОСНТ .....	49
2.2. Заполнение нанотрубок и кристаллизация во внутреннем канале .....	49
2.3. Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ) .....	49
2.4. Образцы для электронной микроскопии .....	50
2.5. Обработка изображений и моделирование.....	51
ГЛАВА 3. ВРЭМ НАНОТРУБОК И НАНОКОМПОЗИТОВ (МЕТА- НАНОТРУБОК X@ОСНТ) НА ИХ ОСНОВЕ .....	56

3.1. Электронная микроскопия ОСНТ .....	56
3.2. ВРЭМ 1DCuBr@ОСНТ.....	58
3.2.1. Гексагональная анионная подрешетка .....	58
3.2.2. 1DCuBr@ОСНТ. Кубическая анионная подрешетка.....	65
3.3. ВРЭМ 1DAgBr@ОСНТ .....	70
3.3.1. Гексагональная анионная подрешетка .....	70
3.3.2. 1DAgBr@ОСНТ. Кубическая анионная подрешетка и «сверхрешетка» .....	74
3.4. 1DCuI@ОСНТ. Гексагональная и кубическая анионные подрешетки .....	78
3.5. Энергодисперсионных рентгеновский спектральный анализ .....	84
<b>ГЛАВА 4. ДИНАМИКА ПОВЕДЕНИЯ НАНОТРУБОК И НАНОКОМПОЗИТОВ (МЕТА-НАНОТРУБОК X@ОСНТ) НА ИХ ОСНОВЕ ПОД ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ .....</b>	<b>85</b>
4.1. Осцилляция кристаллов 1D CuI во внутреннем канале ОСНТ .....	85
4.2. Выход CuI через микродефекты в ОСНТ .....	86
<b>ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ 1D КРИСТАЛЛ@ОСНТ (МЕТА-НАНОТРУБОК X@ОСНТ) ПРИ ПОНИЖЕННОМ УСКОРЯЮЩЕМ НАПРЯЖЕНИИ, ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООТВОДА .....</b>	<b>93</b>
5.1. Использование пониженного ускоряющего напряжения .....	93
5.2. Влияние теплоотвода (использование в качестве подложек тонких слоев графита) .....	94
5.3. Структура нанокомпозита 1DSnTe@ОСНТ .....	95
<b>ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>100</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ: .....</b>	<b>106</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ: .....</b>	<b>108</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

1991 году Ииджима, проводя электронно-микроскопические исследования депозита, который сформировался на графитовом катоде после электродугового испарения, обнаружил многостенные углеродные нанотрубки [1]. Эти исследования сразу привлекли внимание научного сообщества. Однако, еще больший интерес вызвало открытие двумя годами позже одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ), которые были получены методом электродугового каталитического синтеза [2,3]. По Монтье это было соответственно первое и второе поколение углеродных нанотрубок [4]. Эти нанотрубки состояли из свернутого в цилиндр графенового слоя и имели диаметр 1,3 - 1,5 нм при длине несколько микрон. Они как бы представляли собой готовые к применению объекты с уникальными физическими свойствами (теплопроводность, проводимость), механическими свойствами (модуль Юнга, прочность, сопротивление на излом) [4,5]. Однако, эта готовность к использованию кажущаяся. Приведем хотя бы две причины вызывающие принципиальное затруднение: 1) Трудность манипулирования отдельными нанотрубками; 2) Электрофизические свойства ОСНТ зависят от того, каким образом свернут в цилиндр графеновый слой.

В работу по использованию ОСНТ включились десятки лабораторий во всем мире и можно предположить, что рано или поздно проблемы использования нанотрубок будут решены.

Одним из активно развивающимся направлений, является создание модифицированных углеродных нанотрубок. Это третье поколение углеродных нанотрубок. Было сформулировано [4] определение «мета-нанотрубки» (мета-«после»), обозначающее их происхождение после модификации исходных нанотрубок. Модификация происходит в результате ассоциации нанотрубок с компонентом X, где в качестве X могут быть атомы или молекулы, химические реагенты или соединения. Можно обозначить пять различных типов связывания X с нанотрубкой. Они приведены ниже и расположены в порядке

соответствующим усложнению компонента X и упрочнения связи X с углеродной нанотрубкой:

- 1) Допированные нанотрубки (X:OCNT). В этом случае нет сильной химической связи. Например, осуществляется включение Li, K и тд. между графеновыми слоями в многостенной углеродной нанотрубке (MCNT) или между OCNT в агрегате.
- 2) Функционированные нанотрубки (X-OCNT). На поверхности нанотрубки размещают соединения, которые позволяют использовать X-OCNT как химический сенсор, био-сенсор в оптоэлектронике.
- 3) Декорированные (X/OCNT). X может быть катализатором. X/OCNT могут быть использованы как сенсоры и в ячейках аккумуляторов.
- 4) Заполненные нанотрубки (X@OCNT). Это наиболее интересное из пяти направление и с научной и с технологической стороны.
- 5) Гетерогенные трубы (X\*OCNT). Производится замена атомов углерода в слое графена.

Наши исследования посвящены четвертому типу модифицированных нанотрубок, когда внутри нанотрубки, в данном случае в OCNT выращивается одномерный (1D) кристалл@OCNT. В этом случае, как показали экспериментальные данные, можно направленно изменять электронные свойства трубы. Кроме того, возможность получить 1D кристалл, исследовать его структуру, как оказалось, имеют самостоятельное значение [6].

Нужно сказать, что определение Монтье для модифицированных нанотрубок как «мета-нанотрубок» и соответствующее обозначение предложены относительно недавно и еще не получили широкого распространения. Тот же Монтье ранее в 2006 году для X@OCNT использовал название «гибридные нанотрубки». В публикациях диссертанта, список

которых приведен на стр. 12-16 использовалось название «нанокомпозиты», поэтому в главе 3 в заголовках использовалось название «нанокомпозит», а в скобках давали название по терминологии Монтье. В тексте этой главы использовалось только название «нанокомпозиты».

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ВРЭМ) является наиболее эффективной техникой для структурных исследований ОСНТ и всех упомянутых типов модифицированных нанотрубок на атомном уровне.

Со времени изобретения в 1932 году просвечивающего электронного микроскопа [7], эти приборы постоянно совершенствовались. Основными факторами, ограничивающими разрешение приборов были сферическая ( $C_s$ ) и хроматическая ( $C_c$ ) aberrации [8]. Для того чтобы минимизировать эти две ограничивающие aberrации, создавали специальные линзы и увеличивали ускоряющее напряжение приборов (в этом случае уменьшалась длина волны электронов).

Линзы с малой  $C_s$  должны иметь малое расстояние между полюсными наконечниками, что ограничивает возможность наклона образцов и экспериментов *in-situ*. Увеличение энергии электронов приводит к радиационным повреждениям образцов. Для каждого материала можно подобрать оптимальное ускоряющее напряжение (без коррекции  $C_s$ ), при котором более или менее сохраняется структура объекта исследований и разрешающая способность уже достаточна.

Существенный прорыв был достигнут благодаря созданию корректоров сферической aberrации [9], позволяющих компенсировать  $C_s$  линзы. Это позволило увеличить расстояние между полюсными наконечниками линзы и для ряда объектов получить высокое разрешение при малом ускоряющем напряжении. Наши исследования 1D кристалл@ОСНТ показали, что на приборах с большим значением  $C_s$  (таблица 1) 1D кристалл увидеть невозможно.

**Таблица 1.** Просвечивающие электронные микроскопы, используемые в данной работе

Просвечивающие электронные микроскопы, использованные в данной работе			
Прибор	Ускоряющее напряжение (кВ)	Коэффициент сферической aberrации $C_s$ (мм)	Примечания
Philips EM-430ST	200	1,5	1D кристалл не выявляется
JEM-4000 EX	400	0,9	Быстрое разрушение ОСНТ и 1D кристалла
JEM-4000 EX	200		Радиационные повреждения уменьшились, но ухудшилось разрешение
JEM-3000 F	300	0,37	Постепенное разрушение ОСНТ и 1D кристалла
JEM-3000 F	100	0,60	Уменьшение радиационных повреждений, ухудшение разрешения
FEI Tecnai G 30	300	1,2	1D структура кристалла не выявляется
Titan 80-300	80	0,005	Разрушения наблюдаются только для особенно чувствительных 1D кристаллов, атомное разрешение
Titan 60-300	60	0,005	Разрушаются только исключительно чувствительные к радиационным повреждениям образцы, некоторые из них удалось наблюдать на графеновых слоях (улучшение теплопроводности)
FEI Tecnai G 12	120		Исследование влияние температуры (77 К) на нанокомпозит

Тогда мы начали производить исследования на приборах JEM 4000 EX и JEM 3000 F в Департаменте материаловедения оксфордского университета. На этих приборах были получены первые результаты. Вместе с тем при ускоряющем напряжении 300 кВ и 400 кВ появлялись радиационные повреждения, как в трубке так и в самом кристалле. Переход на этих же приборах к ускоряющему напряжению 200 кВ и 100 кВ несколько улучшил ситуацию, но стало заметно ухудшение разрешения.

Положение существенно улучшилось, когда были созданы приборы FEI Titan 80-300 (**таблица 1**), где для ряда нанокомпозитов удалось достигнуть атомного разрешения. Вместе с тем некоторые типы нанокомпозитов по своей химической природе были настолько чувствительны к радиационным повреждениям, что разрушались внутри нанотрубок даже при 60 кВ. Очевидно, в этом случае большое значение имел нагрев электронным пучком. В образцах 1DSnTe@ОСНТ наблюдались большие фрагменты графеновых слоев или очень тонкие 2D кристаллы графита. В результате удалось получить изображение нанокомпозита, лежащего на поверхности графита, который улучшал теплоотвод.

### **Актуальность работы.**

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) интенсивно исследуются во многих лабораториях мира. Вполне обоснованно считается, что благодаря своим размерам и уникальным свойствам, они в будущем могут быть использованы в нанотехнологиях. Сдерживающим фактором являются трудности манипулирования ОСНТ, а так же то обстоятельство, что при синтезе ОСНТ каталитическим электродуговым методом получаются нанотрубки с металлическими или полупроводниковыми свойствами в зависимости от хиральности. Это существенно затрудняет их использование в качестве компонентов наноэлектроники.

Одномерные (1D) кристаллы различных материалов, выращенные в канале ОСНТ, как было показано, существенно меняют электронные свойства нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ. В настоящее время интенсивно внедряется другая терминология, согласно которой это мета-нанотрубки X@ОСНТ [1]. В случае если 1D кристалл обладает акцепторными свойствами в отношении к электронам, ОСНТ становится полупроводником, если это донор электронов, ОСНТ приобретает металлическую проводимость. Таким образом, появляется возможность управлять электрофизическими свойствами нанотрубки.

1D кристаллы, которые формируются в ограниченном пространстве канала ОСНТ, существенно отличаются от их 3D аналогов. В данном случае дополнительный интерес вызывает характер расположения катионов. Эти обстоятельства делают исследования нанокомпозитов 1D катионный проводник@ОСНТ актуальными.

**Целью данной работы** было исследование методом электронной микроскопии высокого разрешения (ВРЭМ) атомной структуры нанокомпозитов 1D катионный проводник@ОСНТ (X@ОСНТ) с построением моделей и расчетных изображений на их основе. Для достижения поставленной цели было необходимо решить **следующие задачи**:

- Получить капиллярным методом модифицированные нанотрубки типа X@ОСНТ, определить степень заполнения и состав кристаллов.
- Получить микрофотографии X@ОСНТ с атомным разрешением при пониженном ускоряющем напряжении.
- Произвести классификацию изображений по основным типам, в случае необходимости выполнить Фурье-фильтрацию изображения.
- Построить атомные модели X@ОСНТ и оценить их достоверность с использованием расчетных изображений.
- Установить различия в структуре 1D и 3D кристаллов.
- Отработать метод исследования радиационно-чувствительных X@ОСНТ

на примере 1DSnTe@OCHT.

**Впервые получены следующие результаты:**

- Методом ВРЭМ с использованием моделирования и расчетных изображений установлена пространственная структура с атомным разрешением 1DCuBr@OCHT, 1DAgBr@OCHT, 1DCuI@OCHT.
- Для этих нанокомпозитов установлены существенные особенности 1D кристаллов по сравнению с 3Dкристаллами.
- Для 1D кристаллов методов ВРЭМ выявлено расположение катионов.
- Показано, что в 1D кристаллах анионная подрешетка может претерпевать обратимый фазовый переход  $1\text{D}\text{гекс} \leftrightarrow 1\text{Dкуб}$  непосредственно внутри OCHT.
- На примере 1DCuI@OCHT выявлено и исследовано вращение и осциллирующее движение 1DCuI во внутреннем канале нанотрубки.
- На примере 1DCuI@OCHT выявлен и исследован выход 1D CuI из канала OCHT через микродефекты. Показано, что под пучком электронов может происходить распад 1Dкристалла на молекулы CuI и выход их из нанотрубки. Йод испаряется, а атомы меди образуют кластеры и нанокристаллы.
- На примере 1DSnTe@OCHT разработана методика исследования радиационно-чувствительных X@OCHT с применением тонких слоев графита в качестве подложки.

**Практическая значимость работы.**

Мета-нанотрубки X@OCHT рассматриваются потенциально перспективными материалами для применения в качестве элементов вnanoэлектронике, как полевые эмиттеры и конденсаторы [1]. Внедрение неорганических соединений во внутренний канал OCHT позволяет направленно изменять электрофизические свойства OCHT. Поэтому исследование таких

нанокомпозитов вполне обосновано. Представляет интерес исследование 1D кристаллов и их отличие от соответствующих 3Dкристаллов.

### **Личный вклад диссертанта:**

Автором лично выполнены следующие этапы работы:

1. Проведено изготовление всех образцов нанокомпозита для электронной микроскопии.
2. Произведена предварительная оценка всех образцов на электронном микроскопе на заполнение.
3. Проведен анализ микрофотографий высокого разрешения и произведена классификация всех полученных изображений по типам.
4. Предложены и созданы модели нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ.
5. Определены расчетные изображения этих моделей в различных проекциях и по этим данным уточнена атомная структура.
6. Использованы преобразования Фурье для анализа изображений.
7. Разработана методика исследования радиационно-чувствительных X@ОСНТ с применением слоев графита в качестве подложки.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- Атомные модели 1DCuBr@ОСНТ, 1DAgBr@ОСНТ и 1DCuI@ОСНТ.
- Структурные различия 1D кристаллов по сравнению с 3Dкристаллами.
- Расположение катионов в 1D кристаллах.
- Фазовый переход структуры анионной подрешетки 1Dгекс↔1Dкуб во внутреннем канале.
- Явление вращения и осцилляции 1D CuI во внутреннем канале ОСНТ, выход

из канала через микродефекты с образованием нанокристаллов: наблюдение и интерпретация.

- Методика исследования радиационно-чувствительных X@OCНТ.

### **Апробация работы.**

Результаты работы докладывались на молодежном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН 2009, 2012 г. На международных и национальных конференциях: XXI, XXII, XXIII, XXIV Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка 2006, 2008, 2010, 2012 гг.; VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейtronов и Электронов для исследования материалов, РСНЭ-2007, Москва 2007 г; International conference Electron Microscopy and Multiscale Modeling (EMMM-2007), Moscow 2007; XIV Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2010 гг.; I Всероссийской конференции Многомасштабного моделирования процессов и структур в нанотехнологиях ММПСН-2008, Москва, 2008 г. ; Microscience-2010, London, UK, 2010 г.; Intermatic-2010 (VII Международная научно-техническая конференция), Москва 2010 г; EMC-2012, Manchester, UK, 2012.

### **Публикации**

Основные результаты опубликованы в 11 статьях в рецензируемых журналах, входящих в список ВАК и 12 тезисах конференций. Список публикаций приведен в конце автореферата.

## **Список публикаций по теме диссертации в рецензируемых журналах:**

1. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. (2007) Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique. *Physica E* 37, pp. 62–65.
2. Kiselev N.A., Zakalyukin R.M. , Zhigalina O.M. , Grobert N., Kumskov A.S., Grigoriev Yu. V., Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Krestinin A.V., Tretyakov Yu. D., Freitag B., Hutchison J.L. (2008) The structure of 1D CuI crystals inside SWNTs. *Journal of Microscopy* 232, pp. 335 – 342.
3. Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V. and Hutchison J.L. (2008) The electronic properties of SWNTs intercalated by electron acceptors. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 40, Issue 7, pp.2283–2288.
4. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Кумсков А.С., Киселев Н.А. (2009) Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями. Успехи химии, Том 78, Номер 9, с. 901–923.
5. Eliseev A. A. , Kharlamova M. V., Chernysheva M. V., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., Kumskov A. S., Kiselev N. A. (2009) Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic compounds. *Russ. Chem. Rev.* 78 (9), pp. 833–854.
6. 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., Zakalyukin R.M., Hutchison J.L., Freitag B., Vinogradov A.S. (2010) Structure and electronic properties of AgX (X=Cl,Br,I)-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 48, pp. 2708–2721.

7. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А. В. (2011) Моделирование структуры одномерного кристалла  $\text{COI}_2$  во внутреннем канале ОЧТ. Наукоемкие технологии, N 7, с. 21–24
8. Eliseev A. A., Yashina L. V., Verbitskii N. I., Kharlamova M. V., Chernysheva M. V., Lukashin A. V., Kiselev N. A., Kumskov A. S., Freitag B., Brzhezinskaya M. M., Vinogradov A. S., Zubavichus Y. V., Kleimenov E.V., Nachtegaal M. (2012) Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in  $\text{CuX@SWCNT}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) nanostructures. Carbon, Volume 50, Issue 11, pp.4021 – 4039.
9. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyukin R.M., Vasiliev A.L., Chernisheva M.V., Eliseev A.A., Krestinin A.V., Freitag B., Hutchison J.L. (2012) The structure of nanocomposites 1Dcationic conductor crystal@SWNT. Journal of Microscopy, Volume 246, Issue 3, pp.309–321.
10. Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Verbitskiy N.I., Ryabenko A.G., Zaytsev D.D., Eliseev A.A., Kiselev N.A. (2012) The structure of 1D and 3D  $\text{CuI}$  nanocrystals grown within 1.5-2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalysed chemical vapour deposition. Carbon, Volume 50, Issue 12, pp.4696 – 4704.
11. Kumskov A.S., Eliseev A.A., Freitag B., Kiselev N.A. (2012) HRTEM of  $1\text{DSnTe@SWNT}$  nanocomposite located on thin layers of graphite. Journal of Microscopy, Volume 248, Issue 2, pp.117–119.

#### **Список тезисов конференций:**

1. Киселев Н.А., Хатчисон Дж., Демьянец Л.Н., Жигалина О.М., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Елисеев А.А., Чернышева М.В., Фрайтаг Б., Крестинин А.В. Структура одномерных кристаллов, выращенных во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок. Тезисы

докладов XXI Российской конференции по электронной микроскопии. Черноголовка 5-10 июня 2006 г, с.14.

2. Hutchison J.L. Grobert N., Zakalyukin R. M., Eliseev A. A., Chernisheva M. V., Kumskov A. S., Grigoriev Yu. V., Krestinin A. V., Freitag B., Kiselev N. A. The behaviour of 1D CuI crystal@SWNT nanocomposite under electron irradiation. Proceedings of the EMMM–2007, Moscow, September 3-7, 2007, pp. 79–92.
3. Киселев Н.А., Закалюкин Р.М., Жигалина О.М., Демьянец Л.Н., Гроберт Н., Кумсков А.С., Григорьев Ю.В., Чернышова М.В., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Третьяков Ю.Д., Фрейтаг Б., Хатчисон Д. Структура и свойства нанокомпозитов 1Dкристалл@ОСНТ. Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейtronов и Электронов для исследования материалов. РСНЭ-2007. Москва, 12-17 ноября, 2007, с.28.
4. Киселев Н.А., Закалюкин Р.М., Жигалина О.М., Демьянец Л.Н., Гроберт Н., Кумсков А.С., Григорьев Ю.В., Чернышова М.В., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Третьяков Ю.Д., Васильев А.Л., Фрейтаг Б., Хатчисон Д. Электронная микроскопия и моделирование атомной структуры одномерных кристаллов, выращенных во внутреннем канале ОСНТ. Тезисы докладов на I Всероссийскую конференцию Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях ММПСН-2008, Москва. 12-14 марта, 2008, с.2.
5. Киселев Н.А., Закалюкин Р.М., Елисеев А.А., Васильев А.Л., Кумсков А.С., Чернышева М.В., Крестинин А.В., Фрейтаг Б. Структура нанокомпозита 1DCuBr@ОСНТ. Материалы XXII Российской конференции по электронной микроскопии. Черноголовка 2-6 июня, 2008, с.31.
6. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А. В. Структура нанокомпозита 1DCoI<sub>2</sub>@ОСНТ.

Материалы XXIII Российской конференции по электронной микроскопии. Черноголовка 2-6 июня, 2010, с.10.

7. Киселев Н.А., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Фрейтаг Б. Структура нанокомпозитов 1D катионный кристалл@OCНТ. Тезисы докладов НКРК-2010, Москва, 6-10 декабря 2010, с. 243.
8. Kiselev N.A., Zakalyukin R.M., Kumskov A.S., Vasiliev A.L., Eliseev A.A., Freitag B., Hutchison J.L. The structure of nanocomposites 1DCuBr@SWNT and 1DAgBr@SWNT. Microscience-2010, 28<sup>th</sup> june-1<sup>st</sup> luly, London, 2010, # 0035 M3.2
9. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А, Крестинин А.В. Моделирование структуры одномерного кристалла CoI<sub>2</sub> во внутреннем канале ОСНТ. Intermatic-2010(VII Международная научно-техническая конференция), 23-27 ноября 2010, Москва, с. 40.
10. Киселев Н.А., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Фрейтаг Б. Структура нанокомпозитов 1D катионный кристалл@OCНТ 5-я Международная школа молодых физиков (ISYP-V) «Космос, наука, нанотехнологии»: 18 – 20 апреля 2011, Алматы, Республика Казахстан.
11. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Вербицкий Н.И., Чувилин А.Л., Рябенко А.Г., Елисеев А.А., Киселев Н.А. Структура нанокомпозитов 1DCuI@SWNT (CVD) и 3DCuI@SWNT (CVD). Материалы XXIV Российской конференции по электронной микроскопии. Черноголовка 29 мая-6 июня, 2012, с.34.
12. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Vasiliev A.L., Chuvilin A.L., Eliseev A.A., Zaytsev D.D., Verbitsky N.I., Ryabenko A.G. The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5 – 2.5 nm SWNTs (CCVD). Proceedings of the EMC–2012, Manchester, UK, September 16-21, 2012, pp. 871–872.

## **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы 121 страница. Диссертация содержит 31 рисунок и список цитируемой работы из 135 пунктов.

В первой главе приводится обзор литературы, посвященный методам получения одностенных углеродных нанотрубок, их физическим свойствам, применению, методам формирования кристаллов в канале ОСНТ, получения нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ, их структуре и свойствам. Во второй главе описаны методы и аппаратура для работы с нанокомпозитами 1D кристалл@ОСНТ. В третьей, четвертой и пятой главах содержатся экспериментальные результаты. В заключении сформулированы основные выводы сделанные в работе.

## **Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **1.1. Одностенные углеродные нанотрубки**

В 1991 году С. Ииджима, проводя электронномикроскопические исследования катодного депозита, обнаружил и охарактеризовал многостенные углеродные нанотрубки (МСНТ) [1]. С этого момента начались интенсивные исследования их структуры и свойств. Двумя годами позже в 1993 году методом электродугового испарения в присутствии катализаторов [10,11] был получен еще более интересный материал – одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ).

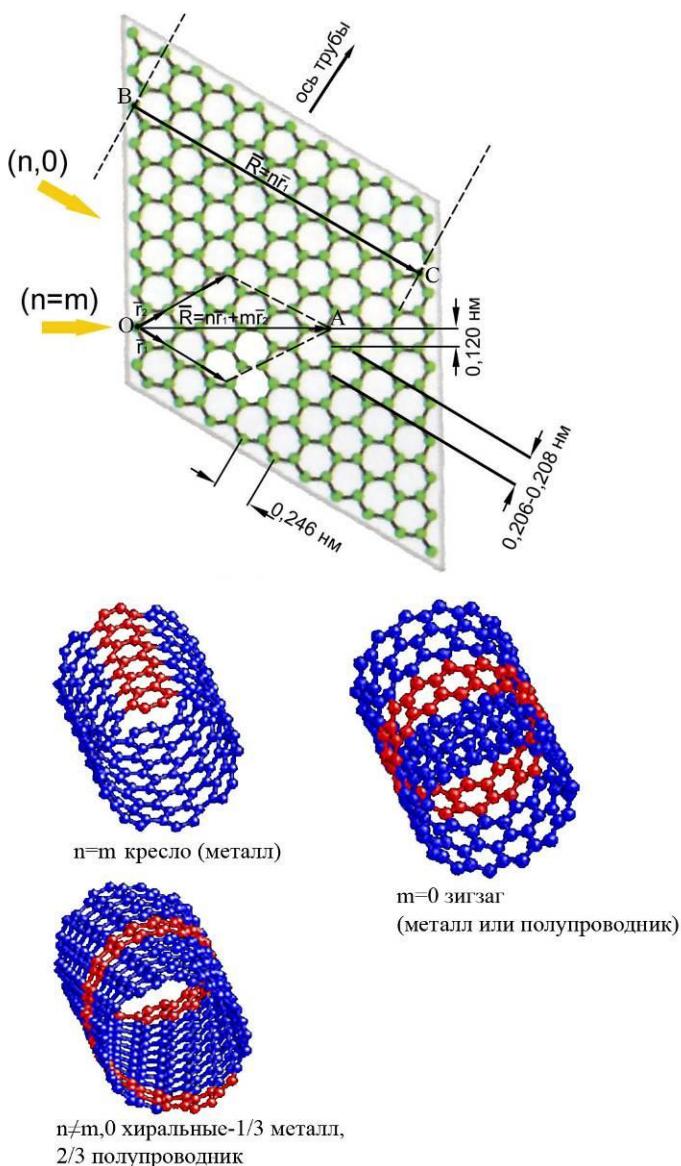
ОСНТ привлекли внимание многих исследователей во всем мире благодаря уникальной геометрической и электронной структуре: максимальный среди известных наноструктур фактор геометрической анизотропии; электронная структура, определяемая диаметром и хиральностью нанотрубок, транспортным характеристикам (тепло- и электропроводность), в сочетании с их необычным механическим поведением (высокие значения модуля Юнга, предела прочности на разрыв, сжатие, высокая трещиностойкость) и проч.

Проведенные различными методами исследования (просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) [12], электронная нанодифракция [13], сканирующая тунNELьная микроскопия (СТМ) и спектроскопия (СТС) [14,15], рамановское рассеяние и рентгеновская дифракция [16,17], измерение магнитной восприимчивости [18] показали, что нанотрубки состоят из цилиндрических графеновых слоев, в которых атомы углерода имеют  $sp^2$  гибридизацию. Как и в случае графита, каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами ковалентными связями с углом  $120^\circ$  между связями [19]. Одностенная нанотрубка образована из одиночного графенового листа свернутого в цилиндр (гексагональный слой углеродных атомов). В зависимости от способа сворачивания одиночного графенового листа, встречаются различные типы цилиндрических оболочек. Цилиндрическая структура ОСНТ описывается вектором, по которому происходит свертка графенового слоя – вектор

хиральности. Этот вектор (между совпадающими при свертке позициями графеновой плоскости) можно записать в виде:  $R=nr_1+mr_2$ , где  $r_1$  и  $r_2$  базисные вектора,  $n$  и  $m$  – целые числа (индексы хиральности), соединяет две кристаллографически эквивалентные точки О и А на двумерном графеновом листе (атомы углерода расположены в вершинах шестиугольников) (**Рис.1.1.**) Соединяя точки О-А или В-С получаем цилиндр, который характеризуется вектором  $R$  и, следовательно, парой целых чисел  $(n,m)$ . Модуль вектора  $R$  соответствует длине окружности ОСНТ, а пара целых чисел  $n$  и  $m$  определяет структуру трубы. Вектор хиральности также можно характеризовать хиральным углом  $\theta$  между вектором хиральности и базисным вектором  $a_1$  гексагонального слоя.

Существует три варианта:

- 1)  $n=m$ , пара чисел характеризующих НТ принимает вид  $(n,n)$ ,  $\theta=30^\circ$  и ОСНТ имеет тип "кресло" с металлической проводимостью [20].
- 2)  $n$  – произвольное целое число,  $m=0$ , пара чисел характеризующих НТ имеет вид  $(n,0)$ ; в этом случае  $\theta$  равно нулю и получаемая ОСНТ имеет тип "зигзаг".
- 3)  $n \neq m$  и  $n \neq 0$ , трубка называется хиральной, диаметр трубы увеличивается с увеличением числа  $n+m$  и проводимость у  $1/3$  от числа таких трубок будет металлическая, у  $2/3$  от числа таких трубок – полупроводниковая.



**Рис. 1.1.** Способы сворачивания графенового листа для образования ОСНТ.

Связь между индексами хиральности и углом  $\theta$  определяется соотношением:

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1}[(3)^{1/2}m/(2n+m)], \text{ где } 0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ.$$

Зная числа  $(n,m)$  можно вычислить диаметр получаемой трубки по формуле:

$$d = C_h/\pi = (3)^{1/2}a_{c-c}(n^2 + nm + m^2)^{1/2}/\pi,$$

где  $a_{c-c}$  длина углерод-углеродной связи (для графита  $a_{c-c}=0.1421$  нм).

В реальных углеродных нанотрубках возможно образование дефектов. Обычно оно выражается в виде нарушений гексагональности слоя, могут

встраиваться пентомеры и 7-меры. Наличие дефектов в ОСНТ приводит к изменению вектора хиральности, изгибу нанотрубки и изменению ее диаметра.

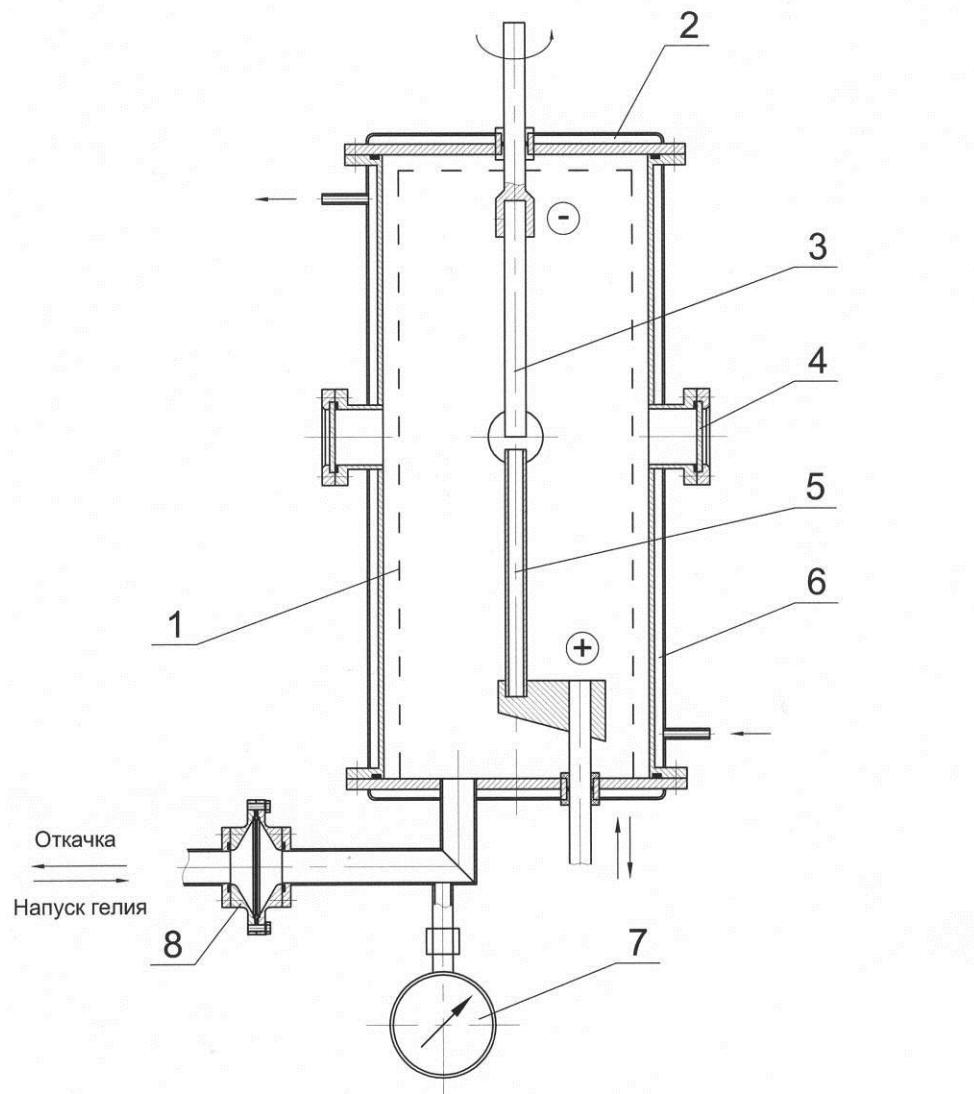
## **1.2. Методы получения ОСНТ**

Основными методами получения ОСНТ являются следующие:

1. Электродуговой метод.
2. Лазерное распыление.
3. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD).

### **1.2.1. Электродуговой метод**

В основе этого метода получения нанотрубок лежит термическое распыление графитового анода в плазме дугового разряда в атмосфере гелия. Схема одной из установок показана на **рис.1.2.** Существуют несколько видов установок для получения нанотрубок, незначительно отличающиеся друг от друга, расположением электродов (горизонтальное или вертикальное), способом подачи электродов, системой охлаждения и откачки, зависящей от габаритных требований к установке. Электроды находятся на некотором расстоянии друг от друга, при подаче напряжения 20-25 В и постоянном токе дуги 50-100А, давлении гелия 100-150 Атм и расстоянии между электродами 0,5-2мм, появляется дуговой разряд и углерод испаряется с анода, частично конденсируясь на катоде в виде осадка. Этот осадок содержит частицы углерода и лишь в небольшой области осадка имеются нанотрубки. Сажа, в виде легких хлопьев оседает на охлаждаемых стенках камеры, содержит в больших количествах фуллерены. Материал анода - графит, и обычно это длинный стержень диаметром 6мм. Катодный стержень намного короче, а его диаметр около 9мм.



**Рис.1.2.** Схема установки электродугового синтеза: 1 – экран; 2 – рубашка водяного охлаждения; 3 – катод; 4 – окно смотровое; 5 – анод+катализатор; 6 – рубашка водяного охлаждения; 7 – вакуумметр; 8 – фильтр.

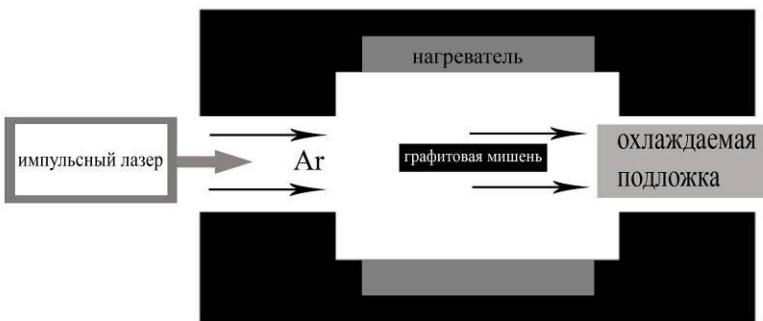
На качество получаемых нанотрубок влияет эффективное водное охлаждение стенок камеры и электродов. От диаметра катодного стержня также зависит выход готового продукта в катодном депозите. Для стабильности параметров дугового разряда желательно отдать предпочтение автоматическому устройству поддержания межкатодного расстояния.

Варьируя значения давления газа в камере и тока этим методом можно получать одностенные и многостенные углеродные нанотрубки. Продуктами

синтеза при отсутствии катализатора в основном являются многостенные углеродные нанотрубки (МСНТ). При синтезе с похожими параметрами и добавлении катализаторов, в качестве которых используются металлы группы железа, получаются ОСНТ с диаметрами от 0,7 до 2нм (Со [21], Ni [22], Fe [23]). Так же катализатором для синтеза ОСНТ могут служить смеси использование катализаторов Ni-Co, Co-Y или NiY [24]. В результате синтеза ОСНТ образуют тяжи толщиной 5-20нм, связанные Ван-дер-Ваальсовыми силами, между которыми находятся частицы катализатора окруженные аморфными или графеновыми слоями и сажевыми частицами. Недостатком электродугового синтеза является необходимость очистки материала от сажи, графита и каталитических частиц. Тем не менее, этот метод в настоящее время наиболее распространен из-за возможности получать большое количество бездефектных трубок и их большой массы (до нескольких граммов).

### **1.2.2. Лазерное распыление**

Синтез МСНТ методом лазерного испарения впервые был применен в 1995 году [25]. Годом позже [26] при добавлении катализатора (Ni,Co) в графитовую мишень получались ОСНТ. Схема установки для получения углеродных нанотрубок этим методом показана на **рис.1.3.** Суть метода состоит в следующем, в токе инертного газа (Ag) на графитовую мишень, нагретую до 1200°C, воздействуют импульсным излучением лазера. Графит, испаряемый таким образом, подхватывается потоком газа, сажа, содержащая нанотрубки, оседает на охлаждаемой подложке. Для получения ОСНТ необходимо добавлять в графитовую мишень катализатор (Ni,Co). Смесь никеля и кобальта значительно повышает выход ОСНТ [27].



**Рис.1.3.** Схема установки лазерного распыления для получения углеродных нанотрубок.

Изменяя давление газа, температурный режим и катализаторы можно воздействовать на тип, количество и качество получаемых нанотрубок.

### 1.2.3. Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD)

В данном методе катализатор наносят на твердую подложку [28], помещают в печь при температуре до 600-1100 С°, затем подают углеродосодержащий газ, который разлагается при таких температурах. Обычно в качестве источника углерода используют этилен, ацетилен. В качестве катализатора используют частицы железа, кобальта, никеля, меди. Осаждение углерода и рост нанотрубок происходит на катализаторе при температуре 550-750 С°. Изменяя параметры, влияющие на рост нанотрубок (состав углеродосодержащего газа, количество и тип катализатора, температурный режим, продолжительность процесса), можно влиять на практический выход ОСНТ и на их структуру. Диаметр ОСНТ зависит от размера частиц катализатора, на которых происходит рост нанотрубки. Так же возможно нанесения катализатора в поры мембран.

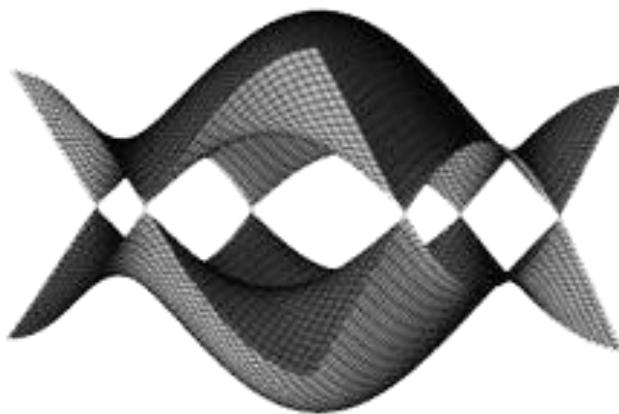
## 1.3. Свойства одностенных углеродных нанотрубок

### 1.3.1. Электронные свойства ОСНТ

Электронную структуру углеродных нанотрубок различной хиральности можно рассмотреть, исходя из зонной структуры графита [29]. Формула дисперсии энергии связывающих и антисвязывающих  $\pi$ -зон для графита, рассчитанная методом сильной связи [30,31], может быть выражена как

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)} \quad (1.1)$$

где  $t$  - интеграл переноса и  $a$  – параметр решетки ( $a=2,46$  Å). Энергетическая диаграмма первой зоны Бриллюэна графита представлена на **рис. 1.4.** В точке К происходит вырождение энергетических зон, что определяет свойства графита как полуметалла [32].



**Рис. 1.4.** Дисперсия энергии для графена в первой зоне Бриллюэна.

Исходя из сравнения геометрических структур графита и ОСНТ, можно видеть, что основное различие между ними – в граничных условиях. Графеновая плоскость обычно рассматривается как бесконечно протяженная, в

то время как ОСНТ может быть рассмотрена подобным образом лишь в направлении оси трубы. Следовательно, в направлении оси трубы, где периодичные граничные условия такие же, как и в графите, волновой вектор будет изменяться подобным образом, т. е. квазинепрерывно, в то время как граничные условия циклической волновой функции при обходе трубы по кругу дают набор дискретных компонент волнового вектора. После применения условия Борна - Кармана можно получить для  $k_x$  следующее выражение: для трубы типа «кресло»:

$$n\sqrt{3}k_{x,q}a = 2\pi q, \quad q = 1, \dots, 2n. \quad (1.2)$$

Если подставить (1.2) в выражение (1.1), то получим зависимость энергии от волнового вектора для ОСНТ для трубы типа «кресло»:

$$E_q^{\text{кресло}}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad \left(-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}\right) \quad (1.3)$$

Где  $k$  параллелен вектору  $\vec{K}_2 = \frac{\vec{b}_1 - \vec{b}_2}{2}$ , то при  $k=2\pi/3a$  получим:

$$E_q^{\text{кресло}}\left(k = \frac{2\pi}{3a}\right) = \pm t \sqrt{2 + 2 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right)} \quad (1.4)$$

Таким образом, в этой точке происходит пересечение зон при  $q=n$  независимо от числа  $n$ , т. е. от диаметра ОСНТ. Отсюда можно заключить, что все ОСНТ типа «кресло» ( $n, n$ ) будут проявлять металлические свойства.

В случае ОСНТ типа «зигзаг» ( $n, 0$ ) дискретно будет меняться волновой вектор  $k_{y,q}$ :  $nk_{y,q}a = 2\pi q$ . Уравнение (1.1) в центре зоны Бриллюэна ( $k=0$ ) будет иметь вид:

$$E_q^{\text{зигзаг}}(k=0) = \pm t \left( 1 + 2 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right) \quad (1.5)$$

Таким образом, при  $q=2n/3$  происходит пересечение зон. Следовательно, можно сделать вывод, что ОСНТ типа  $(n, 0)$  будут проявлять металлические свойства, если  $n$  будет кратно трем, в любом другом случае ОСНТ типа «зигзаг» будут полупроводниками. Это подтверждают эксперимент и теоретические расчеты [33].

Таким образом для ОСНТ наблюдается закономерное изменение электронной структуры в зависимости от диаметра и направления вектора хиральности  $(n,0)$  – металлическими при  $n=3k$  (где  $k$  – целое число) и полупроводниковым при  $n \neq 3k$ . Хиральные нанотрубки могут быть также либо металлическими, либо полупроводящими в зависимости от направления вектора хиральности и диаметра трубки. Дрессельхауз и ее коллеги [34] показали, что металлическая проводимость возникает, когда разность индексов нанотрубки кратна трем. Таким образом, треть хиральных трубок являются металлическими, а две трети – полупроводящими. Суммируя вышеприведенное обсуждение, можно сказать, что, как ожидается, все ОСНТ типа «кресло» являются металлическими, тогда как одна треть зигзагообразных и хиральных трубок должна быть также металлической, а остальные – полупроводящими [34,35]

### **1.3.2. Измерение сопротивления ОСНТ**

Впервые результаты эксперимента по измерению удельного сопротивления пучка одностенных углеродных нанотрубок, четырехзондовым методом с помощью зондов из МСНТ, были опубликованы в 1996 году [36]. Величина удельного сопротивления колебалась в диапазоне от 0,34 до 1 мкмОм м при температуре 300К. Это значение оказалось рекордным для углеродных волокон. Через год той же группой были проделаны измерения на покрытиях из жгутов нанотрубок с использованием зондов из МСНТ. Величина значения

удельного сопротивления сильно зависела от плотности покрытия при их прессовке и росла с повышением температуры, но падала при низких температурах.

В 1997 году удалось изолировать отдельную одностенную нанотрубку и, положив на платиновые контакты, нанесенные на кремниевую подложку измерить ее вольтамперные характеристики [37]. При температуре 5 мК наблюдались щели на вольтамперных кривых в районе нулевого смещающего напряжения. Было доказано, что в одиночных трубках происходил одноэлектронный транспорт тока. В дальнейшем, продолжая исследования [38], в опытах с помощью СТМ и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) удалось показать, что хиральные трубы обнаруживали как полупроводниковые свойства, так и металлические, что совпадает с теорией. Также с теорией совпадали и свойства трубок типа «кресло» и «зигзаг».

### **1.3.3. Магнитные свойства ОСНТ**

Графит имеет сильно анизотропную большую отрицательную магнитную восприимчивость. Магнитные свойства трубы должны соответствовать модели свернутого в цилиндр графенового листа [39-41]. В работе [42] измерения различных модификаций углерода, в том числе и ОСНТ, с помощью СКВИД-магнетометра, показали, что нанотрубки имеют большую диамагнитную восприимчивость, чем графит. Так как трубы были не ориентированы, то не представляется возможным уточнить какая это восприимчивость: вдоль оси трубы или поперек. Также не ясно, к какому типу принадлежали эти трубы. Дальнейшие магнитные исследования продолжают многие исследователи по всему миру, однако, все еще многие вопросы остаются открыты.

### **1.3.4. Оптические свойства ОСНТ**

В некоторых работах [43-47] исследуются нелинейные оптические свойства одностенных углеродных нанотрубок, которые сильно зависят от

хиральности нанотрубок. Из-за того, что в образцах трудно добиться однородности по типу нанотрубок, эти данные нуждаются в дополнительной проверке. В 1995 году группа исследователей [49] использовала метод элипсометрии для определения диэлектрической функции  $\epsilon(\lambda)$  для трубок на подложке, выровненных перпендикулярно и параллельно ей. Пленки с трубками, находящиеся перпендикулярно подложке, оптически изотропны. Оптические свойства пленок из трубок, лежащих параллельно подложке, зависят от того, поляризован свет параллельно или перпендикулярно трубкам.

### **1.3.5. Механические свойства ОСНТ**

На сегодняшний день имеется большое количество публикаций о различных механических свойствах одностенных углеродных нанотрубок. Хиральность нанотрубки влияет на ее электронные свойства, но в литературе не встречаются данные о значительном влиянии хиральности на ее механические свойства. При расчетах механических свойств, ОСНТ обычно рассматривают как тонкую цилиндрическую оболочку, не имеющей сплошной стенки [49,50]. В результате качественной оценки, модуль Юнга такой системы имеет величину  $E \sim 6 \times 10^{12}$  Па [51] и не зависит от ее диаметра. Что значительно превосходит значения модуля Юнга большинства прочных металлов (сталь, молибден, медь и др.), лежащих в диапазоне 10-30 ГПа. При количественных расчетах, основанных на современных методах квантовой механики и молекулярной динамики, учитывающих расположение атомов и взаимодействие между ними, можно установить зависимость механических свойств от хиральности и наличия дефектов. Результаты расчетов [52-57] различных авторов сильно различаются. В связи с трудностями при манипулировании наноразмерными объектами, достоверные экспериментальные данные по измерению модуля Юнга получить достаточно сложно. В работе [58] при помощи просвечивающего электронного микроскопа на наборе трубок различной длины было получено значение модуля Юнга  $E = 1,3 \pm 0,45$  ТПа.

С помощью сканирующего зондового микроскопа [59] определялись резонансные характеристики «бумаги» из жгутов ОСНТ различной длины заполненных фуллеренами и незаполненных. Было установлено, что в результате заполнения ОСНТ фуллеренами повышается значение среднего модуля упругости по отношению к изгибу  $E_d$  от  $240 \pm 105$  до  $650 \pm 150$  ГПа.

При нагрузке в радиальной проекции сжатие увеличивается с ростом внешнего диаметра нанотрубки. Такие наблюдения проводились с помощью атомно-силового микроскопа [60]. Жесткость в этом направлении значительно ниже, чем в продольном растяжении или сжатии. И может быть обусловлено не только механической нагрузкой, а также Ван-дер-ваальсовым взаимодействием с подложкой. Радиальное сжатие обратимо для жгутов ОСНТ.

Торсионные свойства экспериментально изучались в работе [61] на ОСНТ, выращенных на кремниевой подложке. Основная проблема в измерениях состоит в невозможности точно определить диаметр ОСНТ и хиральность, от которой может зависеть эти свойства. Для агрегатов из нанотрубок модуль торсионного сдвига равен  $0,41 \pm 0,36$  ТПа.

Некоторые выдающиеся свойства ОСНТ, которые могут быть полезны для их применения, можно свести в таблицу.

**Таблица 2.** Некоторые выдающиеся свойства ОСНТ [4]

Свойства	Значения	Комментарии
Аспектное соотношение	$\sim 1000\text{-}10000$	Возможно выше
Удельная поверхность	$\sim 2\text{--}780\text{ м}^2/\text{г}$	В случае рассмотрения обоих поверхностей открытых ОСНТ
Прочность на растяжение	$>45\text{ ГПа}$	По другим данным из литературы может достигать 100 ГПа
Модуль упругости при растяжении	$1\text{--}1,3\text{ ТПа}$	Зависит от диаметра ОСНТ. Тут он больше 1 нм
Термическая стабильность	$>3000^\circ\text{C}$	В отсутствии кислорода
Электрическая проводимость	$10^4\text{--}10^7\text{ См/см}$	Лучше, чем у меди
Транспорт тока	Баллистический, вплоть до сверхпроводящего	$T_c < 1\text{ К}$
Теплопроводность	$\sim 6\text{--}10\text{ 000 Вт/м}\cdot\text{К}$	Лучше, чем у алмаза
Электронная эмиссия	$10^6\text{--}10^9\text{ А/см}$	Рекордно высокая

## **1.4 Применение ОСНТ**

Из-за ряда своих уникальных физических и механических свойств ОСНТ могут применяться в различных областях техники и электроники. Так же могут использоваться в макромасштабных изделиях или деталях, где «работают» массивы ОСНТ или в наноразмерных устройствах – одиночные ОСНТ [62].

Одним из основных направлений потенциального технологического применения углеродных ОСНТ является создание на их основе полевых транзисторов нового поколения. На протяжении последних 40 лет в соответствии с законом Г. Мура, плотность транзисторов в интегральных схемах, и, соответственно, производительность микропроцессоров удваивается каждые 18 месяцев. В настоящее время наибольшее распространение получили 65- (2006 г.) и 32-нанометровые (2009 г.) технологии, где соответствующая цифра характеризует минимальный размер элемента маски, используемой в процессе литографии при создании микросхем. До настоящего времени быстродействие вычислительной техники увеличивалось за счет увеличения плотности размещения транзисторов, т.е. уменьшения их размеров фактически без изменения принципиальной схемы устройства.

Создание новых поколений компьютеров делает востребованными разработку наноразмерных микроэлектронных компонентов. Уменьшение размеров транзистора приводит к необходимости создания его элементов, характерные размеры которых (например, длина канала) сравнимы с толщиной нескольких атомарных слоев. Так, для 32-нм технологии длина канала составляет всего 20 нм. Однако при уменьшении размера транзистора все сильнее проявляются квантовые эффекты, и возникает проблема переноса заряда путем туннелирования электрона через “закрытый” канал. Использование единичных нанотрубок в качестве канала полевого транзистора позволяло бы не только решить проблему стока заряда, но и добиться существенного уменьшения его геометрических размеров [63]. Таким образом,

актуальность создания электронных устройств на основе ОСНТ обусловлена тенденцией миниатюризации, а также ограниченностью подходов нанолитографии для формирования элементов микросхем размером  $<10$  нм.

Наноэлектромеханические системы (НЭМС) – наноразмерное устройство, преобразующее электрический сигнал в механическое движение, являются перспективной отраслью развития нанотехнологий. ОСНТ, обладая высокой химической стабильностью, малым размером и уникальными электрическими характеристиками идеально подходят на роль элементов для НЭМС. В одной из таких систем в результате химической адсорбции атомов или молекул на открытых концах ОСНТ она приобретает электрический дипольный момент. Этот диполь может быть приведен в движение с помощью неоднородного электрического поля [64].

Проводимость ОСНТ зависит от ее хиральности, это свойство дает возможность создания наноразмерных диодов и транзисторов, полупроводниковых гетероструктур - меняя хиральность (проводимость) по длине всей ОСНТ. Еще в 1996 г. была рассмотрена возможность создания электронного перехода между ОСНТ различной хиральности [65,66], которая была экспериментально реализована в пределах единичной ОСНТ [63,67]. Поскольку тип проводимости зависит от структуры нанотрубки, для создания *p-n* перехода необходимо изменение ее электронных свойств на определенном участке. Такое изменение возможно благодаря образованию дефектов в графеновом слое в виде 5- и 7-членных колец [66,67]. При этом две части НТ, обладающие различной атомарной и электронной структурами, образуют переход “металл-металл”, “металл-полупроводник” или “полупроводник-полупроводник”. Очевидно, что углеродная нанотрубка с переходом “металл-полупроводник” обладает свойствами молекулярного диода [68]. Помимо диода возможно создание и более сложных систем, таких как логические элементы [67,69]. На сегодняшний день на основе углеродных НТ созданы опытные образцы диодов, транзисторов и простейших логических схем [70-74]. Однако

контролируемое внедрение дефектов в структуру НТ оказывается пока недостижимым.

Высокое аспектное соотношение и проводимость позволяет применять ОСНТ в композитах, которые могут быть использованы в экранирующих элементах автомобилей и самолетов [75]. В электронике ОСНТ, благодаря их способности выдерживать рекордную плотность тока, можно использовать для контактов в микросхемах. Модуль упругости ОСНТ порядка 1,5 ТПа, тяжи из нанотрубок или отдельные нанотрубки могут быть встроены в матрицы других материалов для получения высокопрочных, армирующих композитов. Возможность заполнения ОСНТ газообразными и жидкими веществами привлекла значительный интерес группы авторов [76], которые нашли возможность использования ОСНТ в качестве каналов в устройствах для селективной транспортировки, разделения и очистки газов.

Уже сейчас [77-80] ОСНТ используют как полевые эмиттеры. По сравнению с остриями из Si или W ОСНТ обладают ещё и тем преимуществом, что они не распыляются при нагревании в вакууме, химически инертны и выдерживают очень большую плотность тока. Это направление использования ОСНТ наиболее продвинуто по сравнению с другими. Катоды на основе одиночных ОСНТ уже используются для создания электронных пушек для следующего поколения просвечивающих и сканирующих электронных микроскопов [81]. Такие источники электронов имеют малый разброс по энергиям и очень высокую яркость.

Несмотря на большое количество возможных областей применения ОСНТ, бурный рост их применений сдерживается трудностями манипулирования одиночными ОСНТ, проблемой создания контактов, а также тем обстоятельством, что в большинстве случаев неизвестно, какой тип проводимости имеет данная ОСНТ (полупроводниковый или металлический).

## **1.5 Заполнение ОСНТ различными материалами**

Электронные свойства бездефектных ОСНТ очень чувствительны к их геометрической структуре и полностью определяются вектором хиральности нанотрубки [34,82]. В зависимости от структуры углеродные НТ могут проявлять как металлический, так и полупроводниковый характер проводимости [14]. Однако, сильная зависимость функциональных свойств от вектора свертки (и, в частности, от диаметра) нанотрубки является не только достоинством, но и серьезным недостатком углеродных наноструктур: несмотря на то, что одностенные нанотрубки были открыты 20 лет назад, эффективных методов получения или выделения ОСНТ, обладающих заданной хиральностью, в настоящий момент практически не существует [63,83]. В связи с этим, особый интерес представляет поиск методов направленного изменения электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок, без необходимости их разделения по хиральности [62].

ОСНТ, полученные электро-дуговым методом, обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром 1,34-1,47 нм и максимальным среди всех известных структур параметром геометрической анизотропии, что делает их исключительно привлекательными в качестве темплата при формировании одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок [6]. Химический дизайн ОСНТ путем их заполнения подходящими электропроводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создать новый класс наноструктур на основе нанотрубок, перспективных в качестве активных элементов электронных устройств и цепей. При этом внедрение материала во внутренний канал нанотрубки может приводить как к полному изменению зонной структуры нанотрубки (при эффективном взаимодействии внедренного нанокристалла со стенками нанотрубки, как, например при фторировании трубок) [31], так и приводить лишь к смещению электронной плотности в приближении жесткой зонной структуры [84]. В простейшем случае, внедрение донора электронов (с

уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках трубок, что проявляется в улучшении проводимости композита 1D кристалл@ОСНТ; тогда как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние [85,86]. При этом электронные свойства композитов будут определяться обобщенной электронной плотностью ОСНТ и связанной с ней электронной плотностью на одномерном кристалле. Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов (например, при заполнении половины трубы),  $p$ - $n$ -переходы внутри единичной нанотрубки.

Дополнительным стимулом к развитию этого направления является возможность получения нанокомпозитных материалов со свойствами, не характерными для незаполненных ОСНТ, например, обладающих сверхпроводимостью или ферромагнитным поведением после внедрения в их каналы фуллеридов или магнитных наночастиц (Fe, Co), соответственно [87,89]. Внедрение функциональных материалов – магнитных, металлов или полупроводников – дает возможность управлять проводимостью этихnanoструктур с помощью внешних воздействий, например, магнитного поля или освещения.

При кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок, реакционная зона ограничивается их стенками, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе [87]. Следовательно, размеры нанокристаллов в поперечном направлении определяются уникально малым диаметром канала ОСНТ (~0,4-3 нм)[6]. При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и

управлять их формой и анизотропией, что представляет огромный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для прикладных целей [6]. Полученные таким образом нанокомпозиты представляют собой новый класс наноразмерных материалов, которые потенциально могут быть использованы как основные элементы наноэлектронники, в качестве полевых эмиттеров, служить для повышения прочности и износостойкости конструкционных материалов.

Основополагающей работой для этого направления исследований является статья 1993 года, в которой С. Ииджима впервые использовал многостенные нанотрубки в качестве “молекулярных контейнеров” для свинца [90]. Эта работа стала экспериментальным подтверждением теоретических расчетов, выполненных в 1992 году и показавших достаточно высокие значения капиллярных сил в углеродных нанотрубках, позволяющих удерживать газы и жидкости в их внутренних каналах [91]. Позднее эта идея была развита другими исследователями, разработавшими методы контролируемого заполнения углеродных нанотрубок самыми разнообразными молекулярными соединениями, нанокластерами или наночастицами, включая фуллерены, металлы, оксиды или галогениды металлов [6,86,87,92].

## **1.6. Формирование кристаллов во внутреннем канале ОСНТ**

В настоящее время существует несколько подходов к заполнению углеродных нанотрубок [87]. Общая схема получения нанокомпозитов “соединение X@ОСНТ” включает два основных направления: заполнение в процессе роста нанотрубок (*in-situ*) и внедрение из газовой или жидкой фазы после синтеза углеродных нанотрубок (*ex-situ*). В свою очередь, *ex-situ* методы в зависимости от пути внедрения вещества внутрь канала могут быть подразделены на методы заполнения из газовой и жидкой фазы (растворов, сверхкритических растворов или расплавов) [93]. Но далеко не все методы подходят для формирования кристаллов в канале ОСНТ.

### **1.6.1. Заполнение ОСНТ в процессе их роста (*in-situ*)**

Метод заполнения одностенных углеродных нанотрубок в процессе их каталитического роста (или *in-situ* метод) является прямым, одноступенчатым и, как следствие, самым простым из всех известных подходов. Сегодня существует два метода получения нанотрубок, которые позволяют реализовывать *in-situ* стратегию для внедрения неорганических соединений в каналы нанотрубок: это процесс CVD и электродуговой синтез. В подавляющем большинстве исследований указывается на возможность заполнения канала в процессе роста для многостенных трубок, тогда как заполнение ОСНТ наблюдается лишь в единичных случаях [62,87].

Согласно литературным данным, в настоящее время известно лишь небольшое количество работ, посвященных заполнению одностенных нанотрубок в процессе роста. Авторы этих исследований используют только электродуговой метод формирования композитов [87]. Отметим, что в применении к одностенным нанотрубкам основным недостатком стратегии *in-situ* является его низкая эффективность по сравнению с заполнением многостенных нанотрубок – практический выход заполненных ОСНТ составляет не более нескольких процентов. Указанные ограничения *in-situ* методов, в том числе и в применении к одностенным нанотрубкам, способствовали разработке *ex-situ* подходов к заполнению ОСНТ.

### **1.6.2. *Ex-situ* заполнение ОСНТ**

Заполнение предварительно синтезированных нанотрубок (*ex-situ* метод) является наиболее универсальным методом, поскольку позволяет заполнять одностенные нанотрубки практически любыми материалами. Этот подход осуществляется в несколько этапов и может быть проведен из газовой или жидкой фазы в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находится внедряемое соединение в момент контакта с углеродными нанотрубками [87]. Синтез из жидкой фазы, который часто называют капиллярным методом,

подразумевает применение методов мягкой химии для введения в нанотрубки супензий, растворов или расплавов низкоплавких соединений. При этом жидккая фаза как бы “втягивается” во внутренние каналы нанотрубок за счет капиллярных сил. Для наблюдения капиллярного эффекта ключевым фактором является взаимодействие между жидкостью и твердой поверхностью стенок трубок – соединение должно хорошо смачивать ОСНТ. При использовании *ex-situ* методов заполнения нанотрубок важными параметрами также являются растворимость, температура плавления, кипения и разложения внедряемых соединений, а также диаметр ОСНТ. Кроме того, поскольку каналы нанотрубок, как правило, заполнены адсорбированными молекулами газов, и по крайней мере один из концов закрыт фуллереновой полусферой, для применения *ex-situ* методов требуется дополнительная стадия открытия концов нанотрубок и проведение экспериментов в вакууме [86].

Первой стадией *ex-situ* методов заполнения углеродных нанотрубок обычно является процедура открытия их концов, которую можно осуществлять двумя основными способами [86,93]. Первый из них включает термическую обработку в окисляющем газе (в сухом воздухе или кислороде), второй – обработку окислителями, используя концентрированные кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ), перекись водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , тетраоксид осмия  $\text{OsO}_4$  или смесь  $\text{HF}/\text{BF}_3$  [90,95]. Обычно эти же реагенты применяют и для удаления каталитических частиц, загрязнений аморфным углеродом, полиарomaticкими оболочками и частицами графита. Однако для открытия нанотрубок процедуры очистки не достаточно, и требуется дополнительная обработка окисляющими агентами.

Известно, что решетка графита очень устойчива к химическим воздействиям, в результате чего окисление происходит в точках локализации структурных дефектов или гетероциклов. Таким образом, более высокая реакционная способность пятичленных углеродных циклов по сравнению с шестичленными циклами стенок нанотрубок может быть использована для

удаления замыкающих полусфер (фуллереновых фрагментов), на концах нанотрубок. То есть на первых этапах окисления происходит разрушение концов нанотрубок, а дальнейшее окисление происходит с открытых концов: наблюдается как бы укорочение нанотрубок. У ОСНТ частичному окислению подвергаются также их стенки. Этот факт открывает возможность заполнения одностенных нанотрубок не только через концы, но и через стенки ОСНТ.

#### **1.6.2.1. *Ex-situ* заполнение ОСНТ из газовой фазы**

Метод заполнения нанотрубок из газовой фазы по заполнению ОСНТ встречаются достаточно редко [87]. Заполнение углеродных нанотрубок из газовой фазы предполагает контакт предварительно открытых НТ с парами внедряемого соединения, который, как правило, осуществляют в вакууме при высоких температурах [87]. Запаянную ампулу нагревают до температуры испарения или сублимации вводимого материала или немного выше нее. В процессе отжига происходит диффузия или капиллярная конденсация паров внедряемого соединения в каналах нанотрубок, а в ходе охлаждении системы – его кристаллизация.

Одним из недостатков метода является преимущественное образование отдельных кластерных частиц, в то время как для практического использования композитов требуется непрерывное заполнение внутренних каналов нанотрубок.

#### **1.6.2.2. *Ex-situ* заполнение ОСНТ из жидкой фазы, внедрение из расплавов**

Заполнение ОСНТ из жидкой фазы проводят так называемым капиллярным методом, включающим в себя пропитку открытых нанотрубок растворами или расплавами выбранных соединений [62,101,102]. Последний способ является наиболее предпочтительным, поскольку позволяет избежать обработки нанотрубок жидкой фазой, ведущей к загрязнению растворителем, а

также стадии фильтрации, приводящей к уплотнению полученного нанокомпозита. Для удаления избытка соединения, оставшегося на внешней поверхности ОСНТ, часто требуется процедура отмычки образца или его нагревания в динамическом вакууме. Таким образом, описанная *ex-situ* стратегия является многоступенчатой и осуществляется в 2-4 стадии. Этот метод часто предполагает дальнейшую модификацию композитов отжигом при высоких температурах, фотолизом, воздействием электронным пучком, химическим или термическим восстановлением (либо окислением) для формирования в каналах ОСНТ наночастиц металлов или их оксидов.

Основной особенностью методов заполнения из жидкой фазы является зависимость эффективности внедрения от физических взаимодействий между заполняющей жидкостью и твердой поверхностью нанотрубок, подчиняющихся закону Юнга-Лапласа для капиллярного смачивания:  $\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$ , где  $\gamma$  – поверхностное натяжение,  $r$  – радиус кривизны,  $\theta$  – угол смачивания (угол контакта между жидкостью и твердой поверхностью),  $\Delta P$  – разница давлений на границе раздела жидкость-пар. Как было показано теоретически, а впоследствии доказано и экспериментально, капиллярные эффекты проявляют себя не только в микро-, но и в нанометровом диапазоне [103]. Было показано, что основным параметром определяющим возможность интеркаляции соединения в канал ОСНТ из жидкой фазы является величина поверхностного натяжения вводимого соединения или растворителя, определяющая эффективное смачивание поверхности нанотрубок (“наносмачивание”) [87]. Кроме этого, важными параметрами для *ex-situ* метода заполнения из жидкой фазы являются:

- 1) Вязкость жидкого материала, влияющая на кинетику заполнения нанотрубок; 2) Давление паров, позволяющее оценить возможность их внедрения совместно с жидкостью. 3) Диаметр ОСНТ. Последний определяет не только радиус кривизны, а следовательно, и величину поверхностного натяжения для вводимого материала, но и предельный размер внедряемых

объектов – молекул, газов или растворов, т.е. их способность войти в поры нанотрубок без стерических затруднений.

Резюмируя вышеизложенные факторы, отметим [62], что для втягивания жидкого материала в каналы одностенных нанотрубок, он должен удовлетворять ряду требований [102]. Во-первых, углеродные нанотрубы должны быть открыты с обоих концов. Во-вторых, жидкая фаза должна эффективно смачивать поверхность ОСНТ, и следовательно, обладать коэффициентом поверхностного натяжения  $\gamma < 130\text{--}170 \text{ мН/м}$ . Очевидно, это исключает прямое заполнение ОСНТ многими расплавами, но позволяет использовать большинство органических и неорганических растворителей, таких как вода ( $\gamma = 72 \text{ мН/м}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) или бензол ( $\gamma = 28,9 \text{ мН/м}$ ). Наконец, точка плавления внедряемых материалов или температура их разложения не должна превышать  $800^\circ\text{C}$  для предотвращения разрушения ОСНТ в процессе синтеза композитов при температурах выше  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  в углеродных нанотрубках появляется множество дефектов, приводящих к их дальнейшему разрушению.

Проблема непрерывного и однородного заполнения каналов ОСНТ была решена при использовании *ex-situ* метода заполнения нанотрубок из расплава, который позволяет в 2-3 раза (по сравнению с методами мягкой химии) увеличить степень их заполнения [5,87,104]. Этот метод основан на капиллярном внедрении расплавов в каналы одностенных нанотрубок. Процесс заполнения обычно проводят в вакууме при температурах на  $10\text{--}100^\circ\text{C}$  превышающей точку плавления вводимого материала, с последующим медленным охлаждением системы для кристаллизации внедренных наночастиц [102]. В качестве исходных соединений используют, как правило, галогениды, оксиды или легкоплавкие элементарные вещества, поскольку они чаще всего обладают сравнительно низким поверхностным натяжением.

В 1999 году Дж. Слоан (J. Sloan) впервые показал эффективность применения капиллярного метода заполнения одностенных нанотрубок

эвтектическими смесями  $(KCl)_x(UCl_4)_y$  и  $AgCl_xBr_y$  [96]. В его работе было использовано по три различных состава для  $(KCl)_x(UCl_4)_y$  ( $x:y = 73,2:26,8; 50:50$  и  $39,33:60,67$ ) и  $AgCl_xBr_y$  ( $x:y = 100:0; 20:80$  и  $0:100$ ). Для каждого из них смесь галогенидов помещали в ампулу вместе с ОСНТ, отпайвали ее в вакууме и затем выдерживали в течение 30 минут при температурах, на  $100^{\circ}C$  выше точки ликвидуса или плавления соединений. Полученные образцы были охлаждены со скоростью  $3-5^{\circ}C/\text{мин}$  и исследованы методом ПЭМ высокого разрешения. Эти измерения в большинстве случаев показали формирование монокристаллических наночастиц  $(KCl)_x(UCl_4)_y$ .

Условия заполнения нанотрубок несколько варьировалось в различных работах – скорость нагрева в среднем составляла  $3-10^{\circ}C/\text{мин}$ , время выдержки образца при максимальной температуре синтеза изменялось в пределах от 20 минут до 6 часов, а скорость охлаждения не превышала  $1-5^{\circ}C/\text{мин}$ . В некоторых случаях для достижения высокой степени заполнения нанотрубок системы выдерживали при температуре синтеза в течение 20 часов, а для увеличения кристалличности наночастиц охлаждение проводили со скоростью  $0,1^{\circ}C/\text{мин}$  [101,105].

В ряде работ ОСНТ, заполненные соединениями различной природы – простыми веществами (S, Se, Te, I<sub>2</sub>, Re, Bi, Pt, Au, Ru, Fe, Ag), фуллеренами (C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>80</sub>), эндофуллеренами (Gd@C<sub>82</sub>), галогенидами ((Li/Na/K/Rb/Cs/Cu)I, (Ba/Fe/Co/Pb)I<sub>2</sub>, (Tb/Gd/Ho/Nd)Cl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, ThCl<sub>6</sub>, Ag(Br/I), AgCl<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>, CdCl<sub>2</sub>, (KCl)<sub>x</sub>(UCl<sub>4</sub>)<sub>y</sub>), оксидами (Re<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, PbO, UO<sub>2</sub>, CoI<sub>2</sub>), гидроксидами (CsOH) и халькогенидами (SnSe, HgTe и CdBr<sub>2-x</sub>Te<sub>x</sub>) [6,71,74,96-98,105]. Согласно результатам этих работ, в большинстве систем наночастицы носили кристаллический характер. Это позволило авторам работ создавать на основе полученных изображений модели структур низкоразмерных кристаллов, которые достаточно сильно отличались от объемных соединений как своей симметрией, так и длинами связей и величинами углов. Эти искажения обусловлены пространственным ограничением формируемого одномерного

нанокристалла стенками одностенных нанотрубок и подстройкой структуры наночастицы к внутреннему диаметру ОСНТ.

Резюмируя все описанные закономерности расплавного метода отметим [62], что основными его достоинствами, кроме возможности заполнения ОСНТ широким спектром материалов, является его относительная простота, однородность получаемых образцов, высокая степень заполнения каналов нанотрубок (до 90%) и высокая кристалличность получаемых наночастиц. Большим достоинством является также отсутствие загрязнений систем «1D кристалл@ОСНТ» растворителями и побочными продуктами синтеза (оксидами, карбидами). Таким образом, капиллярный метод заполнения одностенных нанотрубок из расплава по совокупности описанных параметров является самым эффективным из всех существующих в настоящее время подходов, что делает его использование для создания композитов на основе ОСНТ наиболее перспективным.

## **1.7. Структура и свойства композитов «1D кристалл@ОСНТ» (X@ОСНТ)**

Наноструктуры «1D кристалл@ОСНТ» представляют огромный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Однако, в связи с сравнительно молодой историей этого направления науки (менее 10 лет), работы, посвященные исследованию необычных свойств композитов «1D кристалл@ОСНТ», встречаются достаточно редко [62,87]. Более того, на настоящий момент опубликовано крайне мало теоретических работ, дающих теоретическое предсказание структуры и электронных свойств заполненных углеродных нанотрубок. Основные ожидания экспериментаторов основаны на предполагаемой возможности изменения ширины запрещенной зоны ОСНТ благодаря их заполнению электрон-донорными или акцепторными соединениями или изменения атомной и зонной структуры внедренных

соединений за счет вынужденных структурных деформаций материала в каналах одностенных нанотрубок.

Известно, что внедрение кристаллов в одностенные нанотрубки оказывает сильное влияние на морфологию и кристаллическую структуру инкапсулированных наночастиц [87]. Кроме того, многие авторы наблюдали ряд структурных отклонений в композитах «1D кристалл@ОСНТ» по сравнению с объемными материалами. Фактически, эти изменения включают в себя наличие преимущественной ориентации кристалла по отношению к оси нанонити, уменьшение координационного числа атомов, изменение параметров решетки по сравнению с объемными материалами, а также образование нанокристаллов с нехарактерной для объемных материалов кристаллической решеткой [6,87] Существование преимущественной ориентации нанокристалла вызвано необходимостью максимального сохранения стехиометрии соединения [104], тогда как уменьшение координации атомов и изменение параметров решетки нанокристалла в радиальном направлении, очевидно, является следствием пространственного ограничения нанокристалла стенками ОСНТ [6,104]. Параметры решетки кристалла вдоль оси нанотрубки претерпевают менее значительные искажения, поскольку в этом направлении пространственных ограничений для него практически не существует. Тем не менее, ряд работ указывает на сжатие кристаллической решетки вдоль оси ОСНТ [87,105]. Наблюдаемое искажение решеток очень существенно и может достигать 14%, что по всей видимости определяется растяжением ячейки соединений в канале ОСНТ в радиальном направлении.

В ряде работ было показано, что склонность материала к кристаллизации в каналах нанотрубок может, с одной стороны, зависеть от диаметра нанотрубки, а с другой – от способности стенки ОСНТ к деформации. Действительно, обнаружено, что стенки ОСНТ малых диаметров подстраиваются под структуру нанокристалла настолько, что сечение композита может иметь овальную форму [106]. Интересно, что при заполнении

$\text{PbI}_2$  двустенных нанотрубок тех же диаметров, частицы оказываются аморфными, что, по-видимому, связано со значительно меньшей деформируемостью стенок ДСНТ по сравнению с ОСНТ, что и не позволяет формироваться нанокристаллу. Интересно отметить, что все описанные структурные особенности одномерных нанокристаллов характерны только для заполненных ОСНТ, в противоположность многостенным нанотрубкам, обладающих значительно большими внутренними диаметрами.

Структурные особенности композитов «1D кристалл@ОСНТ» определяют возможность проявления в этих системах необычных физических свойств, в особенности это касается их магнитных и транспортных характеристик. В 1998 году в работе Л. Григоряна (L. Grigorian)[107] было показано, что электрическая проводимость композитов  $\text{I}@ОСНТ$  существенно увеличивается по сравнению с чистыми нанотрубками, что, согласно мнению авторов, является следствием переноса заряда от стенок нанотрубок к наночастицам йода, обладающим акцепторными свойствами. К сожалению, данный результат не может считаться полностью достоверным, поскольку в системах  $\text{I}@ОСНТ$  наблюдалось внедрение атомов йода в поры между нанотрубками, а заполнение каналов одностенных нанотрубок было достигнуто лишь в 2002 году К. Фаном (X.Fan), который не проводил аналогичных исследований [108]. Учитывая неравнозначность внутренних каналов ОСНТ и пор между нанотрубками, трудно определить истинное влияние интеркаляции йода на электронную структуру нанотрубок.

Моделирование структуры внедренных нанокристаллов также может внести большой вклад в понимание свойств композитов «1D кристалл@ОСНТ». В недавней работе (2006 г) теоретические расчеты показали переход нанокристаллов  $\text{HgTe}$  из полуметаллического в полупроводниковое состояние при их внедрении в каналы ОСНТ, а также эффективное взаимодействие кристалла со стенками нанотрубок [109]. Эта работа может

считаться первой полной демонстрацией моделирования электронной структуры нанокомпозитов «1D кристалл@ОСНТ».

Опубликованные на настоящий момент теоретические работы, в большинстве своем касаются магнетизма нанокомпозита Fe@ОСНТ, которые на сегодняшний день не были получены экспериментально) [110,111]. Результаты моделирования показывают, что наночастица меди испытывает сильное всестороннее сжатие в канале нанотрубки, которое растет с температурой и достигает 2,5 ГПа при 800 °С. Для кластеров (от Fe<sub>5</sub> до Fe<sub>26</sub>) и нанонитей железа в каналах ОСНТ наблюдается взаимодействие между атомами Fe и C, при этом происходит перенос заряда от железа к углероду [110]. Более того, с монотонным ростом диаметра ОСНТ связь Fe-C постепенно ослабляется и затем исчезает полностью, при этом взаимодействие атомов и перенос заряда также уменьшается, а магнитный момент наночастицы железа приближается к моменту объемного металла [110]. В этой работе показано также существенное изменение зонной структуры ОСНТ с введением в их каналы кластеров Fe<sub>5</sub>, Fe<sub>9</sub> и Fe<sub>13</sub>. В целом, магнитный момент кластеров железа в ОСНТ меньше, чем для свободной частицы; для Fe<sub>13</sub> в ОСНТ (8,8) он составляет 2,30  $\mu_B$  [111]. Для нанонитей железа в ОСНТ наблюдается увеличение магнитного момента в связи с уменьшением координационного числа атомов на ее поверхности, причем чем тоньше нанонить, тем больше ее магнитный момент [111].

На сегодняшний день большинство экспериментальных работ, связанных с изучением систем «1D кристалл@ОСНТ», посвящено исследованию химических и структурных изменений внедренных соединений [62], в то время как измерения свойств этих композитов представлены лишь в единичных публикациях [87]. Последняя область исследований является, тем не менее, быстрорастущей и наиболее перспективной с точки зрения вклада в практическое применение композитов «1D кристалл@ОСНТ».

## 1.8. Графен

Графен представляет собой одиночный слой атомов углерода, образующий гексагональную решетку. Это один из немногих материалов, который стабилен в двумерном состоянии [112]. Графен может находиться в подвешенном состоянии [113]. В настоящее время известно [112,114,115], что графен характеризуется рядом уникальных физических свойств, электроны подчиняются статистике Ферми-Дирака. В двухслойном графене [116] наблюдается связанные электрон-дырочные пары (экситоны), подчиняющиеся статистике Бозе-Энштейна.

Электронная микроскопия играет большую роль в исследованиях графена. Она позволяет исследовать не только структуру, но и динамику процесса. Поэтому в некоторых работах одновременно с пространственным атомным разрешением вводится понятие и временного разрешения. Например [117], исследовали динамику поведения атомов углерода на кромке отверстия в графеновом слое. Съемка с экспозицией 1с и с интервалом 4с позволяла наблюдать перестройку кромок из конфигурации «кресло» в конфигурацию «зигзаг», как наиболее стабильную. Таким образом, получено атомное разрешение в реальном времени. Показано, что перестройка осуществляется за счет энергии 80 кВ электронного пучка.

В другой работе [118], для исследования сублимации двухслойного графена и реконструкции в результате Джоулевского нагрева током *in-situ* в ПЭМ (300 кВ) использовано с датчиком СТЭМ. Это позволило оценить толщины слоев и их морфологию. В результате наблюдались островки двухслойного графена на подложке многослойного графена, сплющеные фуллереноподобные структуры и, как предполагается, углеродные нанотрубки.

## **Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И АППАРАТУРА**

### **2.1. Получение ОСНТ**

ОСНТ были получены электро-дуговым каталитическим синтезом [1,2] с использованием 8-мм графитовых стержней с иттрий-никелевым катализатором в ИПХФ РАН [119]. Небольшая часть нанотрубок была получена на установке электро-дугового каталитического синтеза ИК РАН.

Согласно ВРЭМ средний диаметр нанотрубок лежит в пределе  $1.32 \pm 0.03$  нм и  $1.41 \pm 0.03$  нм. Небольшое количество нанотрубок имеет диаметр больше 1.5 нм. Более 70 нанотрубок были померены. Очевидно, эти диаметры могут соответствовать трубкам (17,0),(18,0),(19,0),(10,10),(17,1).

### **2.2. Заполнение нанотрубок и кристаллизация во внутреннем канале**

Очищенные в токе кислорода ОСНТ (0.025г) растирались с 0.4 г CuBr или AgBr (99% чистоты) в агатовой ступке, вакуумировались при 1 Па в течении 1 часа и запаивались в кварцевой ампуле. Образец нагревался до температуры на 90 градусов выше точки плавления CuBr, AgBr и CuI со скоростью градус в минуту, в течении 6 часов медленно охлаждался до комнатной температуры со скоростью 0.02 градуса в минуту для лучшей кристаллизации материала [120]. Эта часть работы была проведена на ФНМ МГУ.

### **2.3. Высокоразрешающая электронная микроскопия (ВРЭМ)**

ОСНТ нестабильны под электронным пучком с ускоряющим напряжением выше чем 100 кВ. Приведенные в диссертации микрофотографии получены на приборах JEM 4000EX (400 кВ), JEM 3000 F 100 кВ и временем экспозиции 0,5 сек (Департамент материаловедения Оксфордского университета), а в дальнейшем на приборе FEI Titan 80-300 при 80 кВ с корректором сферической aberrации  $C_s \approx 0,005$  мм (FEI Нидерланды). На этом микроскопе атомарное разрешение достигается и при 60 кВ, что было использовано при исследовании нанокомпозита 1DSnTe@ОСНТ особенно

чувствительного к облучению электронами. Снимки делались на CCD камере со временем экспозиции 0,25 с и 0,5 с.

В ряде случаев было необходимо получить серии изображений. В этом случае использованный режим серийной съемки (при постоянной фокусировке). В режиме серийной съемки можно было получить изображения, разделенные по времени на 0,25 с или 0,5 с, что позволило исследовать динамику процессов протекающих в 1D кристалле. В современной литературе [117] иногда используется две терминологии: пространственное разрешение (spatial) и временное разрешение (temporal). Можно считать, что в нашем случае присутствуют оба типа разрешения. При использовании режима серийной съемки (через фокус) дополнительно изменялась дефокусировка. В ряде случаев анализ таких картин в сочетании с расчетными изображениями позволил более точно определить структуру.

## **2.4. Образцы для электронной микроскопии**

Образцы для электронной микроскопии приготавлялись методом диспергирования тяжей ОСНТ в ацетоне с применением ультразвуковой обработки с последующим нанесением нанотрубок на медные сетки с микродырчатыми аморфными пленками углерода (фирмы SPI) и на золотые сетки для получения энергодисперсионного спектра 1DCuBr@ОСНТ.

При использовании микродырчатых подложек, нанокомпозит находится над отверстием в углеродной пленке, что создает оптимальные условия для разрешения структуры. Однако, в случае особенной чувствительности нанокомпозита к облучению электронами и нагреву эти пленки не подходят. Некоторые успехи были достигнуты при расположении нанокомпозита 1DSnTe@ОСНТ на тонком слое графита или двухслойном графене, который обеспечивал сток зарядов и отвод тепла.

## **2.5. Обработка изображений и моделирование**

Обработку изображений и моделирование производили в следующей последовательности:

1) Визуальная классификация изображений, определение наиболее характерных проекций структуры. По микрофотографиям определялись наблюдаемые периодичности и углы. При этом принималось во внимание возможное вращение 1D кристалла в трубке.

2) С использованием программы crystal impact Diamond (3,0 a) выбирали возможную 3D структуру данного соединения, в том числе существующую и при высоком давлении. При этом рассматривали диаграмму состояния конкретного соединения. Выявлялись наиболее вероятные структуры при данных условиях синтеза (температура, давление, химический состав).

3) По периодичности и характерному расположению «субъединиц» на микрофотографиях и атомов на модели, определяли кристаллографическое направление, совпадающее с осью нанотрубки.

4) Определялось расположение атомов относительно этого кристаллографического направления. При этом учитывался диаметр внутреннего канала ОСНТ и ионный радиус атомов.

5) Оценивались структурные индексы ОСНТ ( $n,m$ ).

6) С учетом координат атомов в 3D структуре строилась модель 1D структуры. В случае необходимости производилась корректировка координат. Принималось во внимание статистическое распределение катионов в двух тетраэдрических позициях.

7) По рабочей атомной модели всего нанокомпозита 1D кристалл@ОСНТ получали расчетное изображение в широком диапазоне дефокусировки ( $\pm \Delta f$ ) с учетом индексов ( $n,m$ ) ОСНТ, параметров электронного микроскопа (ускоряющее напряжение, коэффициент сферической aberrации, расходимость пучка, астигматизм) и передаточной функции микроскопа. Использовалась

программа Diamond (3,0a) совместно с программами Родригеса и Белтрана [121] simulaTEM.

8) Производилось сравнение расчетных изображений повернутых относительно оси нанотрубки на разные углы с изображениями на микрофотографиях.

9) В случае необходимости осуществлялась корректировка модели и повторные операции компьютерного моделирования.

Данная программа SimulaTEM может считать изображения и дифракционные картины от произвольных объектов, используя подход «мультисрезов». Основная идея метода «мультисрезов» состоит в разделении образца по числу срезов. Если электронный пучок (с энергией  $E$ , длиной волны  $\lambda$ ) распространяется вдоль направления  $z$ , срез  $n$  будет распределяться с  $z=z_n-1$  к  $z=z_n$ . Если входящая волновая функция среза  $n$  будет  $\varphi_{n-1}$  затем волновая функция проходит срез, получаем:

$$\varphi = e^{-i\sigma V_p^n} (\varphi_{n-1} * P_{\Delta z}) \quad 2.1$$

Где  $\sigma=\pi/\lambda E$  называется константой взаимодействия,  $V_p^n$  – прогнозируемый потенциал от среза  $n$  и  $*$  обозначает операцию свертки. Элемент  $P_{\Delta z}$  отвечает распространение через срез толщиной  $\Delta z=z_n-z_{n-1}$  и определяется из ее преобразования Фурье как:

$$\bar{P}_{\Delta z} = \exp\left(2\pi i \sqrt{k^2 - u^2 - v^2}\right) \quad 2.2$$

$$k^2 = \frac{1}{\lambda^2}$$

где,

В Simulatem атомные факторы рассеяния выражены в виде

$$f(\bar{u}) = \sum_{i=1}^s a_i \exp(-ib_i \bar{u}) \quad 2.3$$

Где  $a_i$  и  $b_i$  коэффициенты, которые определяются численно для оптимально подстройки огибающей  $f(u)$ .

Из уравнения 2.1 прогнозируемый потенциал при  $(x,y)$  в срезе относительно локализованных атомов  $(x_j, y_j, z_j)$  определяется как

$$V_r^n = \frac{-\lambda}{\sigma} \sum_{i=1}^s \frac{a_i}{b_i} \exp\left(\frac{-\pi^2 \alpha^2}{b_i}\right) [\Delta] \quad 2.4$$

$$\text{Где } \Delta = P(\sqrt{2D_i}(z_n - z)) - P(\sqrt{2D_i})(z_{n-1} - z_i)$$

$P$  – функция поправок

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^x \exp(-w^2) dw \quad 2.5$$

$$D_i = \frac{\pi^2}{b_i} \quad 2.6$$

$$\alpha = \sqrt{(x - x_j)^2 + (y - y_j)^2} \quad 2.7$$

Потенциал применительно ко всем атомам может быть получен путем добавления отдельных потенциалов.

В текущей интерпретации без аппроксимации вычисление было произведено относительно размера среза, то есть интеграл от потенциала вдоль среза не аппроксимировался относительно интеграл от минус бесконечности до плюс бесконечности (как это часто принято в литературе).

Приближение малых углов не производится. Не делается предположение о кристалличности образца, алгоритм разработан с самого начала таким образом, что он может обрабатывать любые объекты. Единственным

ограничением является эффект «плитки», подразумевается использование дискретных алгоритмов преобразования Фурье.

В программе информация, касающаяся образца, приведена в ASCII-файл, содержащий координаты атомов. Два формата: Брукхейвенский PDB формат (широко используется исследователями белковых данных) и (Xmol) XYZ формат, в котором файл просто содержит координаты и атомные символы всех атомов в образце. Исходными величинами в программе являются тип атома, его координаты и настройки электронного микроскопа. Было проведено моделирование изображений как исходных не заполненных нанотрубок так и нанокомпозитов 1D кристалла@ОСНТ. На конечный результат моделирования оказывают влияние такие факторы как:

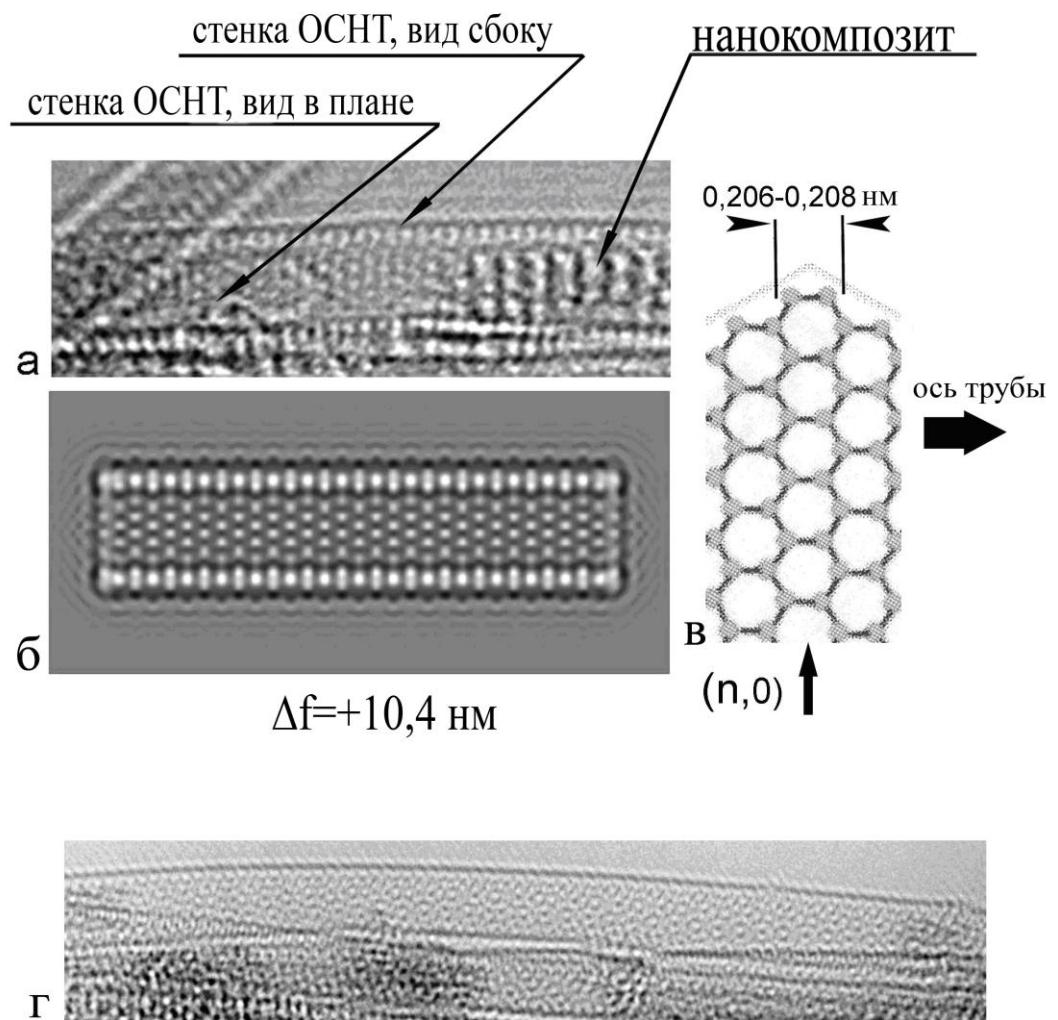
- ускоряющее напряжение электронного микроскопа (разрешающая способность повышается с увеличением ускоряющего напряжения). Чем выше напряжение, тем толще образцы можно исследовать и лучше разрешение;
- сферическая aberrация ( $C_s$ ) – искажение изображения, связанное с тем, что электроны, находящиеся близко от оптической оси электромагнитной линзы, не собираются в одну точку с электронами, прошедшими через удаленные участки от оптической оси линзы;
- дефокусировка ( $\Delta f$ ) – расстояние объекта от фокусной плоскости;
- расходимость пучка – электронный пучок не когерентен и распространяется не параллельно;
- Шерцеровский дефокус – проявляется при высоком разрешении;
- астигматизм – искажение изображения, связанное с неоднородностью электромагнитного поля.

В настоящий момент это программное обеспечение может обрабатывать структуры, содержащие до 30000 атомов. Таким образом, это определяет максимальный размер основной части структуры (как куба) на интервале размеров около 70 ангстрем, но автоматический режим выборки по умолчанию будет подгонять размер образца для того, чтобы показать всю структуру в рамках изображения, вне зависимости от геометрии образца. Так же SimulaTEM имеет ручные настройки, которые позволяют пользователю устанавливать размер образца по отношению к размеру изображения в соответствии со своими потребностями. Программа может имитировать любой просвечивающий микроскоп. Она содержит данные (сферической aberrации, ускоряющего напряжения и т.д.) для ряда стандартных микроскопов, но пользователь может предоставить какие-либо параметры по мере необходимости. Первично получаемые на выходе с помощью программы изображения с высоким разрешением и дифракционные картины. Изображения могут быть рассчитаны для любых данных дефокусировки (или для Шерцеровского фокуса по желанию) или можно получать целые серии с различными значениями дефокуса. Могут быть получены вариации небольшого наклона при облучении. Размер и положение диафрагмы для разных целей могут изменяться. Параметры «мультисрезов» (ширина и количество частей) могут быть предоставлены пользователем. Стигматор включен по умолчанию, он задуман как учебная функция, чтобы проиллюстрировать природу и коррекции астигматизма. В окнах изображениях и дифракционных картин расстояния и углы можно измерять. Образец может вращать так, чтобы сориентировать нужную часть относительно оптической оси виртуального микроскопа.

## **Глава 3. ВРЭМ НАНОТРУБОК И НАНОКОМПОЗИТОВ (МЕТА-НАНОТРУБОК X@ОСНТ) НА ИХ ОСНОВЕ**

### **3.1. Электронная микроскопия ОСНТ**

На некоторых микрофотографиях наблюдались пустые углеродные нанотрубки, одна из них показана на **Рис.3.1. (а)**. Хорошо видно наложение стенок нанотрубки. Эта часть изображения хорошо согласуется с компьютерным моделированием трубы (17,0) (**Рис. 3.1. (б)**). Приведено схематическое изображение графенового слоя (**Рис. 3.1. (в)**). Направление вдоль стенки трубы с индексами (n,0) отмечено стрелкой. Расстояние между кластерами углерода в стенке ОСНТ  $d_c=0.206\text{--}0.208$  нм. Нанотрубка с параметрами (n,m) приведена на **Рис. 3.1. (г)**. В этом случае формируется сложная картина наложения стенок ОСНТ. Изображение нанокомпозита является сверткой волновых функций 1D кристалла и стенок нанотрубки. Это может оказать влияние на изображение 1D кристаллов и при расчете компьютерного моделирования мы это принимали во внимание. Там, где это возможно, мы использовали изображение ОСНТ с индексами (n,0).



**Рис.3.1.** ОСНТ(17,0).

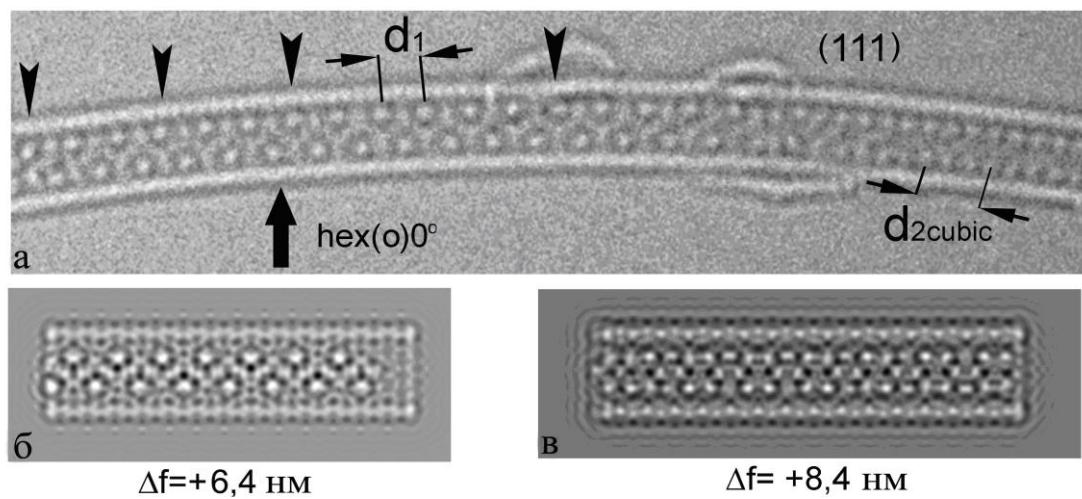
(а) Фрагмент пустой ОСНТ. Картина наложения стенок нанотрубки (вид в плане) находится в хорошем соответствии с картинами компьютерного моделирования (б) моделей нанотрубок с параметрами (17,0). «Вид сбоку» стенки нанотрубки обнаруживает периодичность кластеров углерода 0,2 нм (в) Фрагмент слоя графена. Вертикальная стрелка - вид сбоку вдоль стенки нанотрубки с хиральностью  $(n,0)$ , большая стрелка показывает направление оси трубы.  $d_c=0,206-0,208 \text{ нм}$  (расчетное). (г) Нанотрубка с хиральностью  $(n,m)$ . (расчетное), по измерениям на микрофотографиях  $d_c=0.20 \text{ нм}$ .

## **3.2. ВРЭМ 1DCuBr@OCHT**

### **3.2.1. Гексагональная анионная подрешетка**

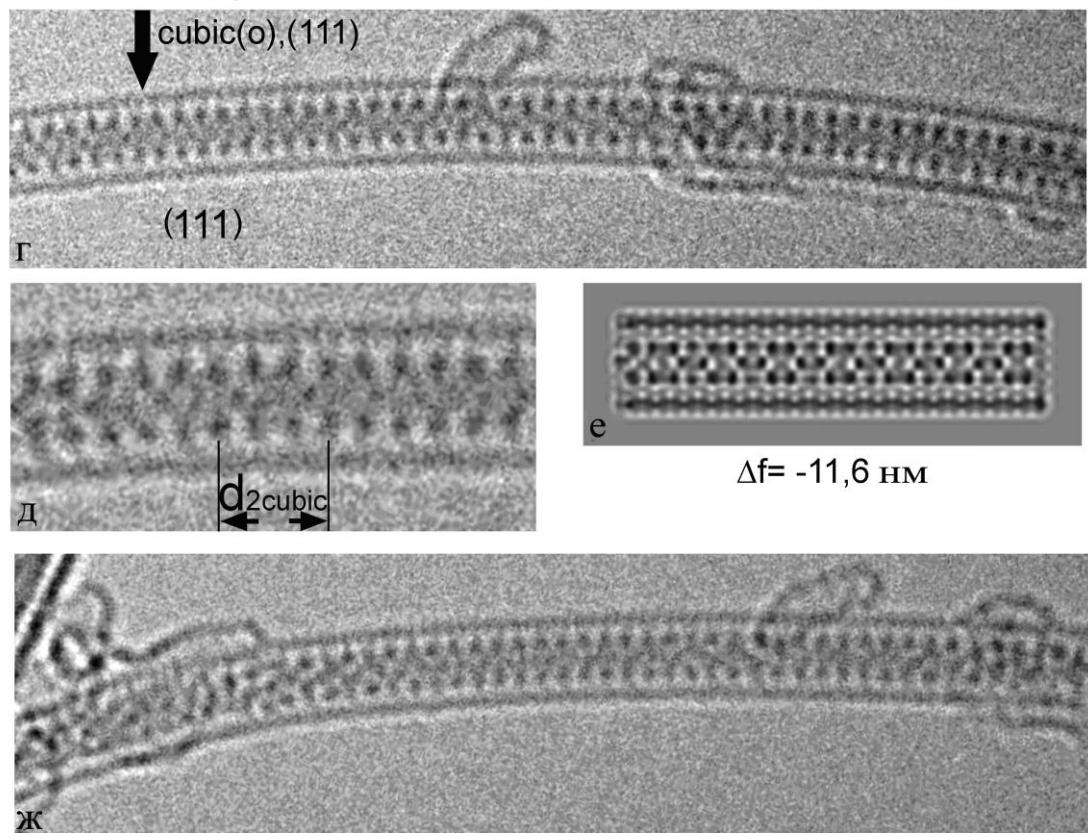
Набор изображений нанокомпозита 1DCuBr@OCHT показан на **рис.3.2. (а,г,д,ж), рис.3.3.(а,б,д,з,к)** и **рис. 3.4.(а,д,е,и,м)**. Можно наблюдать несколько типов изображений. Необходимо принимать во внимание, что 1D кристалл может колебаться с небольшой амплитудой относительно среднего положения и вращаться внутри ОСНТ. Если ОСНТ не полностью заполнена или имеется рядом открытые концы трубки, 1D кристалл перемещается в новое положение. Первоначально изображения были визуально классифицированы. Для простоты типы изображений были обозначены следующим образом: по типу анионной подрешетки (сокращенно hex для гексагональной и cubic для кубической; позиции катионов о-октаэдрической и t-тетраэдрической); ориентации модели кристалла в градусах относительно пучка электронов  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  и тд.

Моделирование производилось на основе гексагональной структуры CuBr с параметрами решетки  $a=0,409$  нм,  $c=0,666$  нм, пространственная группа Р6<sub>3</sub>МС [122].



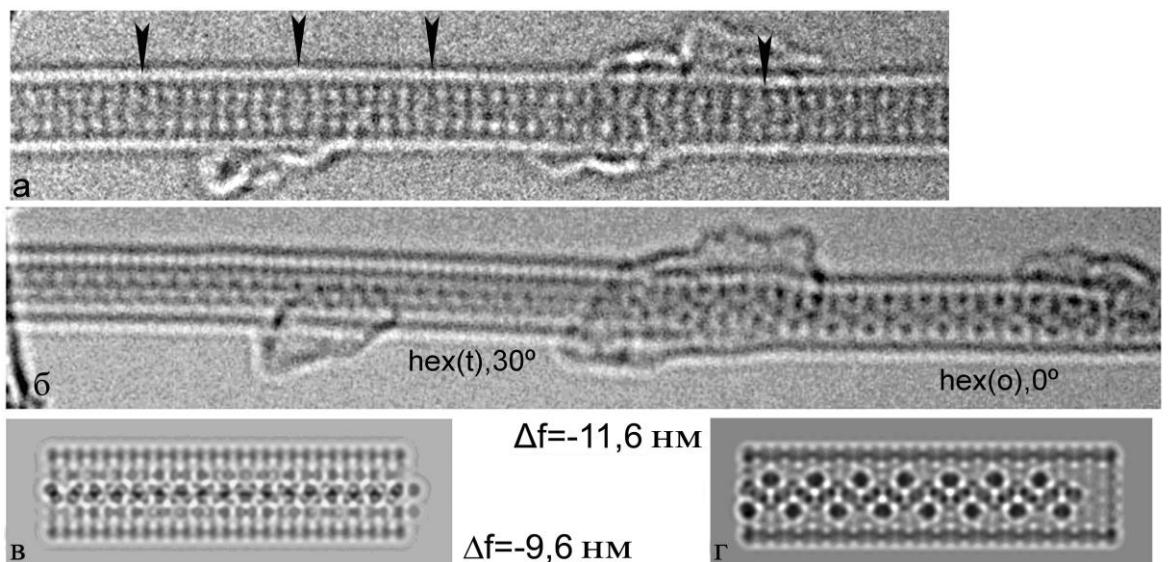
**Рис. 3.2.** Нанокомпозит 1DCuBr@OCHT (а,б,в).

(а) В левой части нанокомпозита показан одномерный кристалл с гексагональной анионной подрешеткой ( $\text{hex}(\text{o})0^\circ$ ). В стенке нанотрубки видны атомы или кластеры углерода с периодичностью  $d_c=0,206\text{--}0,208$  нм. Каждая третья колонка двойного брома контактирует с каждым десятым кластером углерода (помечено стрелками). Период анионной подрешетки составляет  $d_1=0,68\text{--}0,69$  нм. В правой части наблюдается другой тип изображения, интерпретируемый как проекция (111) искаженной кубической структуры  $d_{2\text{cubic}}=0,95$  нм ( $\text{cubic}(\text{o}),(111)$ ). (б) Компьютерное моделирование гексагональной подрешетки с катионами в октаэдрическом положении и трубы (17,0). (в) Компьютерное моделирование искаженной кубической подрешетки.



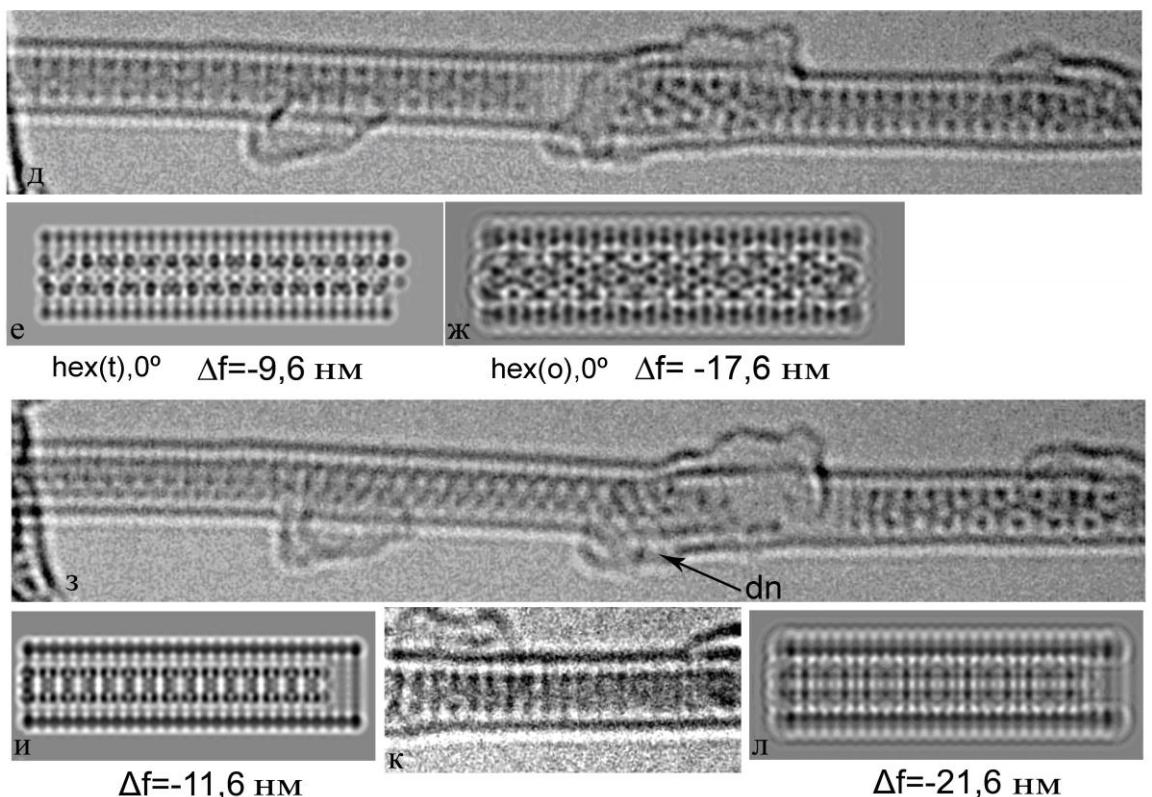
**Рис. 3.2.** (продолжение) Нанокомпозит 1DCuBr@OCHT (г,д,е,ж).

(г) Та же часть нанокомпозита. В левой части вместо гексагональной анионной подрешетки наблюдается искаженная кубическая подрешетка в проекции (111). (д) Увеличенное изображение части искаженной кубической подрешетки  $d_{2cubic}=0,95$  нм. (е) Компьютерное моделирование искаженной кубической подрешетки. (ж) Та же часть нанокомпозита полностью заполненная структурой с гексагональной анионной подрешеткой (hex(o) $0^\circ$ ).



**Рис. 3.3.** Нанокомпозит 1DCuBr@OCHT (а,б,в,г).

(а,б,д,з,к) Серия микрофотографий. В центральной части нанокомпозита наблюдается повреждение ОСНТ ( $d_n$ ). 1D кристалл повернут. Компьютерное моделирование проделано для гексагональной подрешетки брома и трубы с параметрами (17,0). (а) Некоторые ряды субъединиц в 1D кристалле немного искажены и зеркально отображены относительно прямых рядов (отмечены стрелками). Это изображение содержит элементы «сверхрешетки», которая может быть результатом свертки волновой функции стенок нанотрубки и одномерного нанокристалла (кубического). (б) В левой части нанокомпозита отображен 1D кристалл предположительно с катионами, локализованными в тетраэдрических положениях (hex(t), $30^\circ$ ). (в) Компьютерное моделирование для 1DCuBr@OCHT(17,0) с тетраэдрически расположенными катионами (hex(t), $30^\circ$ ). (г) Компьютерное моделирование для (hex(o), $0^\circ$ ).



**Рис. 3.3.** (продолжение) Нанокомпозит 1DCuBr@ОСНТ (д,е,ж,з,и,к,л).

(д) Вопрос о структуре остается открытым, потому что компьютерное моделирование для тетраэдрически (е) и октаэдрически (ж) расположенных катионов очень схоже. (з) Боковая проекция 1D кристалла с катионами меди, локализованными в октаэдрических позициях (hex(o),90°). В правой части нанокомпозита наблюдается дефект изображения. (и) Компьютерное моделирование соответствующее (з). (к) Боковая проекция 1D кристалла с катионами меди, локализованными в тетраэдрических позициях (hex(t),90°). (л) Компьютерное моделирование соответствующее (к).

Моделирование производилось с помощью программы Diamond 3.0 а. Кристаллографическое направление  $<001>_{\text{CuBr}}$  выбрано совпадающим с осью ОСНТ. Периодичность, измеренная по микрофотографиям ( $d_1=0,69 \text{ нм}$ ), хорошо согласуется со значением  $c$ . Согласно предложенной модели (рис. 3.5 а,б) гексагональная плотнейшая упаковка атомов брома формирует анионную подрешетку.

Компьютерное моделирование одномерного кристалла CuBr для ОСНТ (17,0) было сделано с использованием программного обеспечения с многослойным методом моделирования [121] и показано на **рис.3.2. (б,в,е), рис.3.3.(в,г,е,ж,и,к), рис 3.4.(б,в,ж,з,к,л)**. Компьютерное моделирование было проделано для октаэдрического и тетраэдрического заполнения катионов. Оказалось, что расположение катионов сильно влияет на изображение. Изображения, которые можно интерпретировать только с помощью модели, где катионы находятся только в октаэдрическом положении обозначены (o) (Рис. 3.5.(а,б)), а с тетраэдрическим расположением катионов обозначены (t) (Рис. 3.5.(в,г)). В тоже время некоторые картины компьютерного моделирования с (o) катионами **рис. 3.3.(и)** трудно отличить от изображений с (t) катионами (**рис. 3.3.(л)**).

Компьютерное моделирование t-моделей с расположением атомов меди только в одной позиции (например, левой или правой) приводит к ассиметричной картине. Поэтому использовалось компьютерное моделирование, где атомы меди находились в двух тетраэдрических пустотах одновременно.

Тип изображений на **рис. 3.2.(а,ж), рис. 3.3.(б) и рис. 3.4.(м)** состоит из двух рядов темных (при  $-\Delta f$ ) или ярких (при  $+\Delta f$ ) “субъединиц”, расположенных с периодичностью  $d_1=0,69$  вдоль оси ОСНТ (**Таблица 3**). Между этими субъединицами зигзагообразно располагаются менее темные (или менее яркие) субъединицы. Наблюдаемый тип изображений похож на изображения исследованного нами ранее 1DCuI@ОСНТ [123]. Бром формирует анионную подрешетку, в ней катионы меди могут находиться в октаэдрическом и в тетраэдрическом положениях [124].

Изображения подобные **рис. 3.2.(а,ж)** и в правой части нанокомпозита **рис. 3.3.(б)** хорошо согласуются с компьютерным моделированием (**рис. 3.2.(б)** и **рис. 3.3.(г)**), модели 1D кристалла с гексагональной анионной подрешеткой в ориентации  $\phi=0^\circ$  (**рис. 3.5.(а)**) только для катионов меди в октаэдрических

позициях (hex(o),0°). Результат вращения одномерного кристалла хорошо виден на **рис.3.3.(а,б,д,з)**, где можно наблюдать различные проекции кристалла. Мы также установили октаэдрические и тетраэдрические позиции катионов. В левой части нанокомпозита **рис.3.3.(б)** показан 1D кристалл с катионами в тетраэдрических позициях (hex(t),30°), его компьютерное моделирование на **рис. 3.3. (в)**.

Боковая проекция ( $\phi=90^\circ$ , см модель на **рис.3.5.(б)**) нанокомпозита 1DCuBr@OCHT с октаэдрически расположеннымными катионами (hex(o),90°) предположительно, представлена на **рис.3.3.(з)**, где наблюдается крестообразный мотив (см. компьютерное моделирование **рис.3.3.(и)**).

**Таблица 3.** Некоторые характеристики нанокомпозитов 1DCuI@OCHT, 1DCuBr@OCHT и 1DAgBr@OCHT

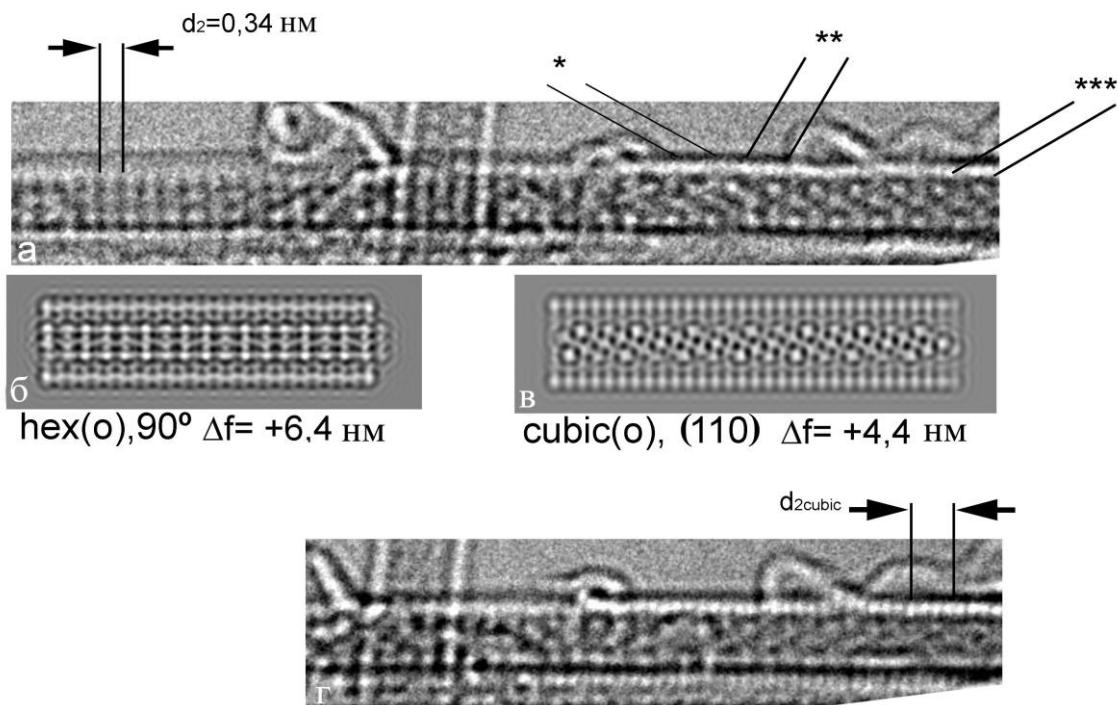
Структурный тип:	Тип кристалла								
	CuBr			AgBr			CuI		
3D кристалл	Вюрцит	Галит		Галит	Галит		Вюрцит	Галит	
1D кристалл	Вюрцит	Галит	монокл	Вюрцит	Галит	монокл	Вюрцит	Галит	монокл
Тип изображений \ параметр	Периодичность вдоль оси (нм)								
C (3D рентген)	0,666	0,696		0,751	0,703		0,718	0,751	
hex(o)0° d <sub>1</sub>	0,68–0,69			0,74–0,76			0,72–0,73		
cubic(110)d <sub>cubic</sub>		0,7			0,7			0,75	
монокл 1D d <sub>монокл</sub> (d <sub>2cubic</sub> )			0,9			0,9			0,8
cubic(111) S(3Dx-ray data)		0,40			0,40			0,40	
cubic (111) S(1D э.м.)		0,49	0,49		0,49	0,49		0,49	0,49
d <sub>c</sub> (углеродные кластеры)(расч)	0,206–0,208								
Диаметр OCHT D <sub>m</sub>	1,32±0,03; 1,41±0,03; 1,49 нм								

Как альтернативный пример изображения проекции  $\phi=90^\circ$  (hex(t),90°) и соответствующее компьютерное моделирование показаны на **рис. 3.3.(к,л)**.

Изображение нанокомпозита на **рис.3.3.(а)** может быть интерпретировано как боковая проекция структуры с тетраэдрическими катионами ( $\text{hex(t),} 90^\circ$ ). Можно предположить, что псевдопериодические дефекты в одномерном кристалле (обозначены стрелками) формируются в результате свертки волновых функций, см. также похожее на **рис. 3.7.**, более сильно выраженный эффект в  $\text{AgBr@OCHT}$ .

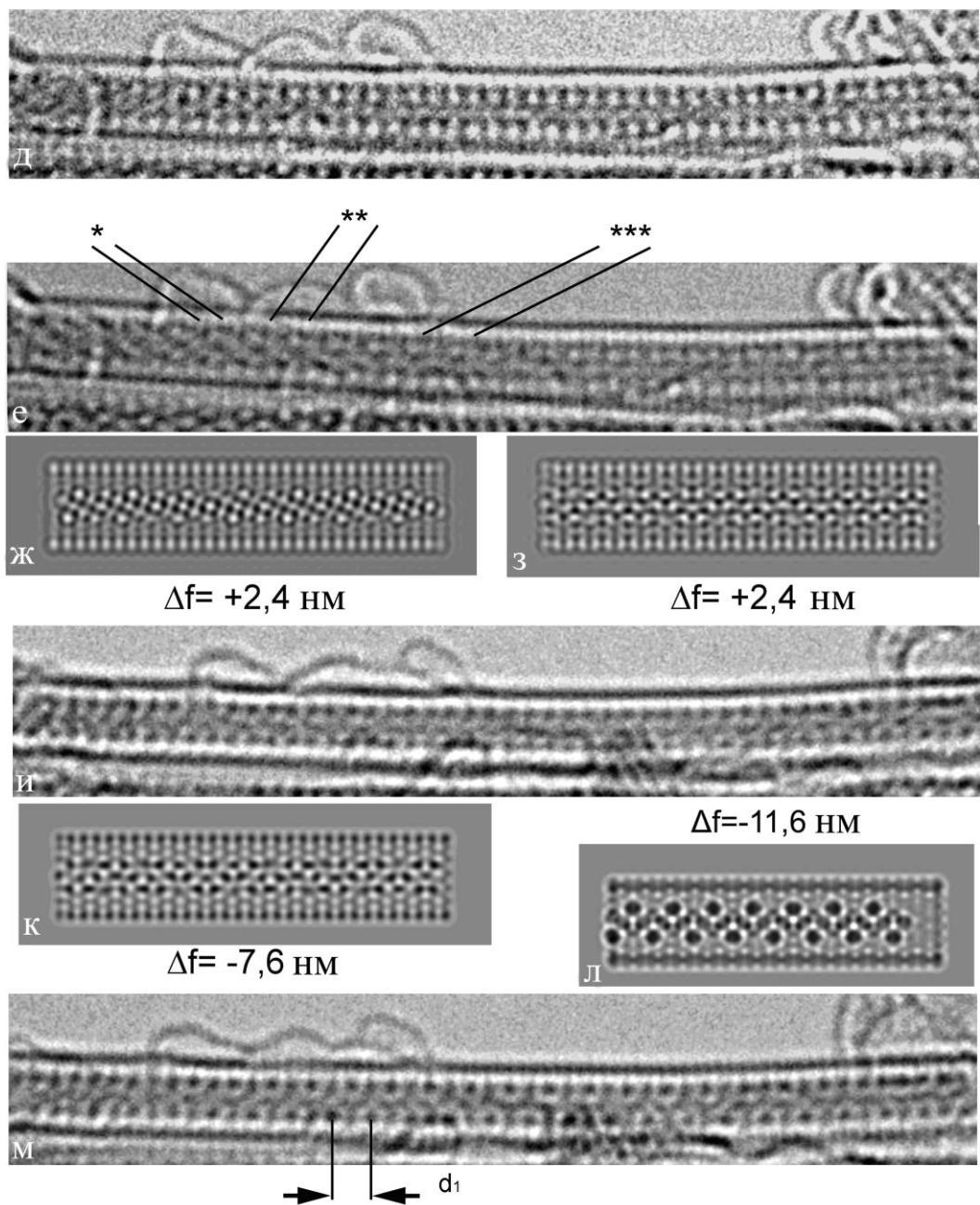
### **3.2.2. 1DCuBr@OCHT. Кубическая анионная подрешетка**

Набор изображений, которые не могут быть интерпретированы с помощью гексагональной подрешетки брома, показан на **рис. 3. 2.(а,г,д)** и **рис. 3.4.(а,г)**. Мотив формируется или удлиненными гексагонами или наклонными рядами субъединиц. Для объяснения этих изображений мы использовали кубическую модификацию 3D CuBr с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  и октаэдрически расположенными катионами. Этот тип структуры наблюдался на диаграмме состояния при высоком давлении [125]. На **рис. 3.6(а,б)** схематически представлена кристаллическая решетка 1D кубического кристалла, кристаллографическое направление  $<112>$  совпадает с осью OCHT. Согласно этой модели проекции (110) анионы формируют прямоугольники. В тоже время в проекции (111) формируются цепочки гексагонов. В поперечном сечении такого 1D кристалла размеры составляют  $0,66 \times 0,40$  нм ( $\text{H}_1 \times \text{S}_1$ ). Принимая во внимание ионный радиус  $\text{Br}^{-1}$  (0,196 нм) полный размер будет составлять  $1,058 \times 0,792$  нм. В трубке (17,0) с диаметром  $D_m=1,33$  нм такой кристалл может быть сформирован только с радиальной деформацией, в данном случае с сжатием вдоль направления  $<111>$ .



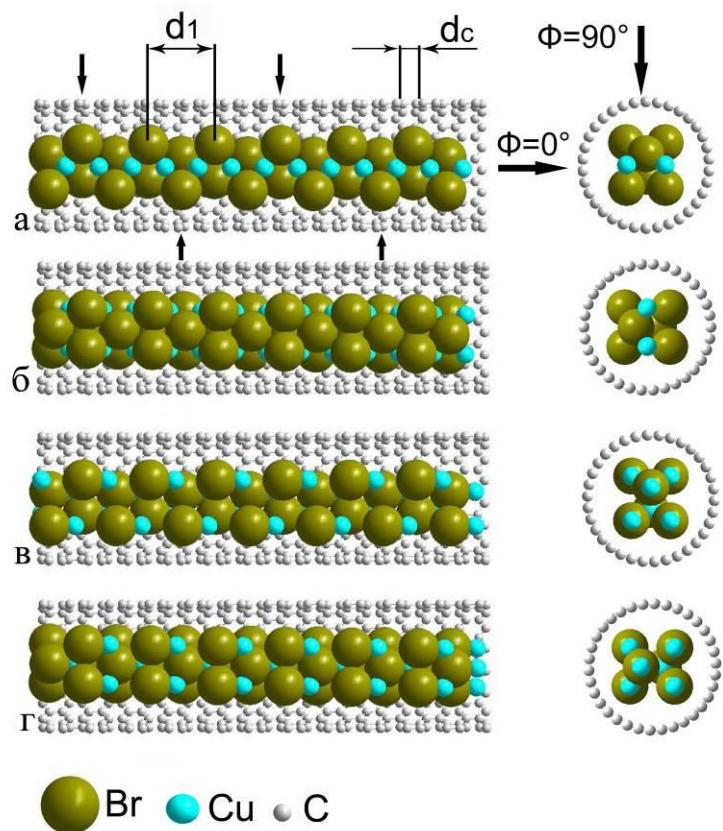
**Рис. 3.4.** Последовательность фотографий 1DCuBr@OCNT(17,0) (а,б,в,г).

1D кристалл вращается внутри нанотрубки, поэтому наблюдаются разные его проекции. Рассматривались две анионные решетки кристаллов: гексагональная и деформированная кубическая (монохлинная). Происходит обратный фазовый переход из одной модификации в другую внутри нанотрубки. (а) В левой части нанокомпозита наблюдается боковая проекция гексагональной анионной подрешетки ( $\text{hex}(o), 90^\circ$ ), с периодичностью  $d_2=0,35$  нм (см модель на **рис. 3.5.(б)**). Справа проекция (110) деформированной кубической структуры, часть анионов удалена (**рис. 3.6.(д)**) и компьютерное моделирование для октаэдрически расположенных катионов ( $\text{cubic}(o), (110)$ ). Набор линий обозначаемых \*, \*\*, \*\*\* соответствует кристаллографическим направлениям  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}12]$ ,  $[001]$  на **рис.3.6.(а)**. (б) Компьютерное моделирование ( $\Delta f=+6,4$  нм) для гексагональной анионной подрешетки ( $\text{hex}(o), 90^\circ$ ). (в) Компьютерное моделирование ( $\Delta f=+4,4$  нм) для деформированной кубической подрешетки ( $\text{cubic}(o), (110)$ )  $d_{2\text{cubic}}=0,9$  нм. (г) Проекция (110) деформированной кубической подрешетки ( $\text{cubic}(o), (110)$ )  $d_{2\text{cubic}}=0,832$  нм.

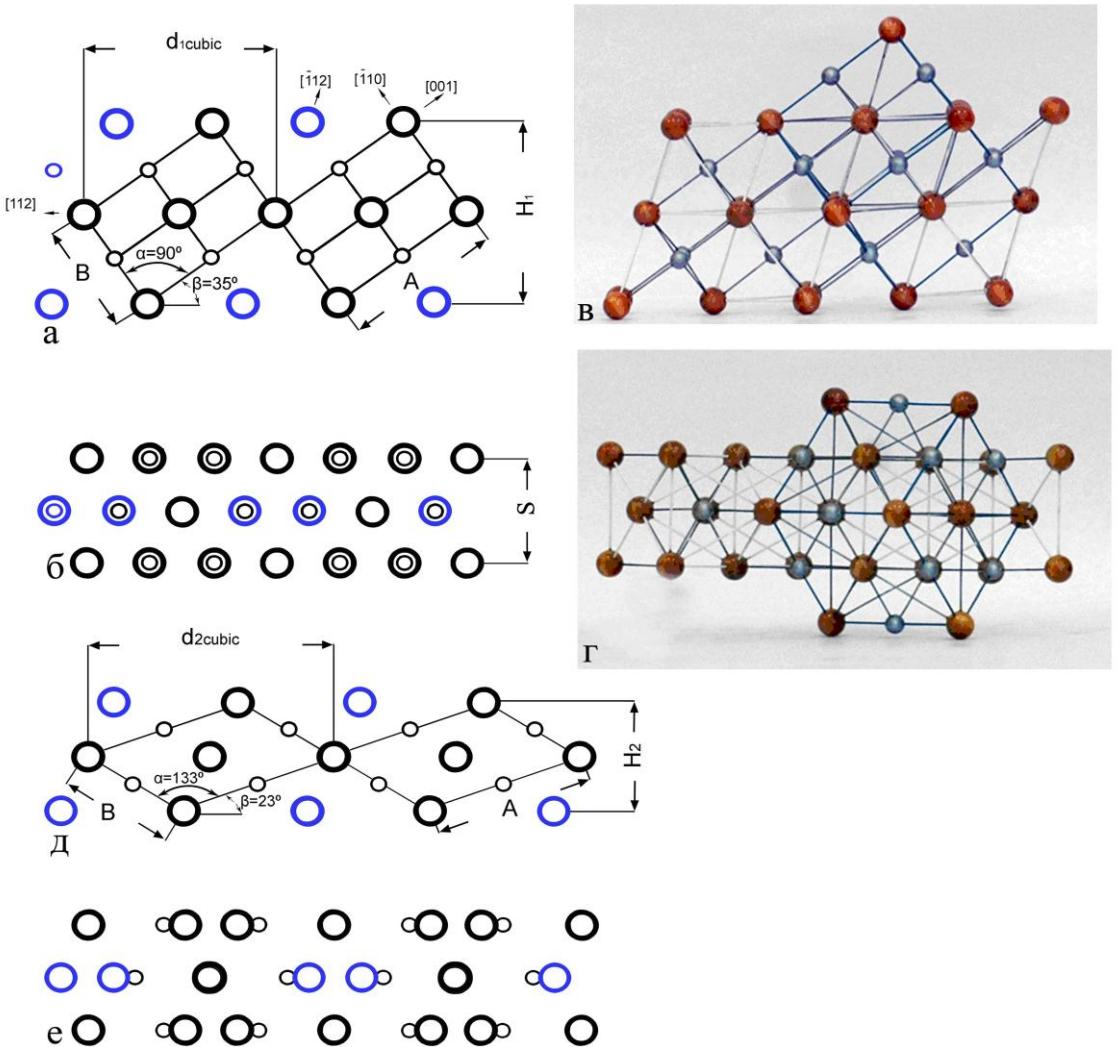


**Рис. 3.4.** (Продолжение) 1DCuBr@OCHT(17,0) (д,е,ж,з,и,к,л,м).

(д) Проекция (111) деформированной кубической подрешетки (cubic(o),(111)). (е) В левой части нанокомпозита наблюдалась проекция (cubic(o),(110)) и в правой – (cubic(o),(111)). (ж) Компьютерное моделирование ( $\Delta f=+2,4$  нм) для (cubic(o),(111)). (з) Компьютерное моделирование ( $\Delta f=+2,4$  нм) для кубической решетки (o),(111) .(и) Проекция (cubic(o),(111)). (к) Компьютерное моделирование ( $\Delta f=-7,6$  нм) для проекции (cubic(o),(111)) кубической анионной подрешетки. (л) Компьютерное моделирование ( $\Delta f=-11,6$  нм) для проекции (hex(o), $0^\circ$ ) гексагональной анионной подрешетки. (м) Структура гексагональной анионной подрешетки (ориентация  $\phi=0^\circ$  модель представлена на (Рис.3.5.(а)),  $d_1=0,69$  нм.



**Рис. 3.5.** Атомные модели. 1DCuBr@OCHT с гексагональной анионной подрешеткой, соответствующей кристаллографическому направлению  $<001>$  в объемном CuBr. (а) 1DCuBr@OCHT (hex(o), $0^\circ$ ),  $d_1=0,68\text{--}0,69$  нм,  $d_c=0,206\text{--}0,208$  нм. Маленькие вертикальные стрелки показывают точки контакта Br-C. Катионы меди локализованы в октаэдрических пустотах. Координация неполная. (б) 1DCuBr@OCHT (hex(o), $90^\circ$ ). (в) 1DCuBr@OCHT (hex(t), $0^\circ$ ). Катионы меди находятся в тетраэдрических пустотах. (г) 1DCuBr@OCHT (hex(t), $90^\circ$ ).

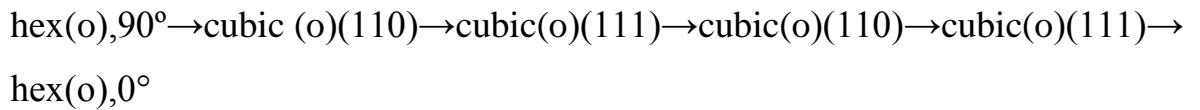


**Рис. 3.6.** Схематическое представление кубической анионной подрешетки 1D CuBr. Катионы в октаэдрических позициях.

(а) Неповрежденная кубическая решетка в проекции (110).  $d_{1\text{cubic}}=0,70$  нм,  $H_1=0,66$  нм,  $A=0,57$  нм,  $B=0,40$  нм,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=35^\circ$ . Часть анионов (отмечены голубым) могут быть удалены для сохранения стехиометрии. (б) В проекции (111) видна цепочка гексагонов.  $S=0,40$  нм. (в,г) шариковая модель 1D CuBr в проекции (110) и (111). Одна из элементарных ячеек достроена полностью и показано, что она не может поместиться в канале нанотрубки. Таким образом 1D кристалл формируется цепочкой неполных элементарных ячеек. (д,е) Решетка после радиального сжатия в канале нанотрубки с диаметром  $D_m=1,33$  нм,  $d_{2\text{cubic}}=0,9$  нм,  $H_2=0,38$  нм. На самом деле рассматривалась моноклинная структура, но она может быть интерпретирована как деформированная кубическая (расширение порядка 22%). Направления  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}12]$ ,  $[001]$  в кубической модификации помечены в деформированной структуре как \*, \*\*, \*\*\*.

В результате углы наклона кристаллических плоскостей уменьшаются с  $\beta=35^\circ$  до  $\beta=23^\circ$  и периодичность структуры возрастает  $d_{\text{cub}}=0,696$  нм до  $d_{2\text{cub}}=0,80-1,0$  нм (рис. 3.6.(д)). Размер Н возрастает пропорционально. Компьютерное моделирование сделано для ОСНТ (17,0) рис. 3.4. (в,ж,з,к). Периодичность такой структуры вдоль оси трубы 0,7 – 1,0 нм. Деформированная кубическая структура эквивалентна по координатам атомов и углам моноклинной структуре с пространственной группой  $c2/m$ . В проекциях (100) и (201).

На рис. 3.4.(а,г,д,е,и,м) по сути, рассмотрены незначительные осцилляции нанокомпозита. Последовательность изменения структуры такова:

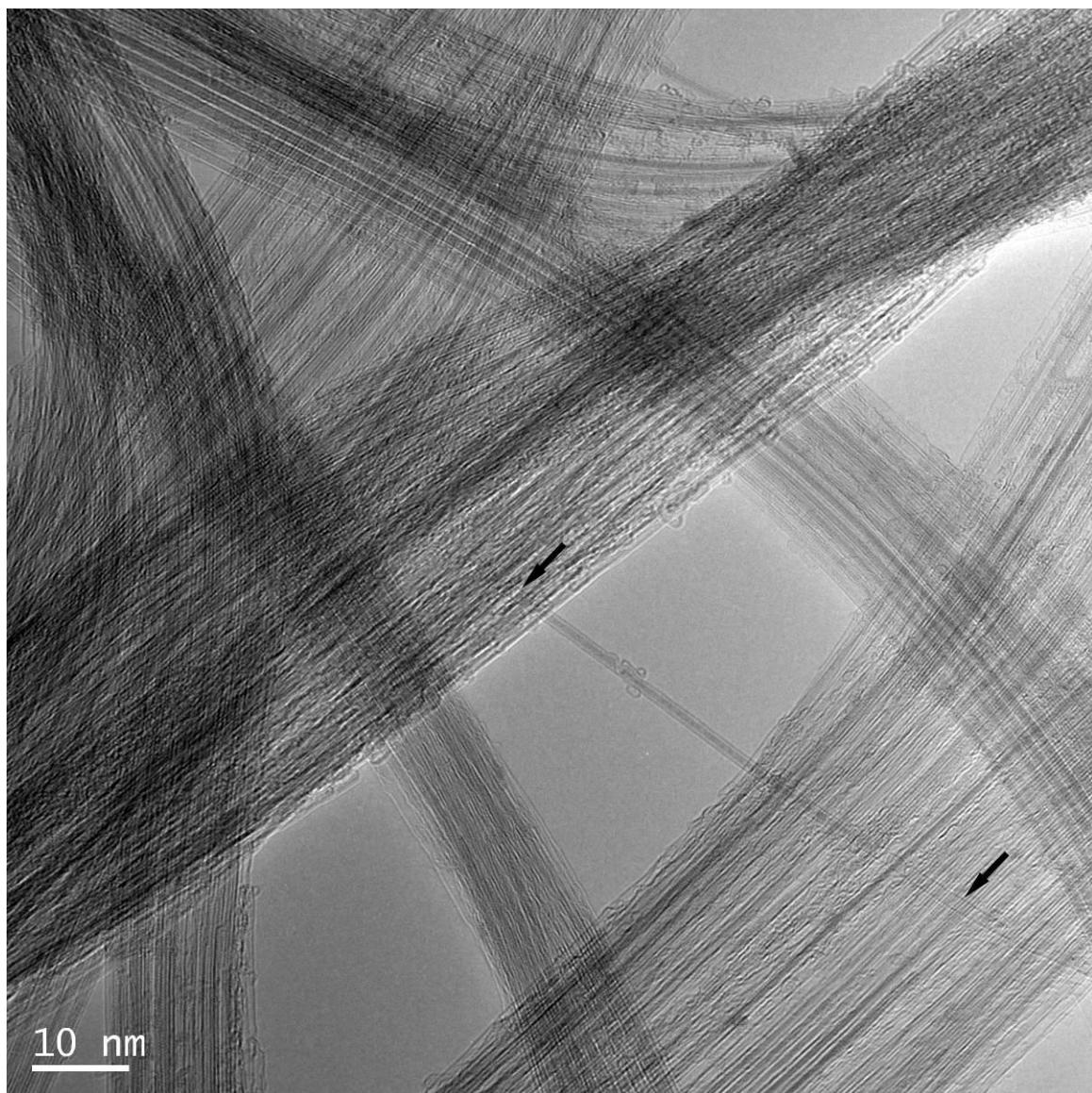


### 3.3. ВРЭМ 1DAgBr@ОСНТ

#### 3.3.1. Гексагональная анионная подрешетка

Общий вид образца нанокомпозита показан на рис. 3.7. Наблюдается агрегация нанокомпозита бок о бок с формированием тяжей. Одиночный нанокомпозит обозначен стрелками. Этот нанокомпозит в дальнейшем был исследован при большем увеличении с высоким разрешением. Можно отметить хорошее заполнение большинства нанотрубок 1D кристаллами.

Два ряда темных точек с периодичностью  $d_1=0,74-0,76$  нм типичны для изображений нанокомпозита 1DAgBr@ОСНТ на рис. 3.8. (д,ж) и рис. 3.9.(а) ( $\text{hex(o),}0^\circ$ ) (Таблица 3). Компьютерное моделирование рис. 3.9. (б), опирающееся на модель с гексагональной анионной подрешеткой и атомами серебра в октаэдрических позициях, приведены на рис. 3.10. (а,б).



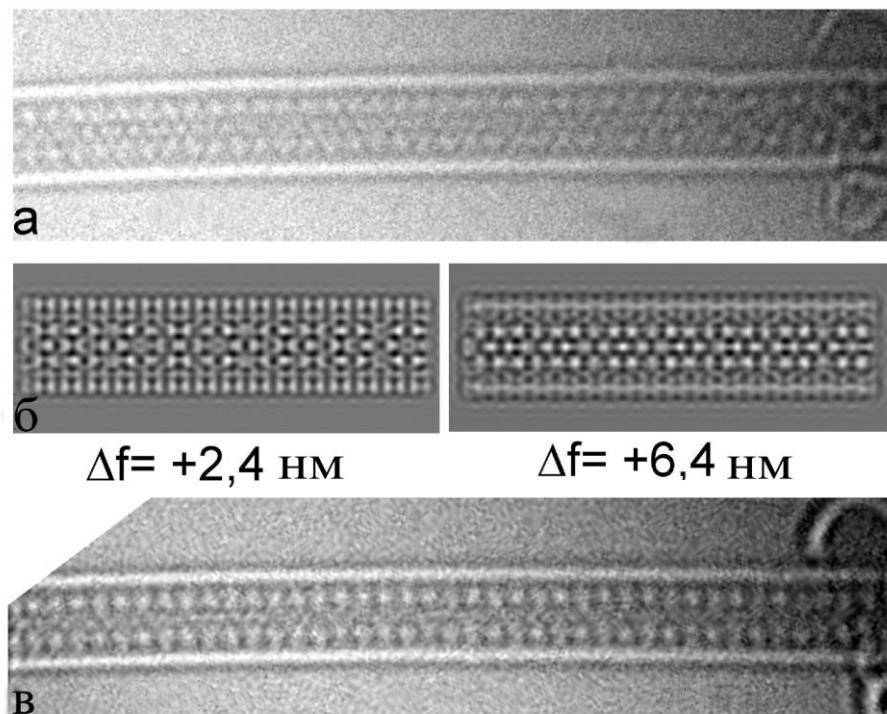
**Рис. 3.7.** Общий вид образца 1DAgBr@OCHT. Стрелками обозначен одиночный нанокомпозит, использованный для ВРЭМ исследований.

Изображения, которые могут быть объяснены с помощью моделей с тетраэдрическим расположением катионов (см. модели на **рис. 3.10.(в)**) встречаются реже. Предположительно изображение на **рис. 3.9.(в)** соответствует hex(t),0° типу. Компьютерное изображение представлено на **рис. 3.9. (г).**

Гексагональная структура на фазовой диаграмме не наблюдалась [126]. В тоже время гексагональный AgBr был обнаружен при высоком давлении [127]. До сих пор рассматриваемые микрофотографии были внешне схожи с микрофотографиями 1DCuI@OCHT [123] и 1DCuBr@OCHT. Это

свидетельствует о том, что структура гексагональная. Присутствие гексагональной структуры можно объяснить ограниченным пространством внутреннего канала трубы и силами взаимодействия AgBr со стенкой трубы.

Моделирование проводилось на основе гексагональной структуры с параметрами  $a=0,4$  нм,  $c=0,751$  нм [127,128]. Кристаллографическое направление  $<001>$  также было выбрано совпадающим с осью ОСНТ, также как и в случае 1D CuBr. Шариковая модель нанокомпозита представлена на **рис. 3.10.**

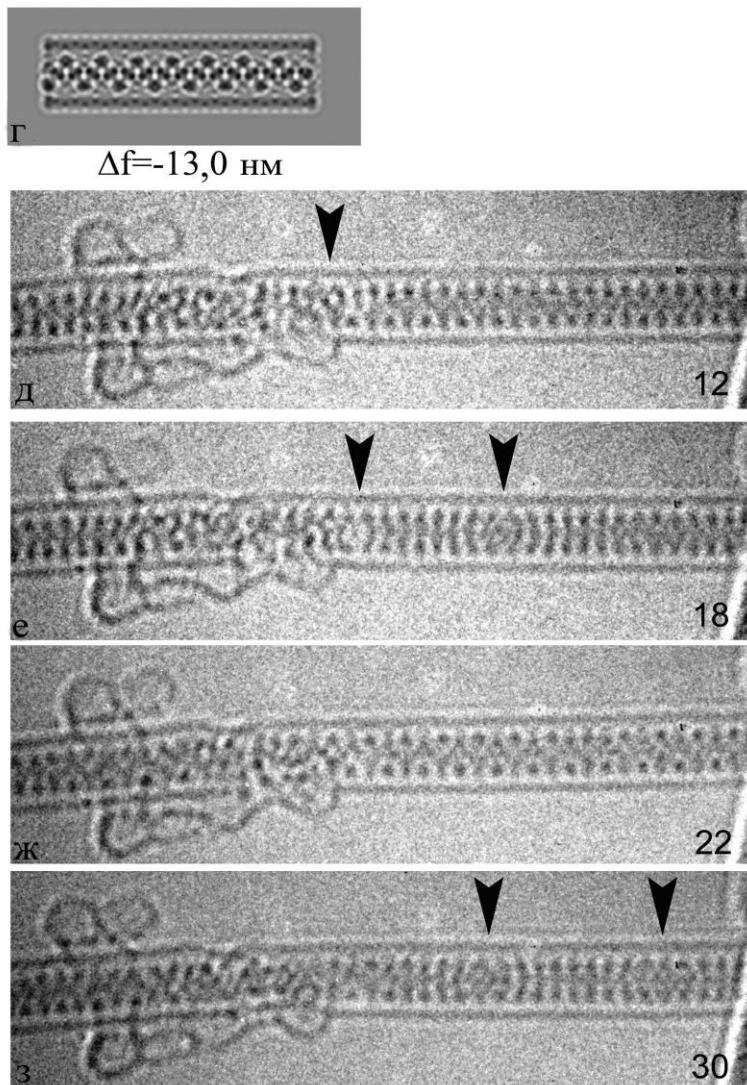


**Рис. 3.8.** Нанокомпозит 1D $\text{AgBr}@\text{OCNT}$  (18,0) (а,б,в).

(а,в) и (д,е,ж,з) противоположные части тех же ОСНТ, разделенные поврежденной областью. На (а,в) показана часть нанокомпозита слева от дефекта. В этой части 1D AgBr напоминает проекцию (111) кубической структуры. (б) Компьютерное моделирование для (а,в).

Согласно предложенным моделям и компьютерному моделированию, когда атомы серебра располагаются в октаэдрических пустотах (hex(o), $0^\circ$ ), картины компьютерного моделирования **рис. 3.8.(г)** хорошо согласуются с

изображениями (рис. 3.8.(д,ж)). В тоже время модели, когда атомы серебра занимают две тетраэдрических позиции рис. 3.10.(в) (hex(t),0°), картины компьютерного моделирования рис. 3.9.(г) хорошо согласуются с изображениями рис. 3.9. (в).



**Рис. 3.8. (Продолжение)** Нанокомпозит 1DAgBr@ОСНТ (18,0) (г,д,е).

(г) Компьютерное моделирование (д,ж).

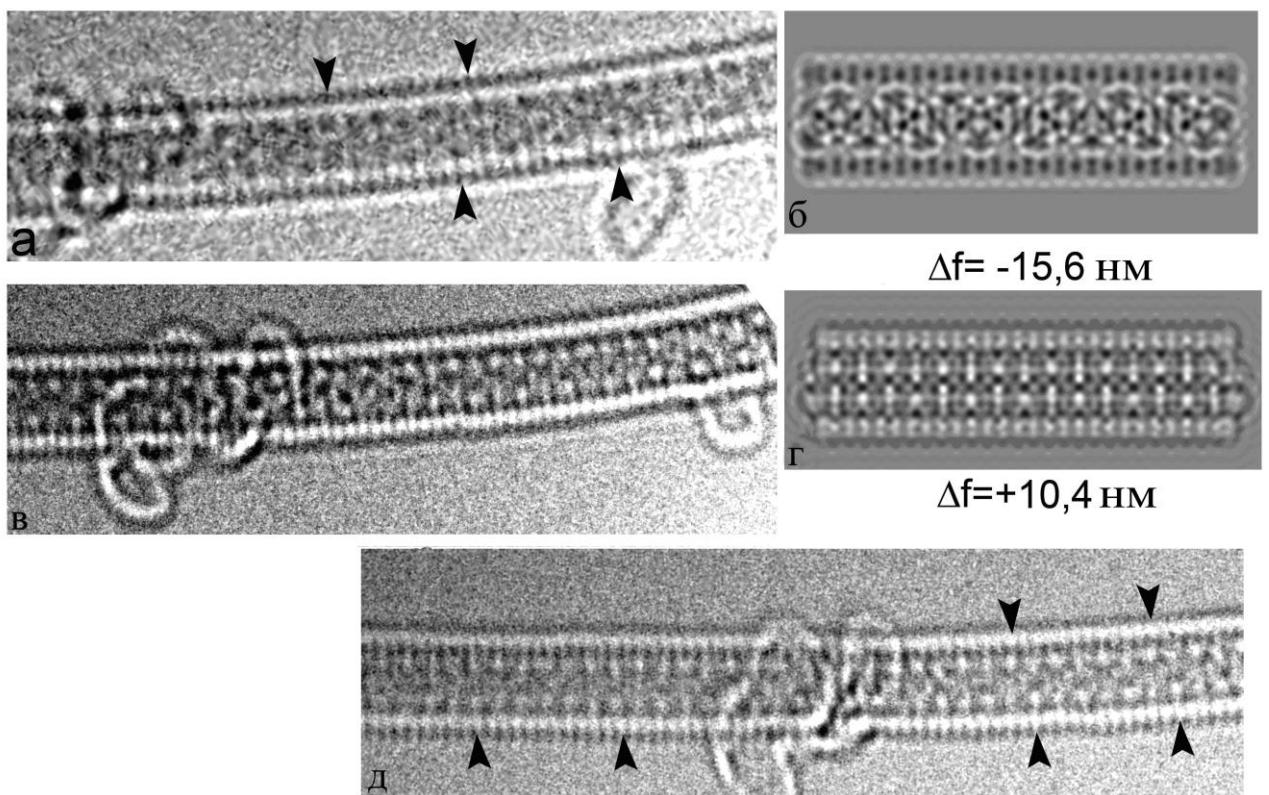
(д,е,ж,з) Отобранные изображения нанокомпозита с осциллирующим 1D кристаллом внутри нанотрубки. Номера каждого изображения проставлены справа. На изображениях (д-з) наблюдается последовательное изменение кристалла:

(hex(o),0°)→дефект изображения (ДИ)→(hex(o),0°)→дефект изображения.

### **3.3.2. 1DAgBr@OCHT. Кубическая анионная подрешетка и «сверхрешетка»**

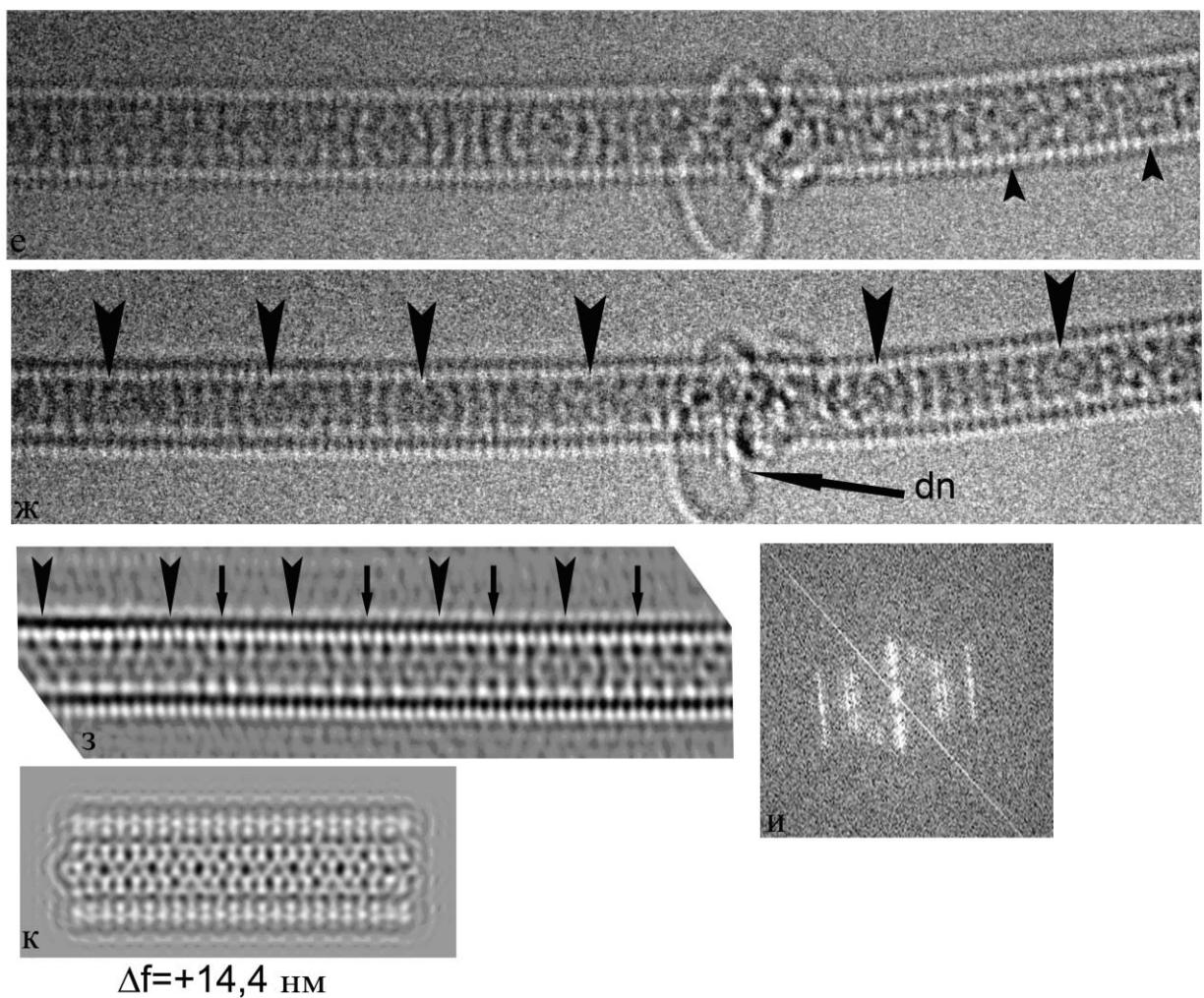
Кубическая структура типична для 3D AgBr. В большинстве случаев мы рассматривали гексагональную анионную подрешетку и это объяснялось малым внутренним диаметром трубки (17,0). Как показано на **рис. 3.8.(а,в)** нанотрубка повреждена в середине. 1D кристалл движется по направлению к дефекту в трубке, постоянно изменяясь. Один из мотивов изображения в левой части дефекта выглядит как цепочка гексагонов с интервалом около 0,9 нм. Для объяснения изображения на **рис. 3.8.(а,в)** мы опирались на кубическую модификацию 3D AgBr с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ . Картины компьютерного моделирования представлены на **рис. 3.8.(б)**. Шариковая атомная модель деформированного  $1DAgBr_{cubic}@OCHT$  в проекции (111) и в (110) показана на **рис. 3.10.(г,д)**. В этом случае кристаллографическое направление <112> совпадает с осью OCHT.

Другой тип изображения нанокомпозита  $1DAgBr@OCHT(17,0;18,0)$  показан на **рис. 3.8.(е,з)** и **рис. 3.9.(в,д)**. В этом случае наблюдались ряды «субъединиц» ориентированные поперек к оси нанотрубки формируя дефект изображения и квази-одномерную «сверхрешетку». На **рис. 3.8.** одномерный кристалл осциллирует внутри трубы и поблизости от дефекта стенки OCHT. На микрофотографии **рис. 3.8.(д-з)** при постоянном  $\Delta f$  при прохождении от (д) к (е) структура (hex(o), $0^\circ$ ) переходит в ДИ и затем при (ж) обратно (hex(o), $0^\circ$ ). Наиболее вероятно наблюдается фазовый переход.



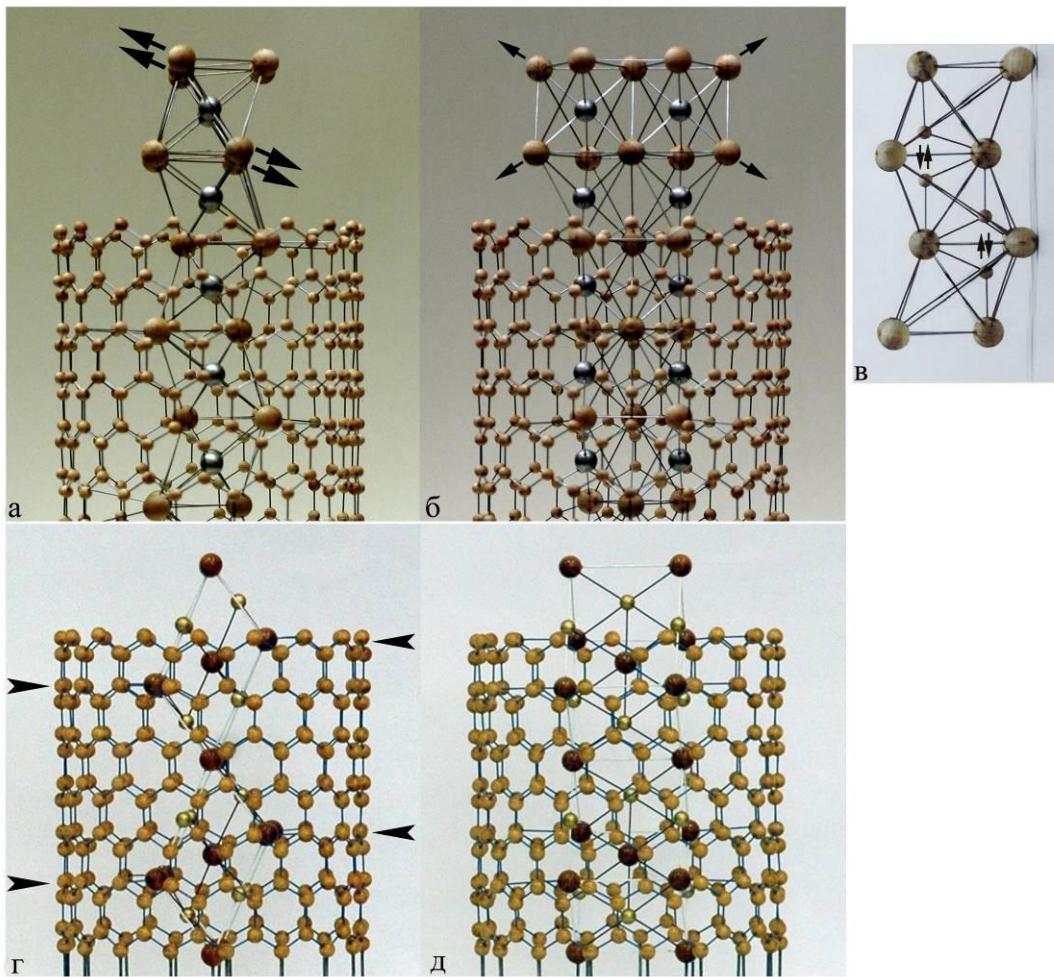
**Рис. 3.9.** Нанокомпозит 1DAgBr@OCNT (19,0) (а,б,в,г,д).

(а,в,д,е,ж) Набор изображений из серии «через фокус». (б,г,к) компьютерное моделирование для нанотрубки (19,0). (а) Изображения соответствующие ориентации  $\phi=0^\circ$  и октаэдрическому положению катионов (о). Наблюдается периодичность атомов или кластеров углерода в стенках нанотрубки с периодичностью 0,208 нм. Каждая третья колонка атомов брома контактирует с одиннадцатым кластером углерода. (б) Компьютерное моделирование для (а). (в) Изображение (hex(t), $0^\circ$ ) типа. (г) Компьютерное моделирование для (в). (д) Изображение (hex(t), $0^\circ$ ) типа.



**Рис.3.9.** (Продолжение) Нанокомпозит 1D AgBr@OCNT (19,0) (е,ж,з,и,к).

(е) Проявляется псевдопериодический дефект изображения. (ж) дефект изображения отмечен стрелками, «dn» - обозначает повреждение нанотрубки. (з) Отфильтрованное Фурье-изображение для (ж). (и) Преобразование Фурье (з). (к) Компьютерное моделирование для (ж) и (з).



**Рис. 3.10.** Шариковая модель нанокомпозита 1DAgBr@OCHT.

(а) 1D AgBr кристалл (hex(o) $0^\circ$ ) внутри нанотрубки с параметрами (17,0).

Верх нанокристалла 1D AgBr открыт и условно показан с полной координацией. Катионы  $\text{Ag}^+$  занимают октаэдрические пустоты. (б) Нанокомпозит 1DAgBr(hex(o), $90^\circ$ )@OCHT(17,0). (в) Фрагмент 1DAgBr(hex(t) $0^\circ$ ), катионы в обеих возможных тетраэдрических позициях. (г) Одномерный нанокристалл 1D AgBr с деформированной кубической структурой (cubic(o),(110)) утри нанотрубки с параметрами (17,0). Видны контактные точки (минимальное расстояние анион-углерод) отмеченные стрелками. (д) Деформированная кубическая структура нанокомпозита 1DAgBr@OCHT(cubic(o),(111)).

При попытке создать дефект изображения мы внедряли в анионную подрешетку слой с одним или двумя анионами брома между слоями с тремя анионами брома и вводили некоторые произвольные искажения ближайших атомных слоев. Компьютерное моделирование для таких артефактов 1D кристалла находилось в хорошем согласовании с микрофотографиями. Но оказалось, что причины для периодичности такого дефекта изображения и его способности реконструирования не очень ясны. Более резонно объяснить появление дефекта изображения как результат свертки волновых функций трубки (n,0) и кубического 1D AgBr.

Когда одномерный кристалл формируется внутри нанотрубки с большим диаметром, например (18,0) с  $D_m=1,41$  нм, радиальная деформация кристалла меньше или отсутствует и сохраняется кубическая модификация. Трубки с хиральностью (18,0) и (19,0) были сравнительно редки, следовательно было найдено только малое количество проекций (111) недеформированной кубической модификации; как показано на **рис. 3.8.(а,в)**. Компьютерное моделирование  $1\text{DAgBr}_{\text{cubic}(111)}@\text{OCHT}(18,0),(19,0)$  показали, что при определенном значении дефокуса появлялись изображения со «сверхрешеткой»: наблюдался дефект изображения с периодичностью 2,58-2,59 нм (**рис. 3.9.(ж)**). Такие изображения похожи на «сверхрешетку» на микрофотографиях  $1\text{DAgBr}@\text{OCHT}$  при  $D_m=1,4-1,48$ . Для  $1\text{DCuBr}@\text{OCHT}$  «сверхрешетка» менее выражена **рис. 3.3.(а)**.

#### **3.4. $1\text{DCuI}@\text{OCHT}$ . Гексагональная и кубическая анионные подрешетки**

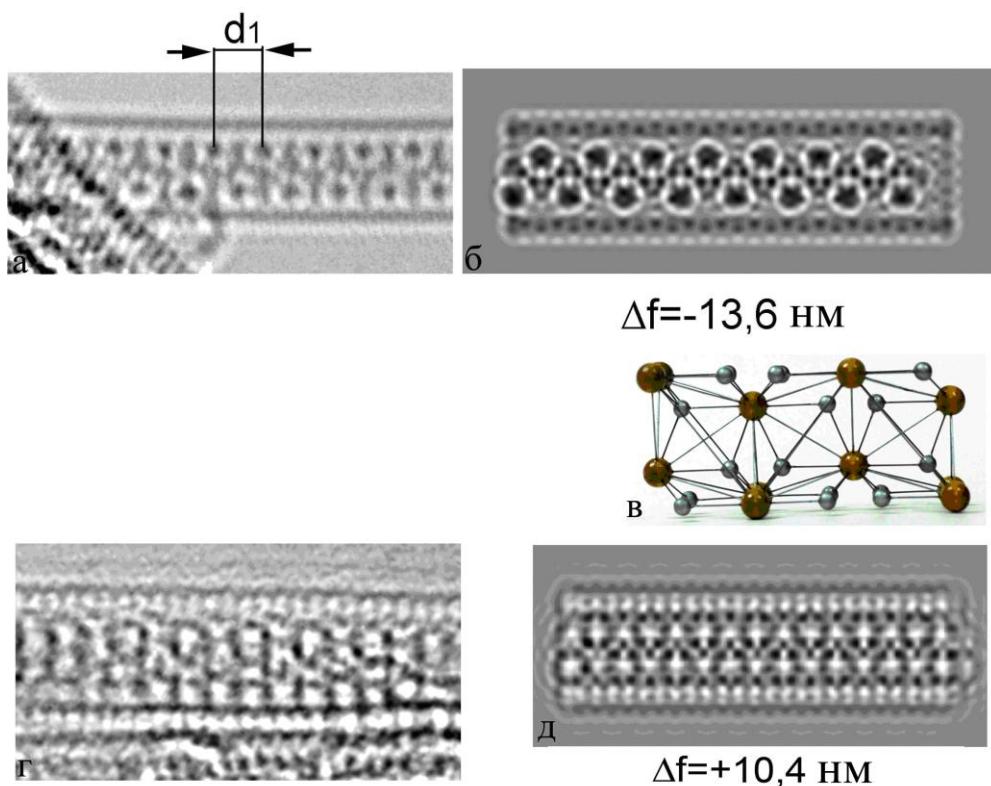
В нашей статье [123] мы наблюдали несколько типов изображений нанокомпозита  $1\text{DCuI}@\text{OCHT}$  с гексагональной анионной подрешетки.

Изображение нанокомпозита  $1\text{DCuI}@\text{OCHT}(17,0)$  на **рис. 3.11.(а)** соответствует октаэдрическому положению катионов (hex(o), $0^\circ$ ). Компьютерное моделирование показано на **рис. 3.11.(б)**. Среднее время

нахождения катиона в одном из двух тетраэдрических положений 10-100 пс [124], в то время как экспозиция CCD камеры 0,25 с. Поэтому в течение времени экспозиции катионы занимают обе тетраэдрические позиции, как показано на шариковой модели 1DCuI@OCHT (**рис. 3.11.(в)**).

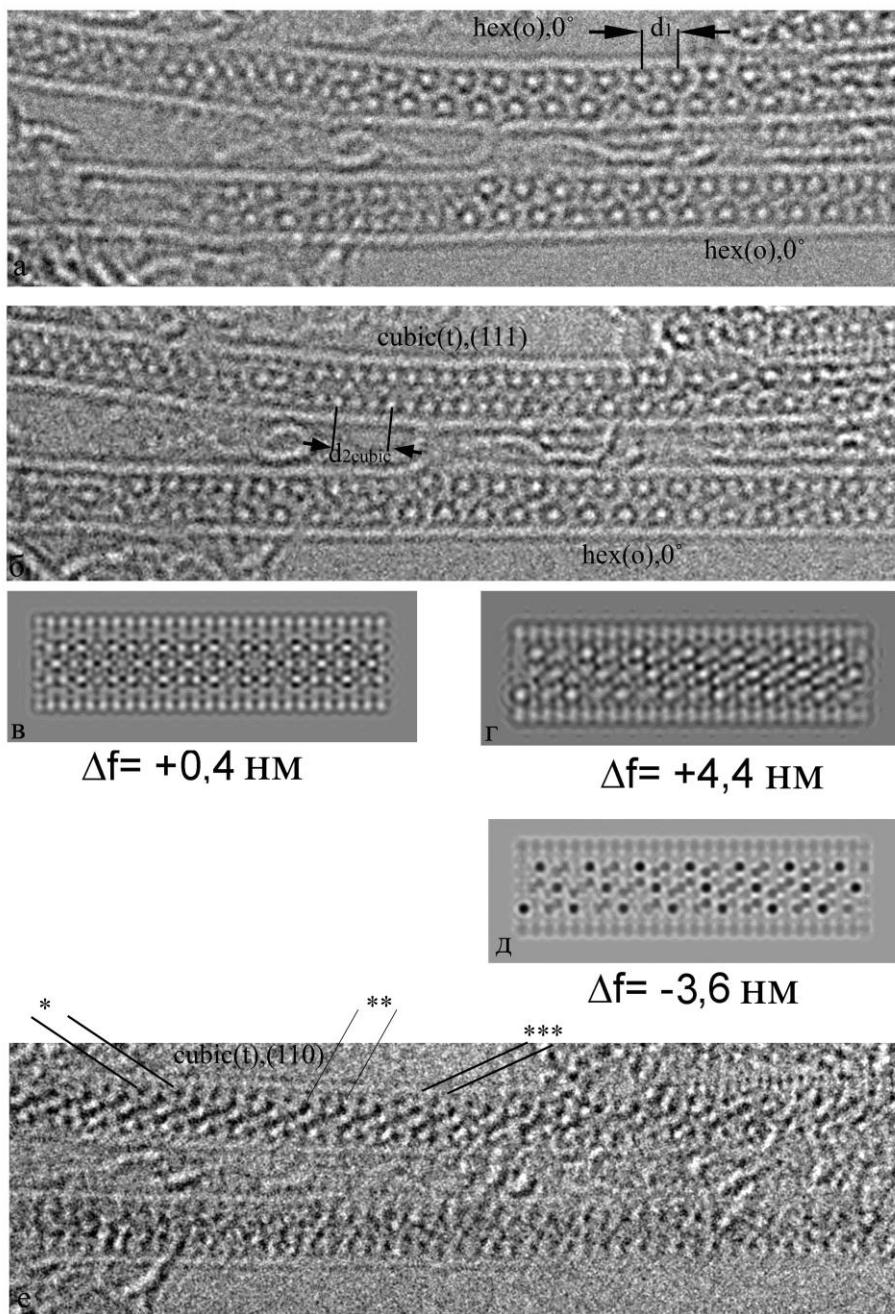
В поисках катионов в тетраэдрической позиции мы рассматривали изображение на **рис. 3.11.(г)** сравнивая его с изображением моделирования гексагональной подрешетки анионов с катионами в обеих возможных тетраэдрических позициях **рис. 3.11.(д)**. Было предположено, что катионы проявляются в виде пар небольших субъединиц, формирующих крестообразную структуру.

Наряду с гексагональной структурой подрешетки, некоторые изображения характеризуются кубической подрешеткой йода. На **рис. 3.12.** представлена последовательность микрофотографий нанокомпозита 1DCuI@OCHT(17,0). Изображения на **рис. 3.12.(а)** соответствуют гексагональной анионной подрешетке (hex(o),0°). На **рис. 3.12.(б)** часть таких изображений переходит в цепочку гексагонов характерной для моделирования изображений кубической анионной подрешетки (cubic(t),(111)) **рис. 3.12.(в)**. Один нанокомпозит на **рис. 3.12.(е)** полностью переходит в наклонные ряды субъединиц соответствующие моделированию изображений кубической анионной подрешетки (cubic(t),(110)) (**рис. 3.12.(г,д)**).



**Рис. 3.11.** Нанокомпозит 1DCuI@OCHT(17,0) в гексагональной модификации.

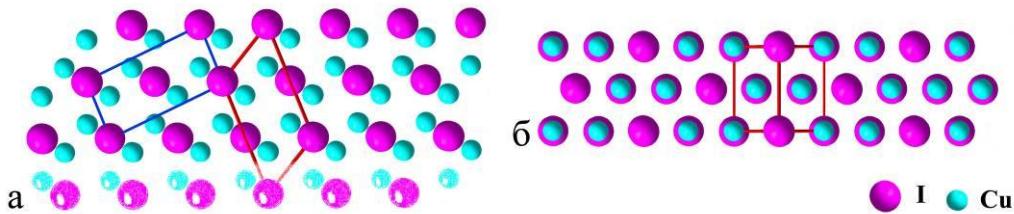
(а) Изображение (hex(o), $0^\circ$ ) тип и (б) компьютерное моделирование соответствующее октаэдрическому заполнению катионов,  $d_1=0,72\text{--}0,73$  нм. (в) Шариковая модель для тетраэдрически расположенных катионов. (г) 1DCuI@OCHT. Изображение (hex(t), $0^\circ$ ) типа соответствует структуре с тетраэдрически расположенными катионами. (д) Компьютерное моделирование и отображение колебаний пар катионов в тетраэдрических пустотах.



**Рис. 3.12.** 1DCuI@OCHT (17,0).

Последовательность микрофотографий, иллюстрирующих трансформацию структуру одномерного кристалла CuI: (а) (hex(o), $0^\circ$ ) $\rightarrow$ (б) (cubic(t),(111)) $\rightarrow$ (в,г,д) (cubic(t),(110)). Соответствующие картины компьютерного моделирования.  $d_1=0,72-0,73$  нм,  $d_{2\text{cubic}}=0,90$  нм, направления  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}12]$ ,  $[001]$  в кубической деформированной структуре, отмеченные как \*, \*\*, \*\*\*.

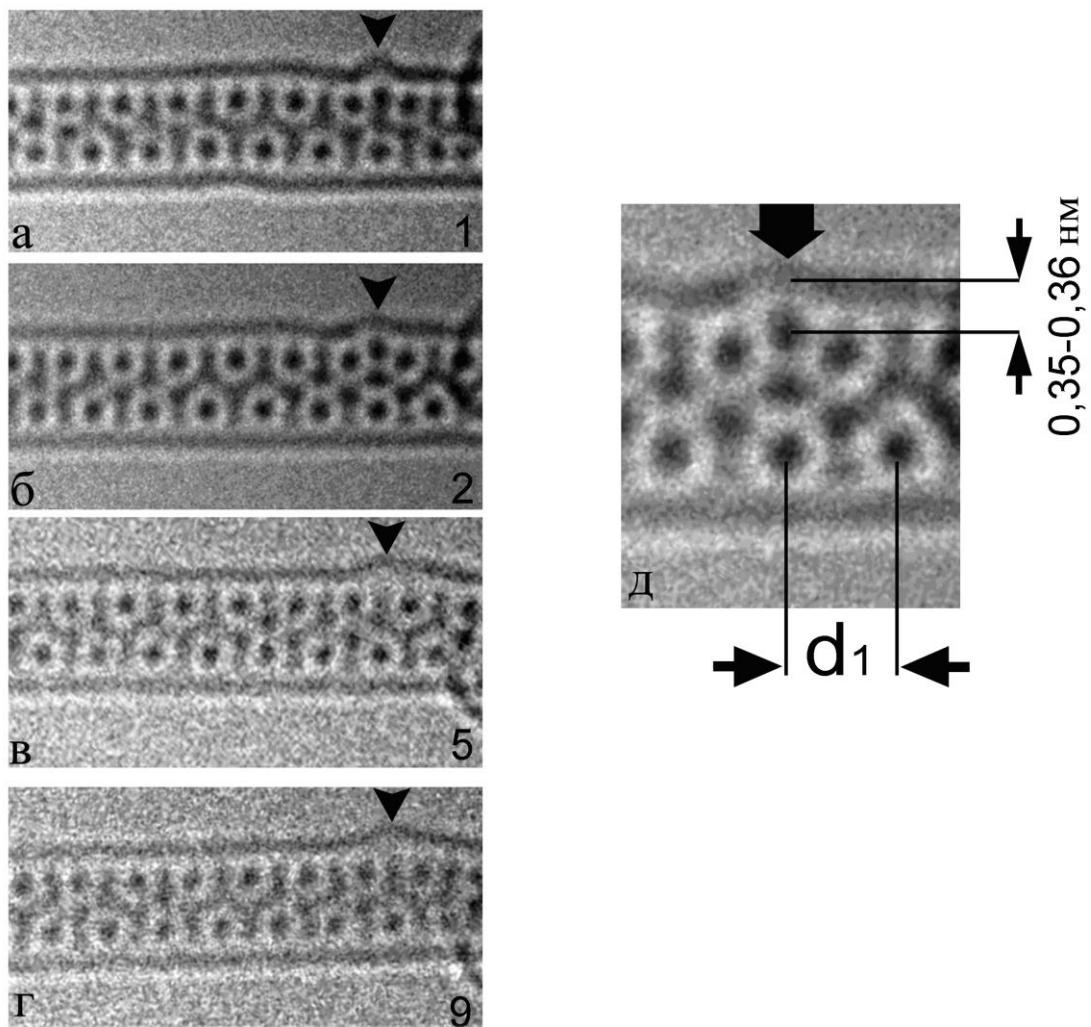
На самом деле эта кубическая решетка деформирована и может быть описана как моноклинная решетка с пространственной группой  $c2/m$ . Соответствующие проекции (010) и ( $\bar{1}01$ ) в моноклинной решетке показаны на рис. 3.13.(а,б).



**Рис. 3.13.** 1D CuI. Моноклинная структура.

(а) Интерпретация 1D CuI при помощи моноклинной структуры с пространственной группой  $c2/m$ . Изображены моноклинная элементарная ячейка (красная линия) и одномерный элемент трансляции (голубая линия). Моноклинная проекция (010). (б) Моноклинная проекция ( $\bar{1}01$ ).

Наряду с кристаллической решеткой наблюдали одиночные анионы в нестехиометрической позиции (микроскоп Titan 80-300, 80кВ), локализированные в ограниченном пространстве между цилиндрическим слоем графена и одномерным кристаллом, такие анионы могут создавать точечные дефекты в графене с радиусом кривизны 0,35-0,36 нм приблизительно равным ионному радиусу аниона. Серии снимков показывают, что когда такие дефекты (рис. 3.14. (а,б)) фиксируют положение 1D кристалла и препятствуют осцилляции или вращению. После перехода анионов в другое положение, выпуклость в графеновом слое сохраняется несколько секунд.

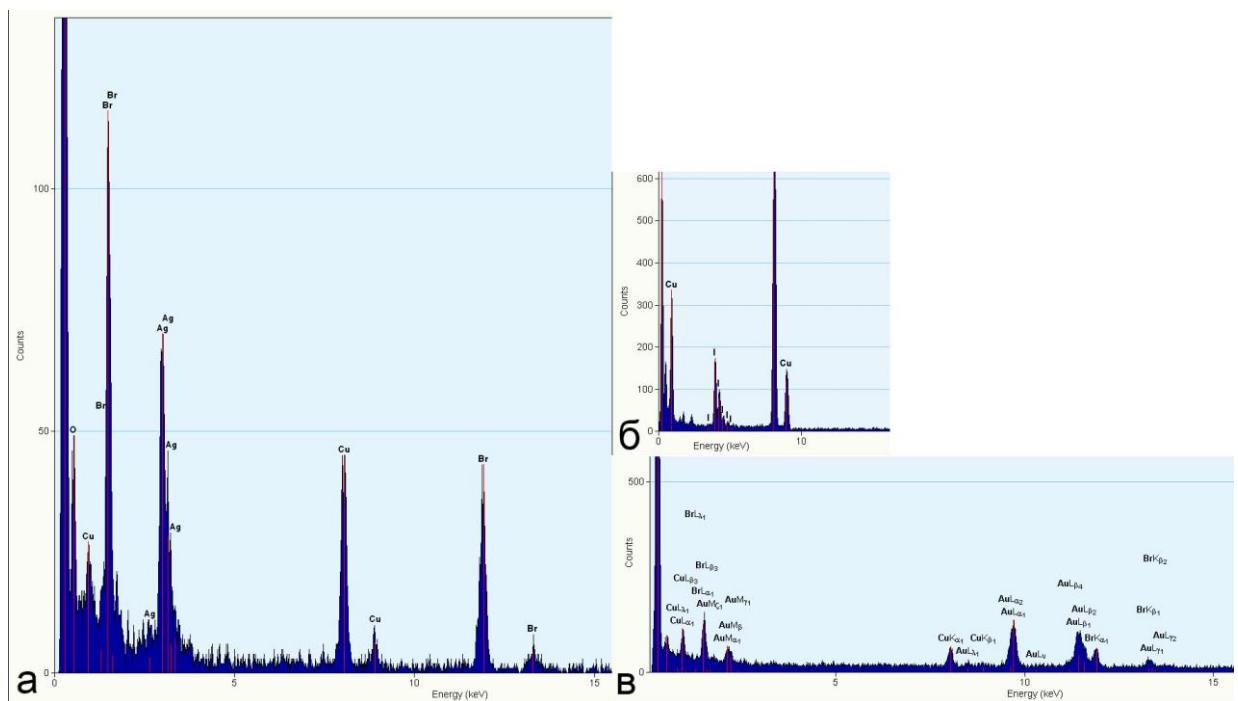


**Рис. 3.14.** 1DCuI@OCHT (17,0). Деформация стенки нанотрубки нестехиометрическим анионом.

(а,б) Наблюдается одиничный анион в нестехиометрической позиции (отмечен стрелкой). Время экспозиции CCD камеры составляет 0,25 секунды, номера снимков на изображении стоят справа. (в,г) Анион переместился, наблюдается остаточная деформация графенового слоя. (д) Увеличенное изображение (б). Расстояние анион – графен отмечено стрелками.

### 3.5. Энергодисперсионных рентгеновский спектральный анализ

Контроль за составом заполняемых веществ исследуемых образцов проводился с помощью EDXS. Спектры представлены на **рис. 3.15.** При исследовании спектра нанокомпозита 1DCuBr@OCHT (**рис. 3.15.(а)**) использовали золотые сетки для нанесения материала исследований, во избежание возникновения спектров меди от медной сетки. Для нанокомпозитов 1DCuI@OCHT и 1DAgBr@OCHT были задействованы обычные медные сетки, поэтому видны пики от меди и для образца 1DAgBr@OCHT (**рис. 3.15. (в)**), где меди не должно было быть. Самые большие пики на спектрах от углерода (нанотрубки, углеродная подложка сеток).



**Рис. 3.15.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр.

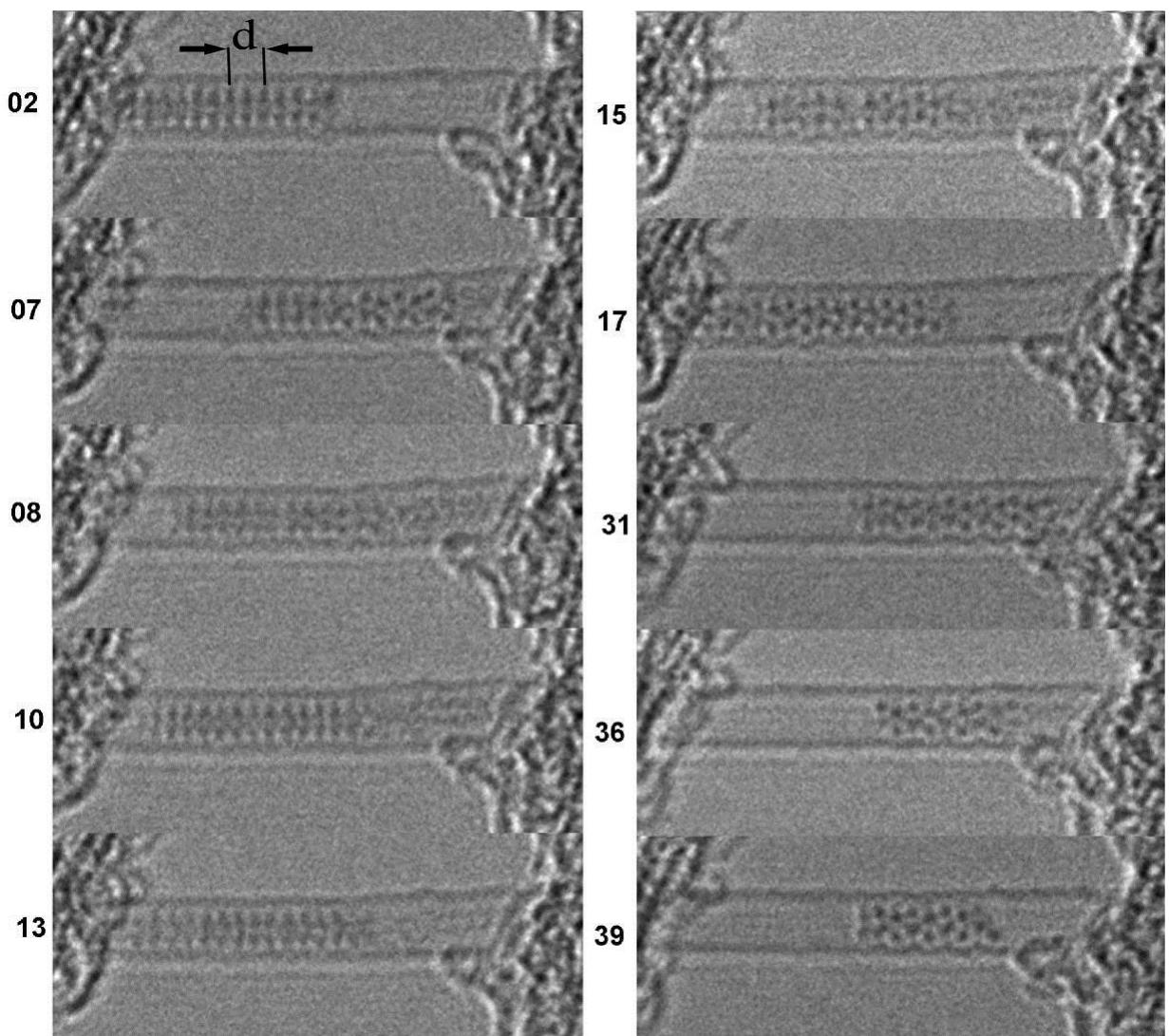
(а) 1DAgBr@OCHT, (б) 1DCuI@OCHT, (в) 1DCuBr@OCHT.

## **Глава 4. ДИНАМИКА ПОВЕДЕНИЯ НАНОТРУБОК И НАНОКОМПОЗИТОВ (МЕТА-НАНОТРУБОК X@ОСНТ) НА ИХ ОСНОВЕ ПОД ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ**

### **4.1. Осцилляция кристаллов 1D CuI во внутреннем канале ОСНТ**

Основная часть этих экспериментов была проведена на микроскопе JEM 3000F при ускоряющем напряжении 100 кВ. На **рис.4.1** показана одиночная ОСНТ диаметром 1,3 нм, которая соединяет два пучка нанотрубок. Длина наблюдаемого участка этой ОСНТ составляет 9,3 нм. Левый и правый концы ОСНТ, по-видимому, закрыты. В данной одиночной ОСНТ наблюдается короткий кристалл иодида меди с первоначальной длиной 5,1 нм. Во время эксперимента было снято 50 изображений с полным временем съемки 25 сек. В данном случае время экспозиции CCD камеры составляла 0,5 сек. Изображения пронумерованы и некоторые из них показаны на **рис. 4.1**.

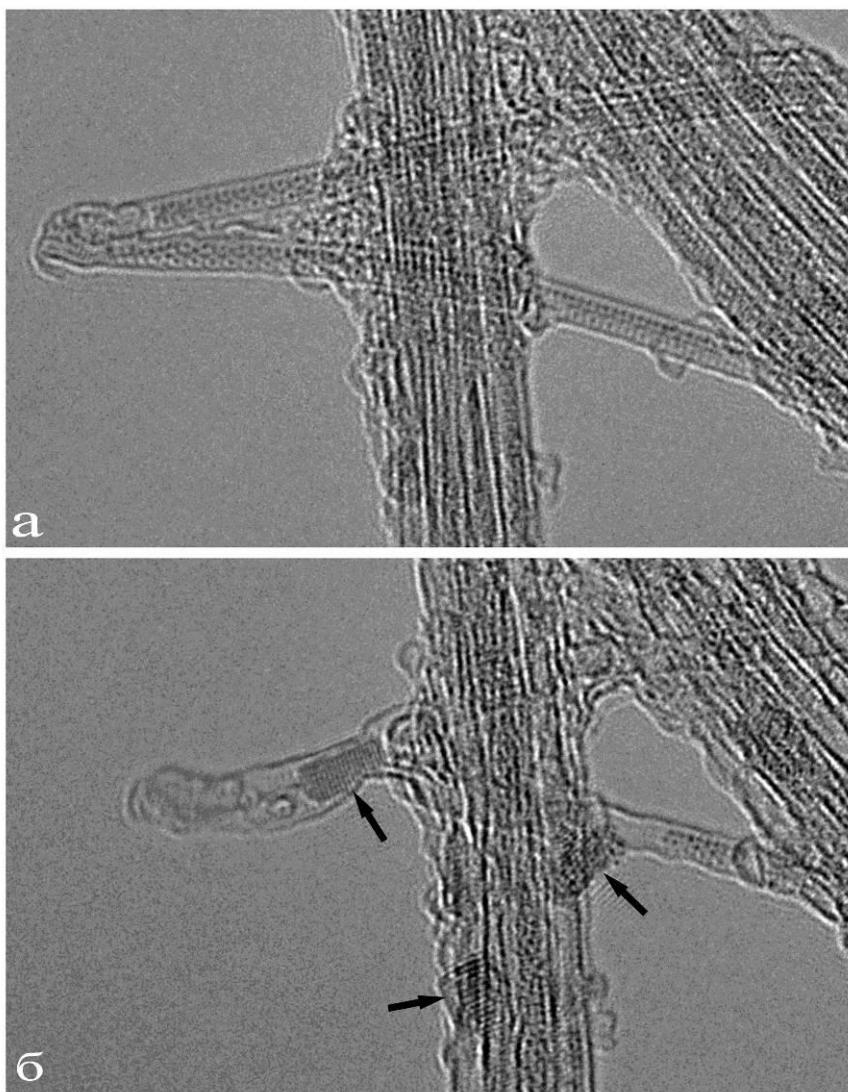
Во время экспозиции 1D кристалл двигается и вращается внутри нанотрубки, сохраняя свою длину и количество атомных рядов. В некоторых случаях кристалл занимает крайне левое положение (№ 02,08,10,13,17) или крайне правое положение (№07,31). Во многих случаях кристалл занимает промежуточное положение (№15). Наряду с изображениями, где структура кристалла отчетливо выявляется, имеется четыре изображения, где структура смазана и изображение занимает внутренний канал почти полностью (№11,16). В конце процесса длина кристалла начинает уменьшаться и в конце концов остатки кристалла (№39) перестают двигаться.



**Рис. 4.1.** Выборочные изображения нанокомпозита 1DCuI@OCHT (JEM-3000F ускоряющее напряжение 100кВ) с движущимся внутри нанотрубки под электронным пучком одномерным кристаллом. Время экспозиции CCD камеры 0,25 с. Номера изображений находятся слева.

#### 4.2. Выход CuI через микродефекты в OCHT

Этот эксперимент был проведен на микроскопе JEM 3000F при ускоряющем напряжении 100 кВ. На микрофотографии **рис. 4.2** показаны два пучка нанокомпозитов 1DCuI@OCHT. Их пересекает одиночный нанокомпозит 1DCuI@OCHT с изломом с левой части.

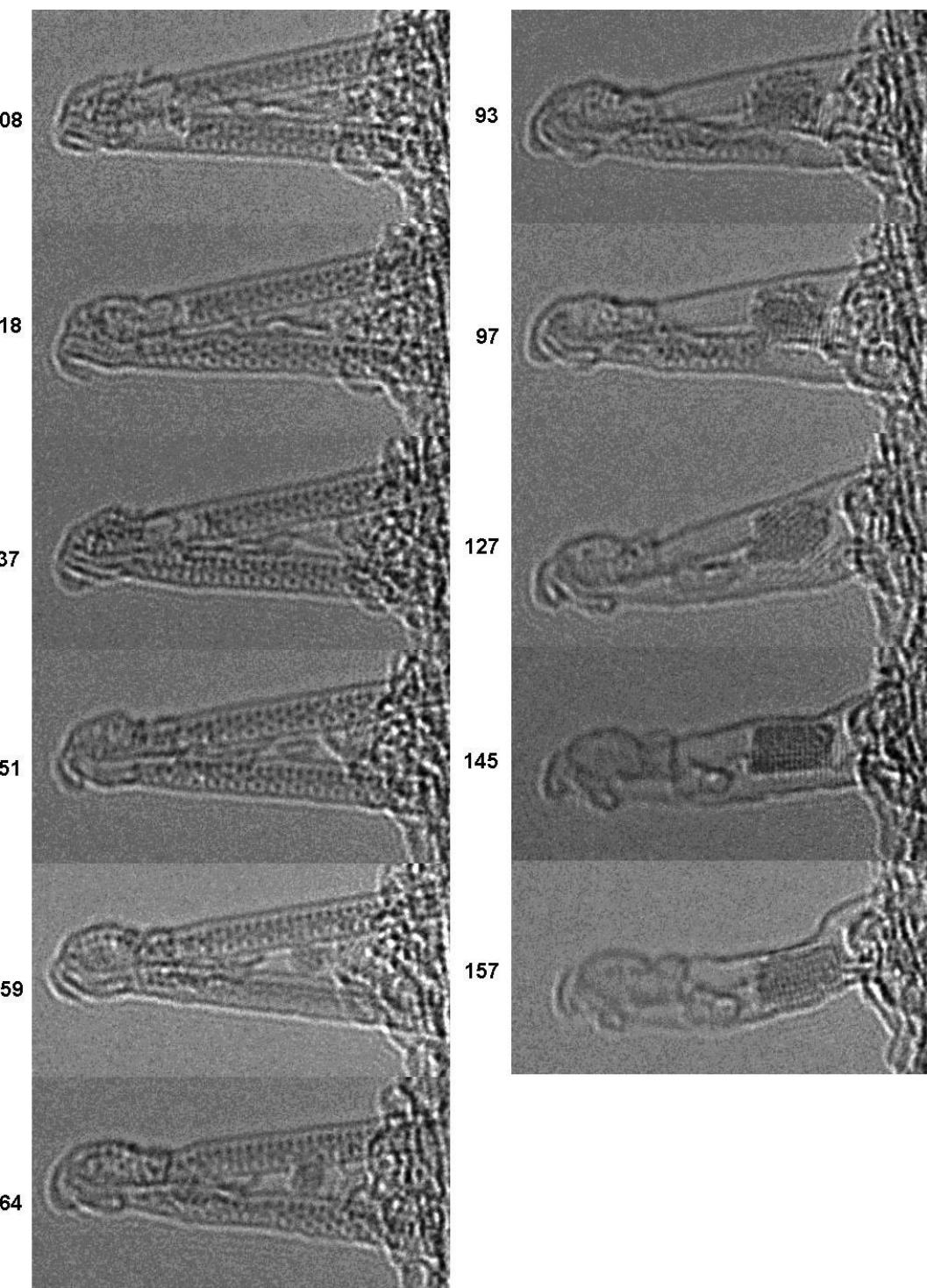


**Рис. 4.2.** Общий вид нанокомпозита 1DCuI@OCHT. Начальное (а) и конечное (через 91,5 с) изображения (б) из серии 183 изображений. 3D нанокристаллы меди обозначены стрелками.

Картина на **рис. 4.2. (а)** начало процесса облучения показан на рис. 10(а). Во время облучения было снято 183 изображения (**рис. 4.3.**) с полным временем наблюдения 91,5 сек (время экспозиции CCD камеры составляет 0,5 сек).

На первых 36 изображениях ОСНТ полностью заполнена 1D CuI кристаллом, за исключением небольшого пустого участка около места излома нанотрубки (микродефекта). В результате облучения электронным пучком 1D кристалл постепенно уменьшается по длине и движется вдоль канала ОСНТ. Через 18,5 секунд (изображение №37) появляется небольшая плотная

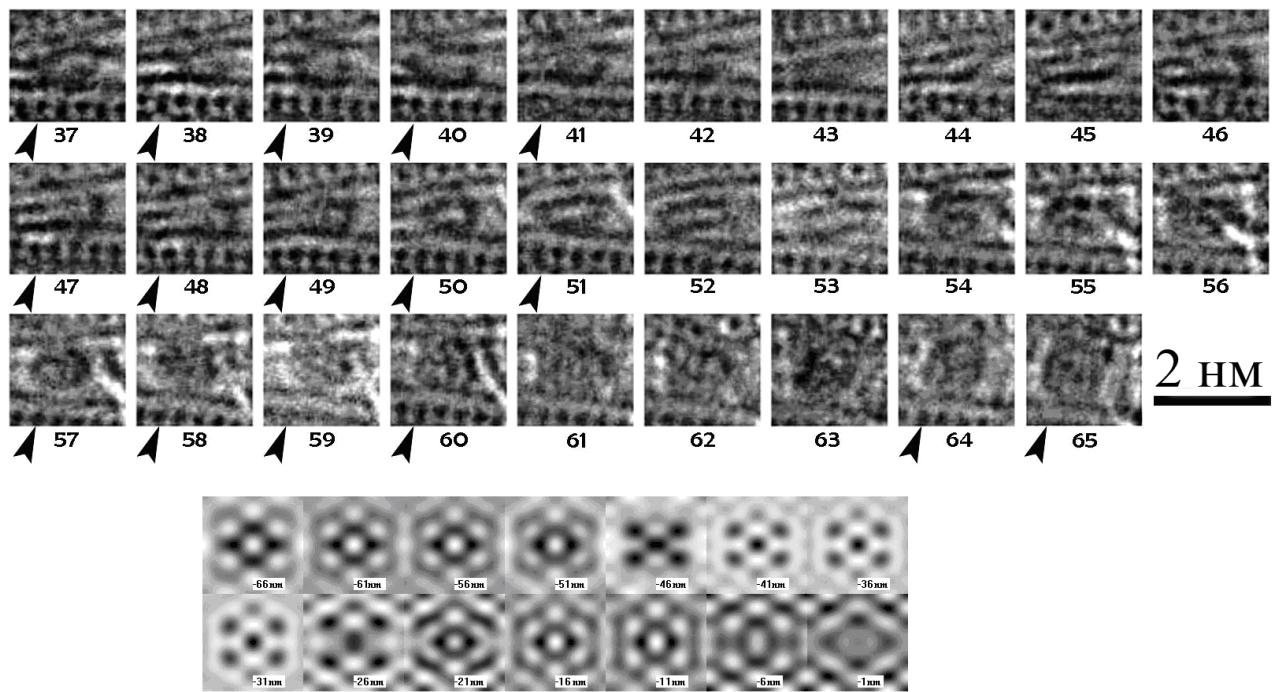
кольцеобразная структура – «облако», располагающееся между верхней и нижней частями 1DCuI@OCNT. «Облако» существует несколько секунд (изображения 37-48). Затем (изображения №49-53), кольцо становится более отчетливым и его размеры составляют 0,7-1,1 нм. Диаметр «отверстия» внутри «кольца» составляет 0,35 нм. В некоторых случаях кольцо искажено. Наблюдая серию снимков в режиме фильма, видно, что «кольцо» быстро вращается и осцилирует около среднего положения на расстоянии  $\pm 1$  нм. На изображениях №54-60 «кольцо» превращается в фасетированный кластер атомов. Для ГЦК решетки меди один из возможный кластеров атомов – предшественников структуры, является кубооктаэдр. На **рис. 4.4.** показано расчетное изображение кубооктаэдра, наблюдаемое вдоль оси второго порядка. При  $\Delta f$  от -16 нм до -6 нм атомы выглядят как светлые точки. Расчетные изображения очень похожи на кластер на микрофотографиях №59. Размер кластера 1,2-1,4 нм. На изображениях №57-66 некоторые кластеры имеют хорошо различимую гексагональную форму.



**Рис. 4.3.** Отдельные изображения (100 кВ) 1DCuI@OCНТ.

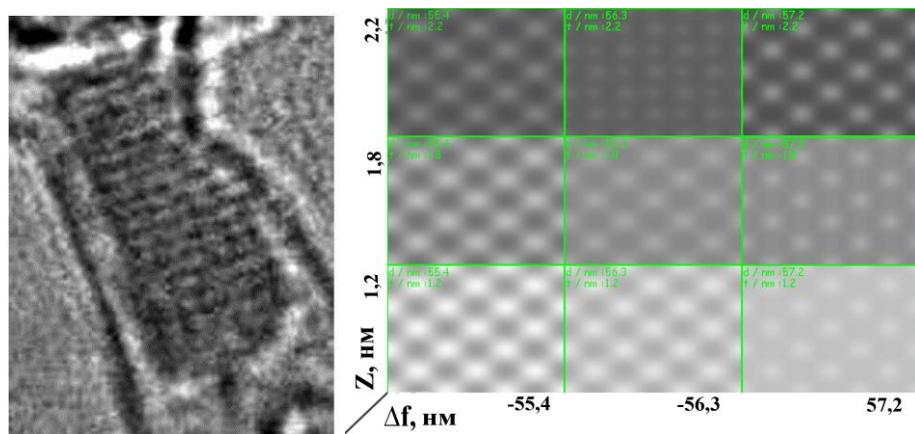
На изображениях №93-97 включения выглядят как деформированный шестиугольник. Но уже на изображениях №98-121 включения приобретают прямоугольную форму с размерами 1,5-2,5 нм. В тоже время появляется прямоугольная решетка с периодичностью около 0,4 нм в одном направлении и 0,27 нм в другом (№92-115). На изображениях №123-130 и №135-142

наблюдается та же полосчатость, но повернутая на 70° градусов по часовой стрелке. На изображениях №145-154 полосчатость возвращается в первоначальное положение. Из этого положения через 1 сек. структура поворачивается против часовой стрелки (№173) и обратно (№177).



**Рис. 4.4.** Эволюция изображений №37-66 кластеров меди и расчетные изображения кубооктаэдров вдоль оси второго порядка.

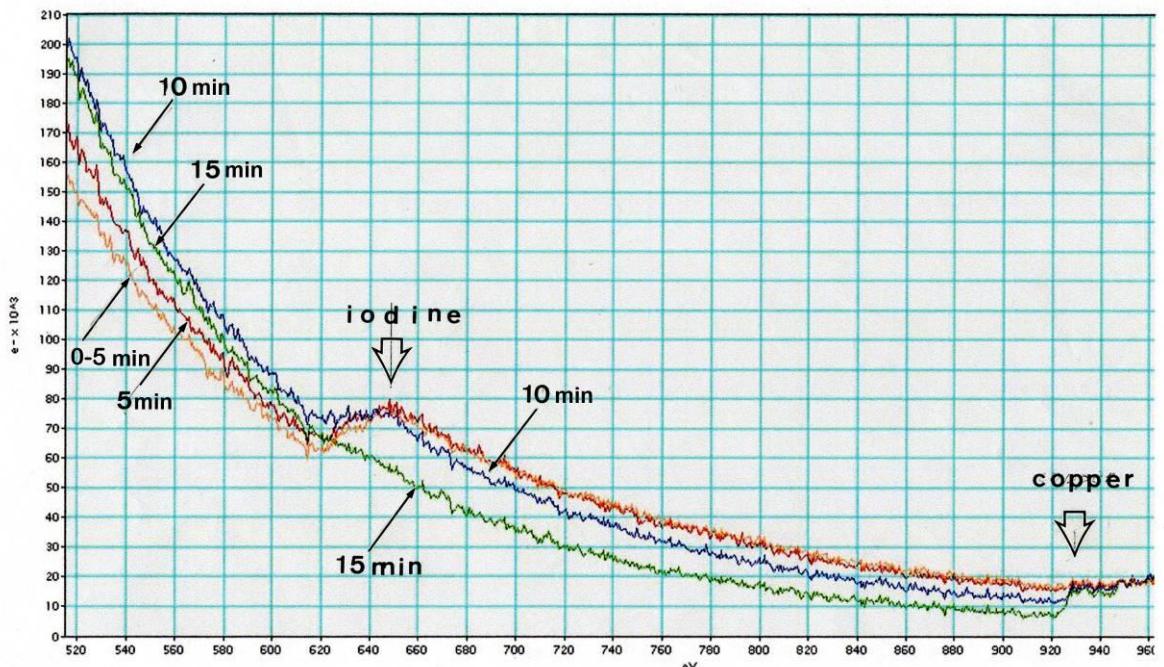
Возможно, упомянутые выше изображения представляют собой (110) проекцию ГЦК решетки меди. Первоначальное и повернутое изображение решетки могут быть связаны с небольшим поворотом относительно <111> оси. Увеличенное изображение нанокристалла меди представлено на **рис. 4.5** вместе с расчетными изображениями ГЦК кристаллов. Необходимо отметить, что на последнем изображении рассматриваемой серии наряду с тем кристаллом, который мы анализировали, наблюдается также, по крайней мере, еще два других 3D нанокристалла **рис. 4.2. (б)**.



**Рис. 4.5.** Нанокристалл меди и расчетное изображение в проекции (110) ГЦК решетки.

В этом же эксперименте методом EELS были определены потери меди при облучении электронами (**рис. 4.6.**). Видно, что йод начинает исчезать после пяти минут экспозиции, в то время как медь сохраняется. Это согласуется с картиной, которая наблюдается на серии микрофотографий.

Нанокомпозит 1DCuI@OCNT был также исследован на FEI Titan 80-300 при 80 кВ. В этом случае движение кристалла и образование нанокристаллов начиналось только через 20-30 минут после начала облучения, то есть существенно позднее, чем при использовании JEM 3000 F. Был проведен следующий эксперимент: жидкий азот специально не был залит в ловушку, находящуюся непосредственно над образцом. В этом случае движение 1D кристаллов началось почти мгновенно, но когда ловушка была охлаждена до 77 К движение прекратилось и возобновилось только через 20-30 минут. Еще один эксперимент был проведен на микроскопе FEI Spirit G12 с криогенным держателем при 120 кВ, чтобы определить потери йода при температуре жидкого азота (77 К). Через 20 минут только 20%-ое уменьшение сигнала йода на EDX-спектре.



**Рис. 4.6.** Спектр энергетических потерь 1DCuI@OCNT. Йод начинает исчезать на пятой минуте экспозиции.

По терминологии, предложенной в работе [117] эксперименты, рассмотренные в 4.1-4.2 характеризуются, наряду с атомным пространственным (spatial), так же временным (temporal) разрешением, которое позволяет проследить динамику процесса. В нашем случае это 0,5 с и 0,25 с.

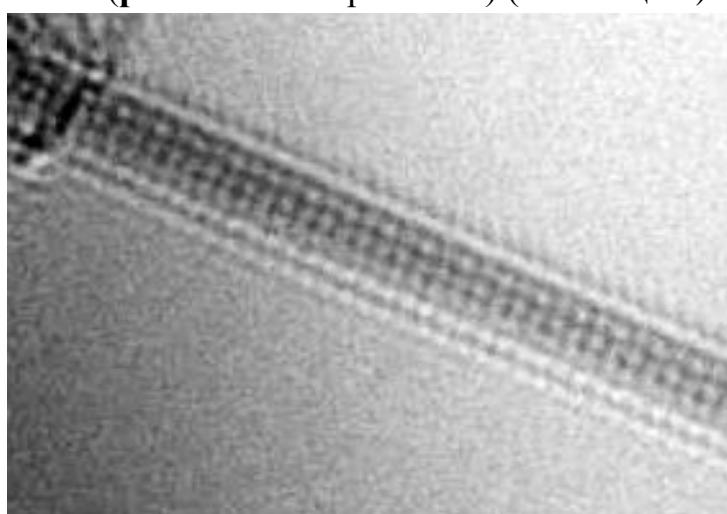
**Глава 5. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ 1D  
КРИСТАЛЛ@ОСНТ (МЕТА-НАНОТРУБОК X@ОСНТ) ПРИ  
ПОНИЖЕННОМ УСКОРЯЮЩЕМ НАПРЯЖЕНИИ, ВЛИЯНИЕ  
ТЕПЛООТВОДА**

**5.1. Использование пониженного ускоряющего напряжения**

Можно указать следующие типы воздействия электронов на нанокомпозиты, ОСНТ и графен:

- 1) Эффект выбивания атомов (kick-off) [117] показали, что под воздействием электронов (80 кВ) в слое графена образуются «дырки». Очевидно, тот же эффект должен наблюдаться и в отношении ОСНТ.
- 2) Воздействие электронов (100 кВ) как упоминалось в разделах 3.4 и 3.5, в условиях вакуума со следами молекул воды может привести к ионизации продуктов распада воды ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ), действующих на объект исследования.
- 3) Под воздействием электронов объект нагревается.

Накопленный нами опыт исследования нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ показывает, что решающим для снижение радиационных повреждений является—переход от ускоряющего напряжения 400 кВ к 80 кВ. При использовании корректора сферической aberrации, удается работать при 60 кВ и даже 30 кВ (рис. 5.1. CuI при 30 кВ) (таблица 1).



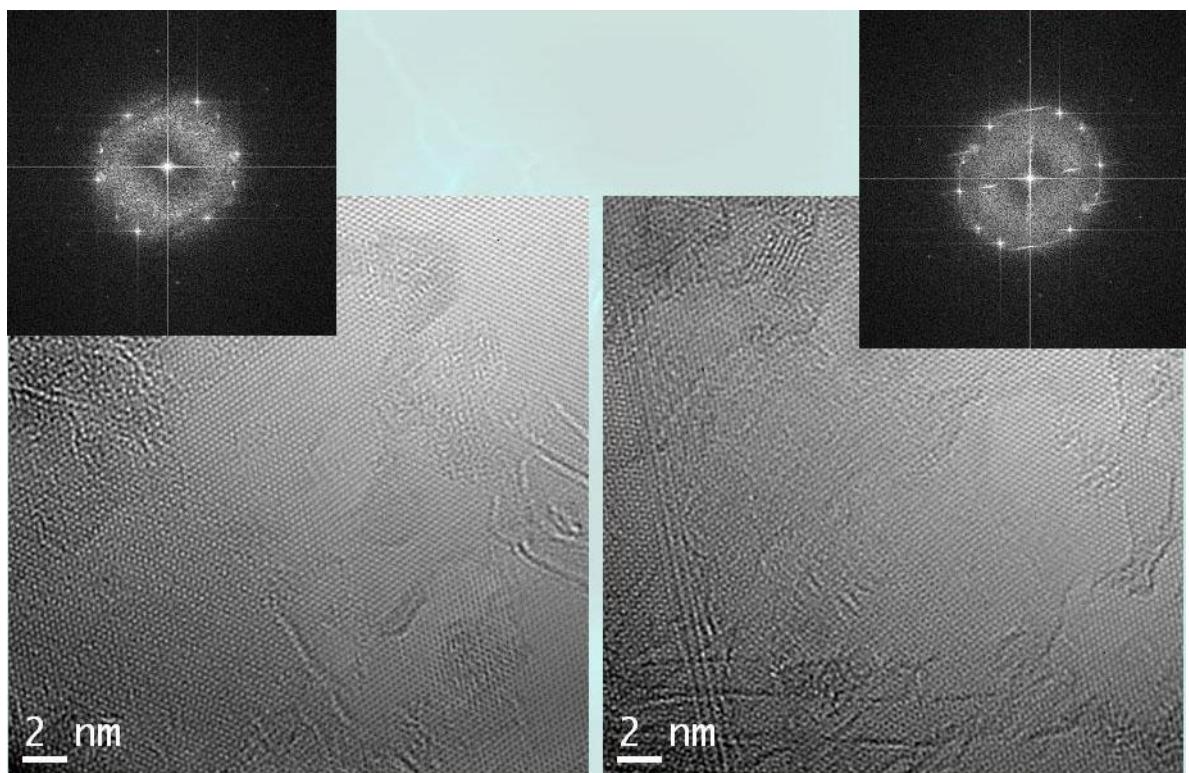
**Рис. 5.1. Изображение нанокомпозита 1DCuI@OCNT (hex90°) при ускоряющем напряжении 30 кВ.**

## **5.2. Влияние теплоотвода (использование в качестве подложек тонких слоев графита)**

Другим фактором, оказывающим влияние на успех работы с нанокомпозитами, является теплоотвод от исследуемого участка образца. При электронно-микроскопическом исследовании ОСНТ или нанокомпозита, эти объекты размещаются на микродырчатой пленке. Исследуются только те из них, которые оказываются над отверстием в пленке.

Как известно ОСНТ обладают, хорошей теплопроводностью, но тем не менее, судя по эксперименту, недостаточной чтобы 1D кристалл не нагревался. Из эксперимента, например, с 1D CuI мы обнаружили, что структура 1D кристалла сохраняется лучше, если 1DCuI@ОСНТ находится на краю пучка нанокомпозитов (теплоотвод лучше).

В исследованных нами образцах нанокомпозитов иногда наблюдались тонкие слои графита, ВРЭМ этих слоев и микродифракции (**рис.5.2.**) показывают, что большинство из них представляют собой графитовые слои, однако, на некоторых небольших участках возможно наблюдается графен или тонкие слои графита (физические свойства графена и его двойных систем рассмотрены в специальном выпуске [129].



**Рис. 5.2.** Микрофотографии тонких слоев графита и электронно-дифракционные картины от них (80 кВ).

### 5.3. Структура нанокомпозита 1DSnTe@OCHT

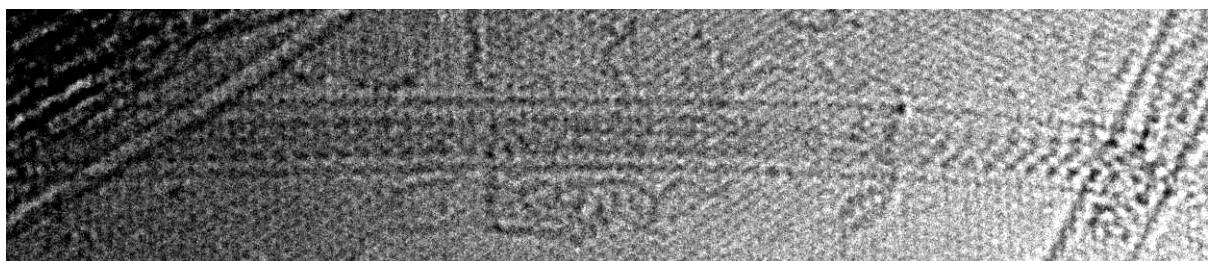
Электронная микроскопия (Titan 80-300) нанокомпозита 1DSnTe@OCHT на микродырчатой подложке показала, что при 80 кВ и экспозиции CCD камеры 0,25 с этот нанокомпозит моментально разрушается. В случае открытого конца нанотрубки, нанокомпозит выбрасывается из OCHT.

Основной задачей электронной микроскопии было получение изображений полупроводниковых нанокристаллов группы  $A^{IV}B^{VI}$  ( $SnS$ ,  $SnTe$ ,  $PbTe$  и др.) находящихся в канале OCHT. По данным фотоэлектронной спектроскопии у подобных кристаллов нет химических связей со стенками OCHT и поэтому могут восприниматься как квази-свободные.

Далее нами были проведены эксперименты по исследованию структуры нанокомпозита 1DSnTe@OCHT на микродырчатой подложке на приборе Titan 60-300 с монохроматором электронов при ускоряющем напряжении 60 кВ. Структура 1D SnTe также практически мгновенно разрушалась под пучком и

получить изображение нанокомпозита не удавалось даже при минимальной экспозиции CCD камеры.

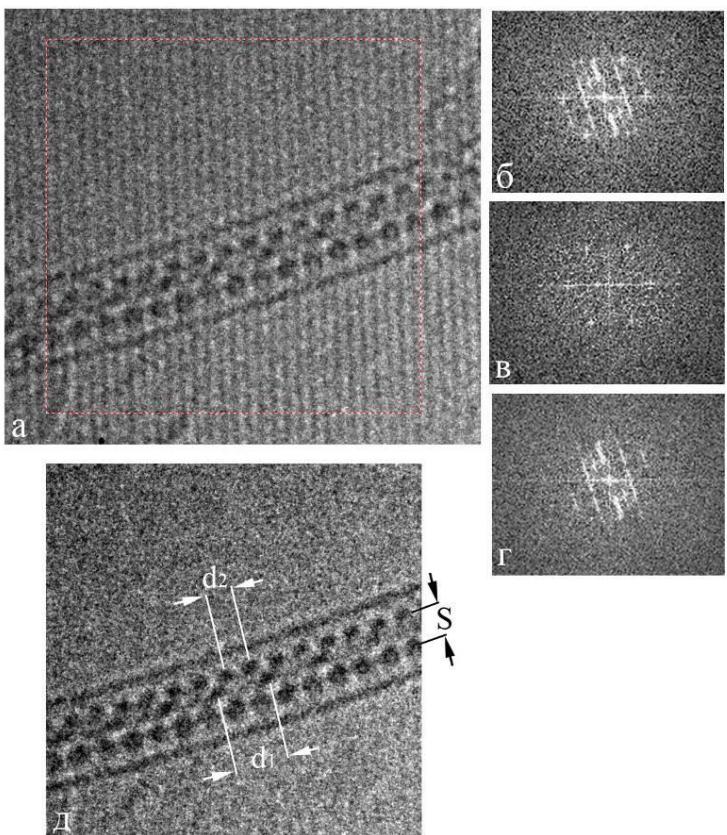
При этом также наблюдали тонкие графитовые слои. Мы обнаружили, что когда нанокомпозит находится на таких слоях, его структура сохраняется существенно лучше (**рис. 5.3.**). На некоторых проекциях 1D кристалла удается проследить два периферийных слоя плотных субъединиц и менее плотный средний слой.



**Рис.5.3.** Нанокомпозит 1DSnTe@OCHT на поверхности тонкого графита. В левой и в правой части ОСНТ наблюдается сохранившийся 1D кристалл. Предполагается, что кубический кристалл находится в ориентации  $(1\bar{1}0)$ .

Как известно, графен и тонкий графит обладает высокой теплопроводностью. По всей вероятности, непосредственный контакт с 2D слоем графита позволил обеспечить понижение температуры нанокомпозита при облучении электронным пучком.

Изображение структуры такого кристалла может быть отделено от структуры графита путем Фурье-фильтрации. На **рис. 5.4.(а)** (1DSnTe@OCHT при 60 кВ) показано изображение слоев графита с расположенным на нем фрагментом нанокомпозита 1DSnTe@OCHT. На **рис. 5.4.(б,в,г)** последовательно приведены профильтированное изображение, преобразования Фурье от изображения слоев графита и нанокомпозита, Фурье от соседнего участка слоев графита и (с использованием маски) только от нанокомпозита. Профильтированное изображение приведено на **рис. 5.4. (д).**



**Рис. 5.4.** Нанокомпозит 1DSnTe@OCHT. (а) Нанокомпозит на поверхности тонких слоев графита. (б) Преобразование Фурье от (а). (в) Преобразование Фурье от соседнего участка слоев графита. (г) Преобразование Фурье на котором маской закрыты рефлексы от слоев графита. (д) Профильтрованное изображение (а).  $d_1=0,88-0,89$  нм,  $d_2=0,44$  нм,  $S=0,61-0,63$  нм. Предполагается, что

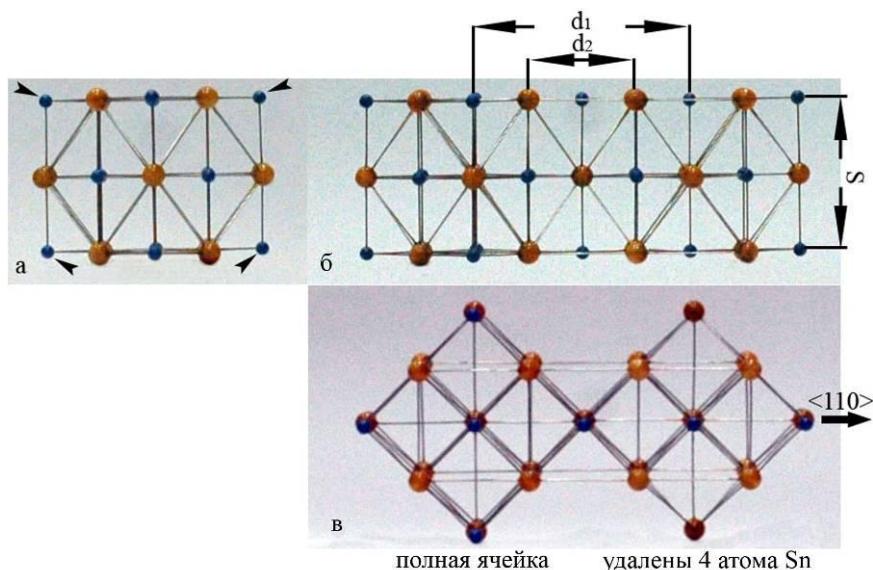
наблюдается проекция  $(1\bar{1}0)$  кристалла 1D SnTe.

Как указано выше повреждение нанокомпозита в результате облучения электронами может происходить за счет выбивания атомов, за счет повреждения ионизованными продуктами распада остаточных молекул и в результате тепловых повреждений. Известно, что «подвешенный» графен обладает хорошей проводимостью (отвод зарядов) и колоссальной теплопроводностью ( $4840\pm440$  –  $5300\pm480$  Вт\м•К, [130], коэффициент теплопроводности однослойного графена, нанесенного на подложку (при комнатной температуре) составляет около 600 Вт\м•К [131], поэтому при контакте нанокомпозита со небольшим количеством слоев графена последние два типа повреждений могут уменьшаться.

На микрофотографии (рис. 5.4.) исходное и профильтрованное изображение нанокомпозита характеризуется тремя рядами субъединиц. Два периферийных ряда следуют с периодичностью  $d_2=0,44$  нм, в то время как периодичность плотных субъединиц в среднем ряду  $d_1=0,88-0,9$  нм. Плотные

субъединицы в нем чередуются со слабо выраженным через 0,44 нм. Расстояние S между периферийными рядами в поперечном направлении составляет 0,615-0,63 нм.

Таким образом, на основании профильтированных изображений и других микрофотографий структура может быть интерпретирована с помощью модели SnTe с гранецентрированной кубической ячейкой структурного типа NaCl (Fm3m) [132], если считать, что ячейки контактируют друг с другом по ребру [001] и направление  $<110>$  совпадает с осью ОСНТ. Шариковая модель в различных проекциях показана на **рис. 5.5.**

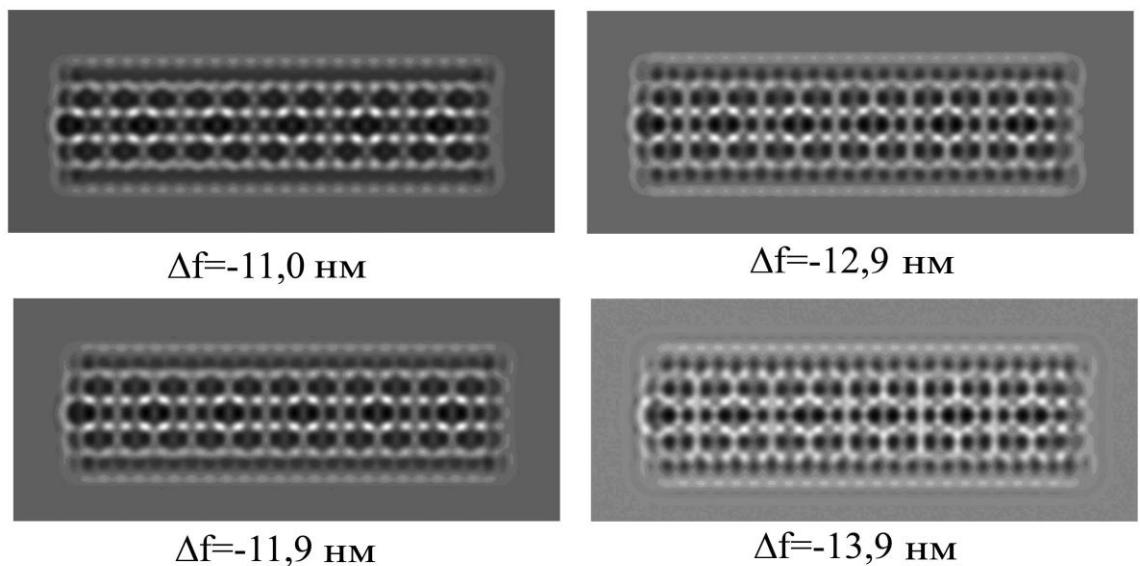


**Рис. 5.5.** Шариковая модель 1D SnTe.

(а) Проекция (110), (б) Проекция (1-10), (в) Проекция (001).

В проекции (001) видно, что крайние атомы олова, учитывая их ионный радиус, не помещаются во внутреннем канале ОСНТ (17,0) с внутренним диаметром 1,06 нм. Поэтому они были удалены из модели (**рис. 5.5. (в)**). На **рис. 5.6.** приведены картины компьютерного моделирования для проекции модели (1-10) при  $\Delta f = -11,0; -11,9; -12,9; -13,9$  нм. Наблюдается хорошее соответствие расчетных изображений с микрофотографиями и профильтированными изображениями. Это свидетельствует о правильности предложенной модели. Периодичность  $d_1$  формируется колонками из трех атомов теллура, периодичность  $d_2$  соответствует расположению двух атомов

теллура и периодичности среднего ряда с учетом слабовыраженных субъединиц из трех и одного атома составляет 0,44 нм.



**Рис. 5.6.** Компьютерное моделирование нанокомпозита 1DSnTe@ОСНТ.  
Проекция (1 $\bar{1}$ 0)

Вместе с тем модель построена на основании одного типа изображений (одной проекции), хотя и соответствует компьютерному моделированию в широком диапазоне  $\Delta f$ . Не исключено, что при исследовании других проекций в модель могут быть внесены корректизы.

## **Обсуждение**

Исследование структуры 1D кристаллов CuBr, AgBr и CuI, выращенных во внутреннем канале ОСНТ диаметром  $D_{ср}=1,33-1,49$  нм. Показано, что 1DAgBr может иметь гексагональную анионную подрешетку, которая для 3DAgBr синтезируется только при высоком давлении. Для всех трех материалов выявлено две структурные модификации анионной подрешетки: гексагональная и кубическая. Показано так же, что один тип подрешетки обратимо переходит в другой, непосредственно во внутреннем канале ОСНТ. Осуществляется фазовой переход, который может быть инициирован нагревом нанокомпозита электронным пучком или обусловлен деформацией 1D кристалла.

Гексагональная и кубическая модификация характеризуются разной стехиометрией. Это может компенсироваться изменением числа периферических анионов в кубической подрешетке. Для кубической модификации 1D кристалла при формировании в узких ОСНТ (17,0) происходит существенное сжатие вдоль оси  $<111>$  и удлинение вдоль оси нанотрубки. Деформированная кубическая структура в проекциях (110) и (111) аналогична моноклинной решетки.

В ОСНТ большего диаметра, например (19,0); (18,0), кубический 1D кристалл сохраняет свою форму. Только в этом случае, благодаря сочетанию особенности 1D кристалла, типу ОСНТ и условий съемки, свертка волновых функций стенок трубы и 1D кристалла, по нашему мнению, создают эффект «сверхрешетки». Это явление в наибольшей степени наблюдалось для нанокомпозита 1DAgBr@ОСНТ(18,0) и в меньшей степени для 1DCuBr@ОСНТ(18,0).

В узких нанотрубках (17,0) кубический 1D кристалл в процессе формирования немедленно деформируется. Возможность такой большой деформации может вызвать определенные сомнения, но из литературы [98,105] известно несколько примеров того, как узкое пространство внутреннего канала

приводят к деформации 1D кристаллов. Другой путь рассмотрения «деформированных структур» заключается в предположении, что в узких нанотрубках происходит кристаллизация материала с моноклинной решеткой с пространственной группой  $c2/m$ . Схематическое изображение приведено на **рис. 3.13.** Координаты атомов, расстояния и углы те же, что и в «деформированной» кубической. Таким образом, эти структуры как бы эквивалентны. Информация о моноклинной решетке приведена в **таблице 3.**

Располагая атомными моделями, можно было определить наименьшее расстояние атом углерода – анион в нанокомпозитах. Для трубок (17,0), (18,0), (19,0) мы наблюдали в стенках углеродные атомы (или кластеры атомов) с периодичностью  $d_c=0,20$  нм (**рис.3.1.**). Расчетное значение для (n,0) нанотрубок  $d_c=0,202–0,208$  нм. Эта величина служила внутренним маркером при оценке увеличения.

Контактное расстояние между атомами (кластерами) углерода, совпадающими с колонками из двух анионов в гексагональной подрешетке может быть оценено из микрофотографий и определено из уравнения  $d_1 \times N = d_{\text{угл}} \times M$ , где N – количество колонок из двух атомов на период повторения, M – количество кластеров углерода на период повторения. Для  $1\text{DCuBr}_{\text{гекс}} @ \text{OCHT}(n,0)$ ,  $N=3$ ,  $M=10$  и  $1\text{DAgBr}_{\text{гекс}} @ \text{OCHT}(n,0)$ ,  $N=3$ ,  $M=11–12$ .

Модели нанокомпозита и радиальные проекции нанотрубок (17,0) с обозначенной на ней позицией анионов, выявляет шесть участков (на период) повторения с минимальным расстоянием углерод – анион 0,35 нм. Это значение согласуется с данными EXAFS, которые дают близкое к этому значению расстояние [133,134].

Наряду с 1D кристаллической решеткой во внутреннем канале изредка наблюдаются межузельные атомы в нестехиометрической позиции. Расположенные в ограниченном пространстве между цилиндрическим графеновым слоем и 1D кристаллом, эти анионы могут привести к образованию точечного дефекта в графене с радиусом кривизны 0,35 – 0,36 нм,

приблизительно эквивалентным ионному радиусу аниона. Характерно, что когда такой дефект присутствует (**рис.4.2. (а,б)**), он препятствует осцилляционному движению 1D кристалла и его вращению. Когда такой анион уходит, выпуклость в стенке трубы остается еще, по крайней мере на несколько секунд (**рис. 4.2. (в,г)**).

Короткое расстояние между галогеном и углеродными атомами создает эффективное взаимодействие стенок нанотрубки с интеркалированным кристаллом. Действительно, наблюдаемое расстояние бром – углерод суммарно близко к ионному радиусу брома и Ван-дер-Ваальсовскому радиусу углерода, приводя к возникновению слабых химических связей и переноса зарядов, что объясняет химический сдвиг, выявляемый рядом методов включая рамановскую спектроскопию, XPS, XES, XANES, LEED [133].

В шариковой модели нанокомпозита 1DAgBr@OCNT представлена на **рис. 3.10.** 1D кристалл находится внутри (17,0) цилиндрического графенового слоя. Верхняя часть 1D AgBr кристалла представлена открытой с завершенными координационными полиэдрами. Катионы серебра занимают октаэдрические позиции или статистически распределены в двух тетраэдрических позициях. Так как 1D кристалл с полной координацией не помещается внутри OCNT, неполнота координации может быть компенсирована слабыми связями с графеном.

Накопленный нами опыт исследования нанокомпозитов 1D кристалл@OCNT показывает, что решающим фактором определяющим выявление атомной структуры, является снижение радиационных повреждений – переход от ускоряющего напряжения 400 кВ к 80 кВ. При использовании корректора сферической aberrации удается работать при 60 кВ и даже 30 кВ (**рис. 5.1. CuI** при 30 кВ) (**таблица 1**).

Другим фактором, оказывающим влияние на успех работы с нанокомпозитами, является теплоотвод. При электронной микроскопии OCNT или нанокомпозита, они размещаются на микродырчатой пленке. Исследуются

только те из них, которые оказываются над отверстием в углеродной пленке. Как известно ОСНТ обладают, хорошей теплопроводностью, но, тем не менее, судя по эксперименту, недостаточной чтобы 1D кристалл не нагревался. Из эксперимента, например, с 1D CuI мы обнаружили, что структура 1D кристалла сохраняется лучше, если ОСНТ находятся на краю пучка нанокомпозитов (теплоотвод лучше).

Нами были проведены эксперименты 1DSnTe@ОСНТ на приборе Titan 60-300 с монохроматором электронов при ускоряющем напряжении 60 кВ. Структура 1D SnTe практически мгновенно разрушалась под пучком и получить изображение нанокомпозита не удавалось даже при минимальной экспозиции CCD камеры. В образце, однако, наблюдалось большое количество тонких слоев графита. Мы обнаружили, что когда нанокомпозит находится на таком слое, его структура сохраняется существенно лучше (**рис. 5.3.** SnTe при 60 кВ). Изображение структуры такого кристалла может быть отделено от структуры графита путем фильтрации. Как известно, графит обладает высокой электро- и теплопроводностью, по всей вероятности непосредственный контакт с 2D слоем графита позволил обеспечить сток заряда и понижение температуры нанокомпозита при облучении электронным пучком.

В разделе **4.1. (Осцилляция кристаллов 1D CuI)** приведены результаты изучения динамики поведения 1D CuI в канале ОСНТ при исследовании в микроскопе JEM 3000 F при 100 кВ. В первом эксперименте наблюдалось осциллирующее движение фрагмента 1D кристалла. При этом кристалл был блокирован с обеих сторон.

Рассматривая результаты первого эксперимента необходимо принять во внимание, что время движение нанокристалла с одной стороны до другой сравнимо со временем накопления изображения в CCD камере (то есть в данном случае 0,5 сек). Благодаря этому, изображения движущегося нанокристалла может быть смазано. Можно сделать заключение, что время

передвижение кристалла составляет 0,5 – 1,0 сек и не всегда совпадает с периодичностью регистрации изображения.

Из данных приведенных в разделе **4.1 (Осцилляция кристаллов 1D CuI)**, можно сделать заключение, что качество вакуума является важным фактором, определяющим осциллирующее движение нанокристалла. Можно предположить, что в обычных условиях без использования ловушки продукты распада остаточных молекул воды, присутствующие в колонне микроскопа, бомбардируют стенки нанотрубки, создавая дефекты в ее структуре. Эти дефекты могут стать точками выхода для интерколированного 1D кристалла. Материал может выходить из ОСНТ в результате градиента давления или электрического потенциала, появляющегося в результате появления заряда на нанокомпозите под электронным пучком. Движение 1D кристалла и образование 3D нанокристаллов наблюдалось также для CuBr и AgBr, но существенно в меньшей степени. Реакция между включениями воды и стенками углеродной нанотрубки стимулированная электронным пучком была также рассмотрена в работах других авторов [135].

Осциллирующее движение 1D кристаллов можно было бы объяснить, если известен механизм переключения движения: переключения зарядов, давление внутри трубы.

Во втором эксперименте 1D CuI под влиянием локального нагрева 100 кВ пучком электронов мигрирует к внешней поверхности нанотрубки, используя дефект в стенке нанотрубки. В данном случае это место излома. Вне нанотрубки CuI претерпевает диспропорциональную реакцию, когда формируется ядро из чистой меди, окруженное нанокластерами CuI (которые, возможно, наблюдаются как кольцеобразное «облако» на ВРЭМ изображении). После 18 секунд облучения, появляются признаки образования кластеров или «кольца». Набор изображений кластеров показан на **рис. 4.5**. Иод испаряется с внешней поверхности в вакууме в колонну микроскопа, в то время как медь конденсируется в кластер, постепенно вырастающий до 3D нанокристалла. О

потерях йода свидетельствуют так же данные EELS. На некоторых изображениях кластер сильно напоминает проекцию кубооктаэдра. Поэтому можно предположить, что будущий нанокристалл начинает расти с образования 13-атомного кластера. В объеме 3D медный кристалл имеет ГЦК структуру и таким образом преобразование решетки не нужно.

Исследования нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ, вероятно, впервые позволили исследовать структурные особенности 1D кристаллов по сравнению с 3D. 1D кристалл@ОСНТ представляет собой как бы готовое изделие с регулируемыми физическими свойствами, привлекательными для использования в технологиях будущего.

В этом связи вспоминается ответ Майкла Фарадея на вопрос премьер министра Великобритании по поводу одного из его открытий: «Что в этом хорошего?». Фарадей ответил: «Что хорошего в новорожденном младенце?». С ним надо работать, исследовать, поучать.

Бесспорные достоинства нанокомпозитов пока еще не используются при создании изделий в нанотехнологиях. Это связано с тем, что их появление опередило необходимые обеспечивающие технологии. Пока еще не разработана адекватная технология манипулирования одиночными нанокомпозитами. Не обеспечено создание необходимых контактов, сохранения внутри нанокомпозита 1D кристалла в условиях эксплуатации и т.д. Вместе с тем за последние несколько лет электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия развиваются чрезвычайно бурно. Уже сейчас есть просвечивающие электронные микроскопы атомного разрешения, которые имеют наноманипуляторы в зоне объективной линзы, разработаны высокоразрешающие растровые микроскопы с электронным и ионным пучком и микроманипуляторами. Поэтому есть основания предполагать, что препятствия к практическому использованию нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ будут преодолены.

## **Основные результаты:**

1. В нанокомпозитах (мета-нанотрубках)  $1\text{DCuBr@OCHT}$ ,  $1\text{DAgBr@OCHT}$  и  $1\text{DCuI@OCHT}$  наблюдаются гексагональная плотноупакованная и кубическая анионные подрешетки, таким образом 1D  $\text{AgBr}$  может иметь модификацию анионной подрешетки, которая для 3D кристалла формируется лишь при высоком давлении. Гексагональная подрешетка была также обнаружена для  $1\text{DCoI}_2@\text{OCHT}$ . Она может оказаться характерной и для 1D кристаллов других соединений.
2. В 1D кристаллах с гексагональной плотной упаковкой анионной подрешетки наблюдаются неполные координационные полиэдры.
3. Кубическая модификация кристаллической решетки в ОСНТ с  $D_m < 1,4$  нм формируется в виде цепочки неполных кубических ячеек, соединенных по ребрам [001]. Она может претерпевать очень существенное радиальное сжатие и удлинение вдоль оси нанотрубки под воздействием размерного фактора внутреннего канала.
4. Одна модификация может переходить в другую непосредственно в канале ОСНТ, возможно, под влиянием нагрева электронным пучком (наблюдается обратимый фазовый переход 1D гекс $\leftrightarrow$ 1D куб).
5. Выявлено расположение катионов в октаэдрических и тетраэдрических пустотах 1D кристаллов. При построении расчетных изображений с катионами в тетраэдрических пустотах необходимо учитывать их статистическое распределение.
6. Можно предположить, что 1D  $\text{CuBr(AgBr)}$  дополнитель но незначительно деформируются чтобы «эпитаксиально» соответствовать периодичности цилиндрического графенового слоя. Радиальная проекция  $1\text{DCuBr(AgBr)}@\text{OCHT}(17,0)$  показывает, что расстояние углерод – бром лежит в пределах 0,35 – 0,55 нм. В пределах периода повторения структуры имеются шесть зон, где это расстояние составляет 0,35 нм.

7. Исследована динамика поведения 1DCuI@OCHT под пучком электронов при  $D_m < 1,4$  нм. Показано, что кристалл осцилирует и вращается во внутреннем канале. При наличии микродефектов CuI выходит наружу, где происходит образование нанокластеров и нанокристаллов меди.

8. Экстремальным примером чувствительности к электронам является нанокомпозит (мета-нанотрубки) 1DSnTe@OCHT, структура которого немедленно разрушается под электронным пучком даже при 60 кВ. Однако в том случае, когда нанокомпозит находится на тонком слое графита (высокая электропроводность и теплопроводность) структуру удавалось сохранить. Предположительно 1DSnTe@OCHT характеризуется цепочкой неполных ГЦК ячеек.

## **Список литературы:**

1. Iijima S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, pp. 56-58.
2. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S., German G., Savoy R., Vasquez J. & Beyers R. (1993) Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, pp. 605-607.
3. Iijima S. & Ichihashi T. (1993) Single-wall carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature* **363**, pp. 603-605.
4. Monthioux M. (2012) Introduction to the Meta-Nanotube Book In: Carbon Meta-Nanotubes. Synthesis, Properties and Applications, Wiley-Blackwell, pp. 1-5. Introduction to carbon nanotubes, pp. 7-39.
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. & Ecklund P.C. (1996) Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego, CA.
6. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L. & Green M.L.H. (2002) Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.* **13**, pp. 1319-1332.
7. Knoll M., Ruska E. (1932) Das Elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik* **78**, pp. 318-339.
8. Scherzer O. (1936) Über einige Fehler von Elektronenlinsen. *Zeitschrift für Physik*, Volume 101, Numbers 9-10, pp. 593-603.
9. Haider M., Hartel P., Müller H., Uhlemann S. and Zach J. (2009) Current and future aberration correctors for the improvement of resolution in electron microscopy. *Phil. Trans.R. Soc. A* **367**, pp. 3665-3682.
10. Saito Y., Nishikubo K., Kawabata K. and Matsumoto T. (1996) Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc-discharge. *J. Appl. Phys.* **80**, pp. 3062-3067.
11. Journer C., Maser W.K., Bernler P. *et al.* (1997) Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* **338**, pp. 756-758.

12. Zhang X.P., Zhang X.B., Tendeloo G. *et al.* (1993) Carbon nanotubes — their formation process and observation by electron-microscopy. *Crystal Growth* 130, pp. 368-382.
13. Liu M., Cowley J.M. (1994) Structures of carbon nanotubes studied by HRTEM and nanodiffraction. *Ultramicroscopy* 53, pp. 333-342.
14. Odom T. W., Huang J.L., Kim P. and Lieber C.M. (1998) Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* 391, pp. 62-64.
15. Carroll D. L., Ajayan P. M. and Curran S. (1998) Local Electronic Structure in Ordered Aggregates of Carbon Nanotubes: Scanning Tunneling Microscopy/scanning Tunneling Spectroscopy Study. *Journal of Materials Research* 13, pp. 2389-2395.
16. Zhao X., Audo Y. (1998) Raman spectra and X-ray diffraction patterns of carbon nanotubes prepared by hydrogen arc discharge. *Jpn. J. of Appl. Phys.*, Volume 37, Issue 9A, pp. 4846-4849.
17. Rao A.M., Richter E., Bandow S. *et al.* (1997) Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes. *Science*, Volume 275, Issue 5297, pp. 187-91.
18. Wang X. K., Lin X. W., Sono S. N., Dravid V. P., Ketterson J. B. and Chang R. P. H. (1995) Properties of buckytubes and derivatives. *Carbon*, Volume 33, Issue 7, pp. 949-958.
19. Yakobson B. I., Campbell M. P., Brabec C. J. and Bernholc J. (1997) High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, Volume 8, Issue 4, pp. 341-348
20. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. and Sait R. (1992) Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry. *Phys. Rev. B* 45, pp. 6234-6242.
21. Ajayan P.M., Lambert J.M., Bernier P. *et al.* (1993) Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. *Chem. Phys. Lett.* 215, Vol. 5, pp. 509-517.

22. Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M. *et al.* (1993) Carbon nanocapsules encaging metals and carbides. *J. Phys. Chem. Solids* 54, №2, pp. 1849-1860.
23. Saito Y., Yoshikawa T., Okuda M. *et al.* (1993) *Chem. Phys. Lett.* 212, №3-4, pp.379-383.
24. Journer C., Maser W.K., Bernler P. *et al.* (1997) Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* 338, pp.756-758.
25. Guo T., Nikolaev P., Rinzber A.G., Tomanek D., Colbert D.T. and Smalley R.E. (1995) Self assembly of tubular fullerenes. *J. Phys. Chem.* 99 (10), pp.10694-10697.
26. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T. (1995) Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 243, pp.49-54.
27. Yudasaka M., Komatsu T., Ichihashi T., Iijima S. (1997) Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. *Chem. Phys. Lett.* 278, pp. 102-106.
28. Cassell A., Raymakers J., Kong J., Dai H. (1999) Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.* 103, pp. 6484-6492.
29. Фёдоров А.С., Сорокин П.Б., Аврамов П.В., Овчинников С.Г. (2006) Моделирование свойств, электронной структуры ряда углеродных и неуглеродных нанокластеров и их взаимодействия с легкими элементами [Электронный ресурс].
30. Saito R., Dresslhaus G. and Dresselhaus M. S. (1999) *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, p. 251.
31. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. (Бином. Лаборатория знаний, 2006), 293 с.
32. Wallace P.R. (1947) The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, volume 71, Issue 9, pp. 622-634.

33. Mintmire J.W., Dunlap B.I, White C.T. (1992) Are fullerene tubules metallic? *Phys Rev Lett.* 68(5), pp. 631-634.
34. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. (1992) Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, Volume 60, Issue 18, pp. 2204-2206.
35. Iijima S. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, pp. 56-58.
36. Thess A., Lee R., Nikolaev P. *et al.* (1996) Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, Volume 273, Issue 5274, pp. 483-487.
37. Tans S. J., Devoret M. H., Dai H., Thess A., Smalley R. E., Geerligs L. J. and Dekker C. (1997) Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature* **386**, pp. 474-477.
38. Wildoer J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G., Smalley R. E., Dekker C. (1998) Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **391**, pp. 59-62.
39. Ajiki H., Ando T. (1994) Magnetic Properties of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, pp. 4267-4267
40. Ajiki H., Ando T. (1995) Magnetic Properties of Ensembles of Carbon Nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, pp. 4382-4391.
41. Lin M.F., Shung W.K. (1995) Magnetization of graphene tubules. *Phys. Rev. B* 52, pp. 8423–8438.
42. Ramirez A.P., Haddon R.C., Zhou O., Fleming R.M., Zhan J., McClure S.M, Smalley R.E. (1994) Magnetic Susceptibility of Molecular Carbon: Nanotubes and Fullerite. *Science* 265, pp. 84-86.
43. Huaxiang F., Ling Y. and Xide X. (1994) Optical properties for graphene microtubules of different geometries. *Solid State Commun.* 91, pp. 191-194.

44. Jiang J., Dong J. M., Wan X. G. and Xing D. Y. (1998) A new kind of nonlinear optical material: the fullerene tube. Phys. B 31, pp. 3079-3086.
45. Freitag M., Martin Y., Misewich J. A., Martel R., Avouris Ph. (2003) Photoconductivity of Single Carbon Nanotubes. Nano Letters 3 (8), pp. 1067-1071.
46. Itkis M. E., Borondics F., Yu A., Haddon R.C. (2006) Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films. Science 312, pp. 413-416.
47. Miyauchi Y., Oba M., Maruyama S. (2006) Cross-Polarized Optical Absorption of Single-Walled Nanotubes Probed by Polarized Photoluminescence Excitation Spectroscopy. Phys. Rev. B 74, 205440.
48. Wan X.G., Dong J.M. and Xing D.Y. (1998) Optical properties of carbon nanotubes. Phys. Rev. B. 58. pp. 6756-6759.
49. Ландау Л. Д, Лифшиц Е. М. Теория упругости. (М.: Наука, 1965) 100 с.
50. Тимошенко С. П., Гудъер Дж. Теория упругости 2-е изд. (М.: Мир, 1979) 102 с.
51. Елецкий А. В. (2007) УФН, т.177, №3, с. 233-274.
52. Yakobson B. I., Brabec C. J. and Bernholc J. (1996) Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. Phys. Rev. Lett. 76,14, pp. 2511-2514.
53. Sánchez-Portal D., Artacho E. and Soler J. M. (1999) Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. Phys. Rev. B 59, pp. 12678–12688.
54. Ru C.Q. (2001) Degraded axial buckling strain of multiwalled carbon nanotubes due to interlayer slips. J. Appl. Phys. 89,6, pp. 3426-3434.

55. Wang X. Y. and Wang X. (2004) Numerical simulation for bending modulus of carbon nanotubes and some explanations for experiment. Composites Part B: Engineering, Volume 35, Issue 2, pp. 79-86.
56. Belytschko T., Xiao S. P., Schatz G. C. and Ruoff R. S. (2002) Atomistic simulations of nanotube fracture. Phys.Rev.B 65,23, pp. 235430-235430.
57. Huang J. Y., Chen S., Wang Z.Q. *et al.* (2006) Superplastic carbon nanotubes. Nature **439**, p. 281.
58. Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M. M. J. (1998) Young's modulus of single-walled nanotubes. Phys. Rev. B 58,20, pp. 14013-14019.
59. Jaroenapibal P. Chikkannanavar S.B., Luzzi D.E. and Evoy S. (2005) Nanomechanical resonance studies of carbon nanotube peapod bundles. J. Appl. Phys. 98, 044301.
60. Hertel T., Walkup R. E. and Avouris P. (1998) Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. Phys.Rev.B 58, pp. 13870–13873
61. Hall A. R., An L., Liu J., Vicci L., Falvo M. R., Superfine R. and Washburn S. (2006) Experimental Measurement of Single-Wall Carbon Nanotube Torsional Properties. Phys. Rev. Lett. 96, 256102.
62. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Кумсков А.С., Киселев Н.А. (2009) Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями. Успехи химии, Том 78, Номер 9, с. 901–923.
63. Avouris P., Chen Z.H., Perebeinos V. (2007) Carbon-based electronics. Nat. Nanotechnol. 2, pp. 605-615.

64. Ершова О.В., Лозовик Ю.Е., Попов А.М. и др. (2007) Управление движением наноэлектромеханических систем на основе углеродных нанотрубок. ФТТ, т 49, №10, с. 2010-2014.
65. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. (1996) Tunneling conductance of connected carbon nanotubes. Phys.Rev.B. 53, pp. 2044-2050.
66. Charlier J.C., Ebbesen T.W., Lambin P. (1996) Structural and electronic properties of pentagon-heptagon pair defects in carbon nanotubes. Phys. Rev. B. 53, pp. 11108-11113.
67. Ouyang M., Huang J.L. and Lieber C.M. (2002) Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes. Acc. Chem. Res. 35, pp. 1018-1025.
68. Lee J.U., Gipp P.P., Heller C.M. (2004) Carbon nanotube *p-n* junction diodes. Appl. Phys. Lett. 85, pp. 145-148.
69. Dai H.J., Kong J., Zhou C.W., Franklin N., Tombler T., Cassell A., Fan S.S., Chapline M. (1999) Controlled Chemical Routes to Nanotube Architectures. Physics and Devices, J. Phys. Chem. B, 103(51), pp. 11246–11255.
70. Collins P.C., Arnold M.S. and Avouris P. (2001) Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. Science 292, pp. 706-709.
71. Derycke V., Martel R., Appenzeller J. and Avouris P. (2001) Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates Nano Lett. 1, pp. 453-456.
72. Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T., Dekker C. (2001) Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors. Science 294, 5545, pp. 1317-1320.
73. Bachtold A., Hadley P., Nakanishi T., Dekker C. (2003) Logic circuits based on carbon nanotubes. Physica E, Volume 16, Issue 1, pp. 42-46.
74. Brown G., Bailey S. R., Novotny M. *et al.* (2003) High yield incorporation and washing properties of halides incorporated into single walled

carbon nanotubes. *Appl. Phys. A: Materials Science & Processing*, Volume 76, Number 4, pp. 457-462.

75. Robertson J. (2004) Realistic applications of CNTs. *Materials today*, pp. 46-52.

76. Skouidas A. I., Ackerman D. M., Johnson J. K., Sholl D. S. (2002) Rapid Transport of Gases in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 89, pp. 185901-185905.

77. Bonard J.M., Salvetat J.P., Stöckli T., Forro L., Châtelain A. (1999) Field emission from carbon nanotubes: representatives for applications and clues to emission mechanism. *Appl. Phys.*, V. A69, pp. 245-254.

78. Zhu W., Bower C., Zhou O., Kochanski G., Jin S. (1999) Large current density from carbon nanotubes field emitters. *Appl. Phys. Lett.* 75, pp. 873-875.

79. Zhou G., Duan W. and Gu B. (2001) Electronic Structure and Field-Emission Characteristics of Open-Ended Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 87, pp. 095504-095508.

80. Saito Y., Uemura S. (2000) Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources, *Carbon* 38, pp. 169 –182

81. Nojeh A., Wong W.-K., Yieh E., Pease R. F., Dai H. (2009) Electron beam stimulated field-emission from single-walled carbon nanotubes. *J. of Vac. Science & Tech.B*, Volume 22, Issue 6, pp. 3124-3127.

82. Charlier, J.C., Lambin, P. (1998) Electronic structure of carbon nanotubes with chiral symmetry. *Phys. Rev. B*. 57, pp. 15037-15039.

83. Hou P.X., Liu C., Cheng H.M. (2003) Purification of carbon nanotubes. *Carbon* 46, pp. 2003-2025.

84. Sceats E.L., Green J.C. (2006) Theoretical study of the molecular and electronic structure of one-dimensional crystals of potassium iodide and composites formed upon intercalation in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 73, pp. 125441-125452.

85. Rahman M.M., Kisaku M., Kishi T. *et. al.* (2005) Electric and Magnetic Properties of Co-filled Carbon Nanotube. *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, pp. 742-745.
86. Corio P., Santos A.P., Santos P.S., Temperini M.L.A., Brar V.W., Pimenta M.A., Dresselhaus M.S. (2004) Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds. *Ches. Phy. Lett.* 383, 475–480.
87. Monthioux M., Flahaut E. and Cleuziou J.P. (2006) Hybrid carbon nanotubes: strategy, progress and perspectives. *J Mater Res* 21, pp. 2774-2790.
88. Okada T., Kaneko T., Hatakeyama R. and Tohji K. (2006) Electrically triggered insertion of single-stranded DNA into single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, Volume 417, Issues 4-6, pp. 288-292.
89. Li Y.F., Kaneko T., Ogawa T., Takahashi M., Hatakeyama R. (2007) Novel Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes with Encapsulated Magnetic Atoms. *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, pp. 2048-2055.
90. Ajayan P. M. & Iijima S. (1993) Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature* **361**, pp. 333-334.
91. Pederson, M.R., Broughton, J.Q. (1992) Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Lett.* 69, pp. 2689-2692.
92. Fagan S.B., Filho A.G.S., Filho J.M., Corio P., Dresselhaus M.S. (2005) Electronic properties of Ag- and CrO<sub>3</sub>-filled single-wall carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 406, pp. 54-59.
93. Раков Э.Г. (2001) Химия и применение углеродных нанотрубок. *Успехи химии* 70 (10), с. 934-973.
94. Zhang Z.X., Pan Z.Y., Wei Q., Li Z.J., Zang L.K., Wang Y.X. (2003) Mechanics of Nanotubes Filled with C<sub>60</sub>, C<sub>36</sub> and C<sub>20</sub>. *Int. J. Mod. Phys. B.*, Volume 17, Issue 26, pp. 4667-4674.

95. Monthioux M., Smith B.W., Burteaux B., Claye A., Fischer J.E., Luzzi D.E. (2001) Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation, *Carbon* **39**, pp. 1251-1272.
96. Sloan J., Wright D.M., Woo H.G. *et. al.* (1999) Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, pp. 699-700.
97. Eliseev A. A. , Kharlamova M. V., Chernysheva M. V., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., Kumskov A. S., Kiselev N. A. (2009) Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic compounds. *Russ. Chem. Rev.* **78** (9), pp. 833-854.
98. Philp E., Sloan J., Kirkland A.I., Meyer R.R., Friedrichs S., Hutchison J.L., Green M.L.H. (2003) An encapsulated helical 1D cobalt iodide crystal. *Nature Mater.* **2**, pp. 788-791.
99. Beguin F., Flahaut E., Linares-Solano A., Pinson J. (2006) Understanding Carbon Nanotubes, from basics to application". Springer, Lecture Notes in Physics, A. Loiseau Ed., XVI, 555p.
100. Li Y. F., Kaneko T., Ogawa T., Takahashi M. and Hatakeyama R. (2007) Magnetic Characterization of Fe-Nanoparticles Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes. *Chemical Communications* **3**, pp. 254-256.
101. Govindaraj A., Satishkumar B.C., Nath M., Rao C.N.R. (2000) Metal Nanowires and Intercalated Metal Layers in Single-Walled Carbon Nanotube Bundles. *Chem. Mater.* **12** (1), pp. 202-205.
102. Monthioux M. (2002) Filling single-wall carbon nanotubes, *Carbon*, Volume 40, Issue 10, pp. 1809-1823.
103. Dujardin E., Ebbesen T.W., Hiura H. and Tanigaki K. (1994) Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science* **265**, pp. 1850-1852.
104. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. (2003) Aspects of crystal growth within carbon nanotubes. *Comptes Rendus Physique*, Volume 4, Issue 9, pp. 1063-1074.

105. Sloan J., Novotny M.C., Bailey S.R. *et al.* (2000) Two layer 4:4 co-ordinated KI crystals grown within single walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* 329. pp. 61-65.
106. Flahaut E., Sloan J., Friedrichs S., *et al.* (2006) Crystallization of 2H and 4H PbI<sub>2</sub> in carbon nanotubes of varying diameters and morphologies. *Chemistry of Materials* 18(8), pp. 2059-2069.
107. Grigorian L., Williams K. A., Fang S., Sumanasekera G. U., Loper A. L., Dickey E. C., Pennycook S. J. and Eklund P. C. (1998) Reversible Intercalation of Charged Iodine Chains into Carbon Nanotube Ropes. *Physical Review Letters*, Volume 80, Issue 25, pp.5560-5563.
108. Fan X., Dickey E.C., Eklund P.C., Williams K.A., Grigorian L., Buczko R., Pantelides S.T. and Pennycook S.J. (2000) Atomic Arrangement of Iodine Atoms inside Single-Walled Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 84(20), pp. 4621-4624.
109. Carter R., Sloan J., Kirkland A. I. *et al.* (2006) Correlation of structural and electronic properties in a new low dimensional form of mercury telluride. *Phys. Rev. Lett.* 96, pp.215501/1-4.
110. Weissmann M., Garcia G., Kiwi M., Ramirez R., Fu C.C. (2006) Theoretical study of iron-filled carbon nanotubes. *Physical Review B*, Volume 73, Issue 12, pp. 1-8.
111. Kang Y.J., Choi J., Moon C.Y., Chang K.J. (2005) Electronic and magnetic properties of single-wall carbon nanotubes filled with iron atoms. *Phys. Rev. B* 71,115441.
112. Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V. and Firsov A. A. (2004) Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306(5696), pp. 666-69.
113. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. (2007) The Structure of Suspended Graphene Sheets. *Nature* 446, pp. 60-63.

114. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.M., Katsnelson M.I., Grigorieva I.V., Dubonos S.V., Firsov A.A. (2005) Two Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature* **438**, pp. 197-200.
115. Geim A. K. and Novoselov K. S. (2007) The rise of graphene. *Nature Mater.* **6**(3), pp. 183-91.
116. Novoselov K. S., McCann E., Morozov S. V. *et al.* (2006) Unconventional quantum Hall effect and Berry's phase of 2 pi in bilayer graphene. *Nature Phys.* **2**(3), pp. 177-80.
117. Girit C. O., Meyer J. C., Erni R. *et al.* (2009) Graphene at the Edge: Stability and Dynamics. *Science* **323**(5922), pp. 1705-1708.
118. Huang J.Y., Ding F., Yakobson B.I., Lu P., Liang Q. and Li J. (2009) In-situ Observation of Graphene Sublimation and Multi-Layer Edge Reconstructions, *PNAS*, Volume 106, Issue 25, pp. 10103-10108.
119. Krestinin A.V., Kiselev N.A., Raevskii A.V., Ryabenko A.G., Zakharov D.N., Zvereva G.I., (2005) Perspective of single-wall carbon nanotube production in the arc-discharge process. *Euroasian Chem. Tech. J.* **5**, p. 718.
120. Chernysheva, M.V., Eliseev, A.A., Lukashin, A.V. *et al.* (2007) Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique. *Physica E.* **37**, pp. 62-65.
121. Rodríguez A. G. and Beltrán L. M. (2001) SimulaTEM: a program for the multislice simulation of images and diffraction patterns of non-crystalline objects. *Rev. Latin Am. Met. Mat.* **21**, pp. 46-50.
122. Buehrer W., Haelg W. (1977) Crystal structure of high temperature cuprous iodide and cuprous bromide. *Electrochimica Acta* **22**, pp. 701-704.
123. Kiselev N.A., Zakalyukin R.M. , Zhigalina O.M. *et al.* (2008) The structure of 1D CuI crystals inside SWNTs. *J. of Microscopy* **232**, pp. 335-342.

124. Ivanov-Shitz A.K. (2007) Computer simulation of superionic conductors: II. Cationic conductors. *Crystallogr. Rep.* 52, pp. 302-315.
125. Hull S., Keen D.A. (1994) High-pressure polymorphism of the copper(I) halides: A neutron-diffraction study to ~10 GPa. *Phys. Rev. B* 50, pp. 5868–5885.
126. Bridgman P.W. (1945) *Am. Acad. Arts Sci.* 76, pp. 1-7
127. Schock R.N., Jamieson J.C. (1969) Pressure-induced phase transformations in the B1 Ag-halides. *J. Phys. Chem. Solids.* 30, pp. 1527-1533.
128. Merrill L. (1977) Behavior of the AB-Type compounds at high pressure and high temperatures. *J. phys. Chem. ref. data* 6 (4), pp. 1205-1252.
129. Special issue on graphene (2010) Semiconductor science and technology 25(3).
130. Balandin A. A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C. N. (2008) Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* 8 (3), pp. 902-907.
131. Seol J.H., Jo I., Moore A.L. *et al.* (2010). Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene. *Science* 328(5975). pp. 213-216.
132. Littlewood P. B. (1980) The crystal structure of IV-VI compounds. I. Classification and description. *Journal of Physics C Solid State Physics*, Volume 13, Issue 26, pp. 4855–4873.
133. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M. *et al.* (2010) Structure and electronic properties of AgX (X=Cl,Br,I)-intercalated single-walled carbon nanotubes. *Carbon* 48, pp. 2708-2721.
134. Eliseev A. A., Yashina L. V., Verbitskii N. I. *et al.* (2012) Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X=Cl, Br, I) nanostructures. *Carbon*, Volume 50, Issue 11, pp.4021 – 4039.

135. Ye H., Naguib N., Gogotsi Y. (2004) TEM Study of Water in Carbon Nanotubes. JEOL News 39 (2), pp. 38-43.