

ХАРЛАМОВА МАРИАННА ВЯЧЕСЛАВОВНА

**НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК: СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ**

Специальность

02.00.21 – химия твердого тела

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва-2013

Работа выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители: доктор химических наук,
ведущий научный сотрудник
Яшина Лада Валерьевна

доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент РАН
Лукашин Алексей Викторович

Официальные оппоненты: **Иванов Владимир Константинович**
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт общей
и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук», заведующий
лабораторией химической синергетики

Сидоров Лев Николаевич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский
государственный университет имени
М.В. Ломоносова», заведующий лабораторией
термохимии кафедры физической химии

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт общей физики
им. А.М. Прохорова Российской академии наук»**

Защита состоится «08» ноября 2013 года в 15 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим наукам на базе Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, строение 73 (лабораторный корпус Б), факультет наук о материалах МГУ, ауд. 235.

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

Автореферат разослан «04» октября 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук

Еремина Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Открытые 20 лет назад одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) привлекают внимание исследователей по всему миру. Свойства этой аллотропной модификации углерода являются предметом исследования многих научных групп. Исследования нанотрубок обусловлены как интересами фундаментальной науки, поскольку ОСНТ обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами, которые полностью определяются их атомной структурой [1], так и возможностью практического применения нанотрубок. Обладающие малым диаметром (менее 2 нм) и выдающимися физическими характеристиками (высокими значениями электрической проводимости, плотности тока) ОСНТ рассматриваются в качестве перспективных элементов наноэлектронных устройств (логических элементов, устройств памяти и передачи данных, эмиттеров) [2, 3].

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

В настоящее время существует несколько подходов, позволяющих изменять электронную структуру ОСНТ. К ним относятся: модификация внешней поверхности нанотрубок, замещение атомов углерода стенок нанотрубок, интеркаляция пучков нанотрубок, электрохимическое легирование и заполнение каналов ОСНТ. Среди этих методов заполнение каналов нанотрубок является наиболее перспективным способом модификации электронной структуры ОСНТ. Это обусловлено тремя основными причинами. Во-первых, широк спектр веществ, которые можно внедрить в каналы ОСНТ, что обеспечивает возможность акцепторного и донорного легирования ОСНТ и контроля уровня легирования путем заполнения нанотрубок простыми веществами и соединениями с определенными химическими и физическими свойствами. Во-вторых, для внедрения в каналы ОСНТ веществ различной химической природы могут применяться разные методы заполнения: из жидкой фазы (раствора, расплава), газовой фазы, с использованием плазмы или путем проведения химических реакций. В-третьих, в результате процесса внедрения веществ может быть достигнута высокая степень заполнения каналов ОСНТ в синтезируемых наноструктурах, что приведет к значительному изменению электронной структуры нанотрубок.

В то же время с момента проведения в 1998 году первых удачных экспериментов по заполнению каналов ОСНТ молекулами фуллерена C_{60} [4] и $RuCl_3$ [5] исследователи уделяли особое внимание изучению атомной структуры полученных нанокомпозитов и поведения внедренных молекул внутри каналов ОСНТ (диффузии, коалесценции и димеризации), тогда как электронная структура заполненных нанотрубок оказалась изучена в меньшей степени. Однако именно особенности электронной структуры нанокомпозитов на основе ОСНТ являются определяющими для их практического применения.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы является модификация электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения их каналов и химического преобразования внедренных веществ.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- разработка методик заполнения каналов ОСНТ из расплава, раствора и газовой фазы простыми веществами, неорганическими и металлоорганическими соединениями;
- разработка способа получения двустенных нанотрубок путем термической обработки ОСНТ, заполненных металлоорганическими соединениями;
- выявление зависимости степени заполнения каналов нанотрубок и степени кристаллизации внедренных неорганических соединений от радиусов входящих в их состав катионов и анионов;
- установление зависимости температуры формирования внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ от их диаметра и вида металлоорганического соединения;
- выявление изменения электронной структуры заполненных ОСНТ (наличия переноса зарядовой плотности и его направления, сдвига уровня Ферми и его величины) в зависимости от химической природы, электронной структуры внедренных веществ и температуры формирования внутренних нанотрубок.

Объект и методы исследования

Для решения поставленных задач в качестве **объекта исследования** были выбраны одностенные углеродные нанотрубки, заполненные галогенидами $3d$ -металлов MX_2 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn, X} = \text{Cl, Br, I}$), $4d$ -металлов MX_2 ($\text{M} = \text{Cd, X} = \text{Cl, Br, I}$) и $4f$ -металлов MX_3 ($\text{M} = \text{Pr, Tb, Tm, X} = \text{Cl}$), халькогенидами металлов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{GaX, X} = \text{Se, Te}$), $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{SnX, X} = \text{S, Se, Te}$) и $\text{A}^{\text{V}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{Bi}_2\text{X}_3, \text{X} = \text{Se, Te}$) и металлами (Ag, Cu), которые являются потенциальными акцепторами и донорами электронов, а также металлоорганическими соединениями $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$), химическая модификация которых путем термической обработки может привести к формированию внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ.

Исследование физико-химических свойств синтезированных наноструктур проводилось с использованием следующих **методов**: метода капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеноспектрального микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), спектроскопии оптического поглощения (ОП), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), рентгеновской спектроскопии поглощения (РСП), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

1. Впервые получены наноконпозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок, заполненных галогенидами металлов MnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$), FeHal_2 ($\text{Hal} = \text{Br, I}$), CoHal_2 ($\text{Hal} = \text{Br}$), NiHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl, Br}$), ZnHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl, Br, I}$), CdHal_2 ($\text{Hal} = \text{Br}$), PrCl_3 , TmCl_3 и халькогенидами металлов GaX ($\text{X} = \text{Se, Te}$), SnX ($\text{X} = \text{S, Te}$) и Bi_2X_3 ($\text{X} = \text{Se, Te}$). Разработаны методики синтеза, заключающиеся в заполнении нанотрубок расплавами этих веществ при определенной температуре с последующим медленным охлаждением с определенной скоростью, которые позволили впервые сформировать внутри каналов ОСНТ нанокристаллы с упорядоченной структурой

диаметром ~ 1 нм: FeBr_2 , FeI_2 , NiBr_2 , ZnI_2 , PrCl_3 , TmCl_3 , GaTe , Bi_2Te_3 , SnTe . Установлено, что степень заполнения каналов нанотрубок и степень кристаллизации внедренных галогенидов и халькогенидов металлов повышается при увеличении радиусов анионов и катионов: в ряду хлорид-бромид-йодид $3d$ - и $4d$ -металла, при переходе от хлоридов $3d$ - и $4d$ -металлов к хлоридам $4f$ -металлов, а также в ряду сульфид-селенид-теллурид металла.

2. Разработана методика заполнения каналов ОСНТ медью, заключающаяся в пропитке нанотрубок насыщенным водным раствором нитрата меди (II) с последующей термической обработкой при 500°C в токе водорода. Это позволило впервые внедрить в каналы ОСНТ металлическую медь.

3. Разработан двухстадийный способ синтеза двустенных углеродных нанотрубок, заключающийся во внедрении в каналы ОСНТ из газовой фазы никелоцена и кобальтоцена с их последующей химической модификацией путем термической обработки при 400 - 1000°C . Это позволило впервые на основе ОСНТ, заполненных никелоценом и кобальтоценом, сформировать ДСНТ.

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

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

5. Выявлена зависимость температуры формирования внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ от их диаметра и химической природы внедренного металлоорганического соединения. Установлено, что температура формирования внутренних трубок повышается при увеличении их диаметра, а также увеличивается в ряду никелоцен – кобальтоцен – ферроцен.

6. Установлена зависимость электронной структуры ОСНТ от температуры формирования внутренних трубок в их каналах. Показано, что при отжиге никелоценсодержащих нанотрубок при температурах 250 - 500°C наблюдается донорное легирование ОСНТ, сопровождающееся повышением уровня Ферми нанотрубок на $\sim 0,05$ - $0,2$ эВ, а при термической обработке при 800 - 1200°C – акцепторное легирование, сопровождающееся понижением уровня Ферми ОСНТ на $\sim 0,15$ - $0,2$ эВ.

Практическая значимость работы

1. Разработаны методики заполнения каналов ОСНТ расплавами галогенидов $3d$ -, $4d$ - и $4f$ -металлов и халькогенидов металлов, позволяющие достичь в ряде случаев степеней заполнения каналов ОСНТ более 80%, что дает возможность значительно модифицировать электронную структуру ОСНТ. Наиболее высокие степени заполнения получены для CoI_2 , ZnI_2 , CdI_2 , TbCl_3 , GaTe и SnTe .

2. Показано, что путем одностадийного синтеза из расплава в каналы ОСНТ могут быть внедрены вещества с высокими температурами плавления ($T_{\text{пл}} > 800^\circ\text{C}$) на примере хлорида и бромида никеля, хлорида тулия, селенида и теллурида галлия, сульфида и селенида олова. Это позволяет значительно расширить список веществ, которыми потенциально могут быть заполнены каналы ОСНТ с применением метода из расплава.

3. Предложен метод заполнения каналов ОСНТ металлоорганическими соединениями из газовой фазы, позволяющий достичь степени заполнения каналов нанотрубок более 90% (никелоценом и кобальтоценом). Это дает возможность существенно модифицировать электронную структуру ОСНТ при заполнении их каналов.

4. Установлено, что внутренние нанотрубки в каналах ОСНТ могут быть сформированы при низких температурах (менее 400°C) на примере термической обработки заполненных никелоценом ОСНТ. Это позволяет улучшить совместимость таких наноструктур с наноэлектронными устройствами.

5. Показано, что электронная структура нанотрубок может быть направленно модифицирована путем внедрения в их каналы веществ различной химической природы с определенной электронной структурой и путем синтеза внутренних трубок в каналах ОСНТ при определенной температуре. Это позволяет рассматривать полученные наноструктуры в качестве перспективных элементов наноэлектронных устройств будущего.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 12-03-01149-а, 11-03-09245-моб_з) и Министерства образования и науки РФ (государственные контракты № П2307, 02.513.11.3174).

Материалы, полученные в настоящей работе, используются в специальном практикуме «Методы диагностики материалов», входящем в учебный план магистрантов 2 года обучения факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе и систематизации литературных данных, разработке методик и оптимизации условий синтеза образцов на основе полученного в лаборатории опыта, проведении экспериментальной работы по синтезу всех образцов, обработке, интерпретации и обобщению полученных данных, участии в подготовке публикаций. Автор самостоятельно проводила анализ образцов методами спектроскопии оптического поглощения и спектроскопии комбинационного рассеяния и осуществляла подготовку образцов для их исследования остальными методами, использованными в работе. Автор принимала непосредственное участие в изучении образцов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на лабораторном спектрометре и на источнике синхротронного излучения и ультрафиолетовой

фотоэлектронной спектроскопии. Экспериментальная работа была выполнена на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах и кафедре неорганической химии химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также в группе электронных свойств материалов физического факультета Венского университета (г. Вена, Австрия). Кроме того, исследование ряда образцов осуществлялось на оборудовании ОАО «Гиредмет» (г. Москва), Дрексельского университета (г. Филадельфия, США) и Берлинского центра синхротронных исследований BESSY II (г. Берлин, Германия).

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях: I, II и IV Международные форумы по нанотехнологиям «Rusnanotech» (Москва, 2008, 2009, 2011); XVI, XVII, XVIII, XIX и XX Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013); E-MRS Spring Meeting (Страсбург, 2009, 2010, 2012, Ницца, 2011); XXIV International Conference of Physics Students (Сплит, 2009); IX Международная научная конференция «Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии» (Кисловодск, 2009); 27th European Conference on Surface Science (Гронинген, 2010); XXII Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2010); Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии-2010» (Дивноморское, 2010); IV Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур ФММН-2010» (Харьков, 2010); Международные научно-технические конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ'10 и НФМ'12) (Санкт-Петербург, 2010, 2012); 7-я и 8-я Международные конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» (Суздаль, 2010, Троицк, 2012); Joint International conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACN'2011) (Санкт-Петербург, 2011); 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM'2012) (Москва, 2012); 5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN5) (Сегед, 2012); 26th, 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: «Molecular nanostructures» (IWEPNM) (Кирхберг, 2012, 2013); 11th International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2013) (Санкт-Петербург, 2013), а также на 11 всероссийских конференциях.

Публикации автора

По результатам проведенных исследований опубликованы 1 книга, 1 глава в книге, 21 статья в рецензируемых отечественных и международных научных журналах и сборниках и 46 тезисов докладов на всероссийских и международных научных конференциях.

Объем и структура работы

Содержание диссертационной работы изложено на 170 страницах машинописного текста, включая 67 рисунков и 14 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 524 наименования. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения), выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи работы, указаны объект и методы исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме диссертационной работы. В этой главе кратко описана история открытия углеродных нанотрубок, внедрения веществ в их внутренние каналы и исследований заполненных ОСНТ. Проведено описание атомной и зонной структуры нанотрубок и выявлена взаимосвязь между ними. Проведен обзор способов модификации электронной структуры нанотрубок. Осуществлена систематизация веществ, используемых для заполнения каналов ОСНТ, а также классификация и описание способов их внедрения в каналы нанотрубок. Проведены анализ, систематизация и обобщение работ по изучению электронной структуры заполненных углеродных нанотрубок с использованием экспериментальных и теоретических методов, а также приведены возможные области применения заполненных ОСНТ. В заключительной части главы на основании анализа выявленных в данной области проблем сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методик, использованных для заполнения каналов ОСНТ галогенидами металлов, халькогенидами металлов, металлами, металлоорганическими соединениями и синтеза двустенных углеродных нанотрубок, а также методов исследования полученных образцов.

Первым этапом заполнения каналов ОСНТ во всех случаях было открытие их концов с помощью термической обработки при 500°C на воздухе в течение 30-60 минут.

Для внедрения *галогенидов и халькогенидов металлов* в каналы нанотрубок был использован метод капиллярного заполнения из расплавов солей [6]. Смесь ОСНТ с галогенидами металлов (MnCl_2 , MnBr_2 , FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 , CoCl_2 , CoBr_2 , CoI_2 , NiCl_2 , NiBr_2 , ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , PrCl_3 , TbCl_3 , TmCl_3) и халькогенидами металлов (GaSe , GaTe , SnS , SnSe , SnTe , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3), предварительно отпаянную в кварцевую ампулу при вакууме 10^{-4} мбар, нагревали со скоростью $1-2^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до температуры, на 100°C превышающей точку плавления соответствующего соединения, выдерживали при этой температуре в течение 6-10 часов и медленно охлаждали до комнатной температуры последовательно в несколько этапов со скоростью $0,02-1,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с целью достижения лучшей кристаллизации расплава в каналах ОСНТ.

Для внедрения *металлов* в каналы ОСНТ был использован метод капиллярного заполнения из растворов солей с их последующей химической модификацией [5]. Первая стадия заполнения нанотрубок серебром и медью заключалась в пропитке ОСНТ насыщенным раствором нитрата металла (AgNO_3 или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) в течение 48 часов при комнатной температуре. На второй стадии синтеза предварительно отфильтрованные, промытые и высушенные ОСНТ отжигали при 350°C на воздухе в течение 4 часов для разложения нитрата серебра и при 500°C в токе водорода в течение 2,5 часов – нитрата меди с образованием металла.

Для заполнения каналов нанотрубок *металлоорганическими соединениями* использовали две методики. Внедрение ферроцена в каналы ОСНТ проводили путем термической обработки смеси избытка металлоцена с нанотрубками, предварительно отпаянной в стеклянную ампулу при вакууме 10^{-6} мбар, при температуре 350°C в

течение 42 часов. Для внедрения никелоцена и кобальтоцена в каналы ОСНТ половину ампулы нагревали до температуры 50°C, при этом происходило испарение металлоцена и конденсация его паров в более холодной части ампулы. В зависимости от исходного количества соли этот процесс занимал 12-24 часа. После этого положение ампулы меняли таким образом, чтобы половина ампулы, содержащая металлоцен, оказывалась нагретой. Эту процедуру повторяли 5-10 раз в течение 5 дней.

Синтез *двустенных углеродных нанотрубок* (ДСНТ) проводили путем термической обработки ОСНТ, заполненных никелоценом, кобальтоценом и ферроценом при 400-1000°C в вакууме 10^{-6} мбар в течение 2 часов.

В заключительном разделе второй главы описаны инструментальные *методы исследования*, использованные для изучения следующих физико-химических свойств исходных, заполненных ОСНТ, а также синтезированных ДСНТ:

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

В **третьей главе** представлены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение.

В первом разделе этой главы приведены результаты исследования образцов *ОСНТ, заполненных галогенидами металлов*.

Результаты исследования пористости нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, свидетельствуют о существенном уменьшении удельной площади поверхности ОСНТ при их заполнении с 1070 ± 110 м²/г до $6-20 \pm 2$ м²/г. При этом в распределении пор по размерам значительно уменьшается вклад внутренних каналов нанотрубок. Полученные данные свидетельствуют о заполнении, по крайней мере, концов ОСНТ наночастицами вводимой соли.

Данные изучения образцов методом ПЭМВР свидетельствуют о том, что при внедрении галогенидов всех металлов происходит заполнение каналов нанотрубок. Степень заполнения каналов ОСНТ зависит от химической природы внедренного галогенида металла и составляет 30-90%. При этом введенные химические соединения формируют в каналах ОСНТ как аморфные частицы, так и нанокристаллы с упорядоченной структурой.

Для галогенидов всех *3d-* и *4d-*металлов наблюдается тенденция увеличения степени заполнения каналов нанотрубок при переходе от хлорида к бромиду и иодиду. Для хлоридов металлов эта величина составляет 30-50%, для бромидов – 50-70%, для иодидов – 70-90%. Степень кристаллизации также увеличивается в ряду хлорид-бромид-иодид металла. Так, хлориды *3d-* и *4d-*металлов аморфные либо

формируют в каналах ОСНТ смесь аморфной и кристаллической фазы, как и бромиды металлов. Заполнение каналов нанотрубок иодидами металлов приводит к формированию нанокристаллов с упорядоченной структурой (рис. 1).

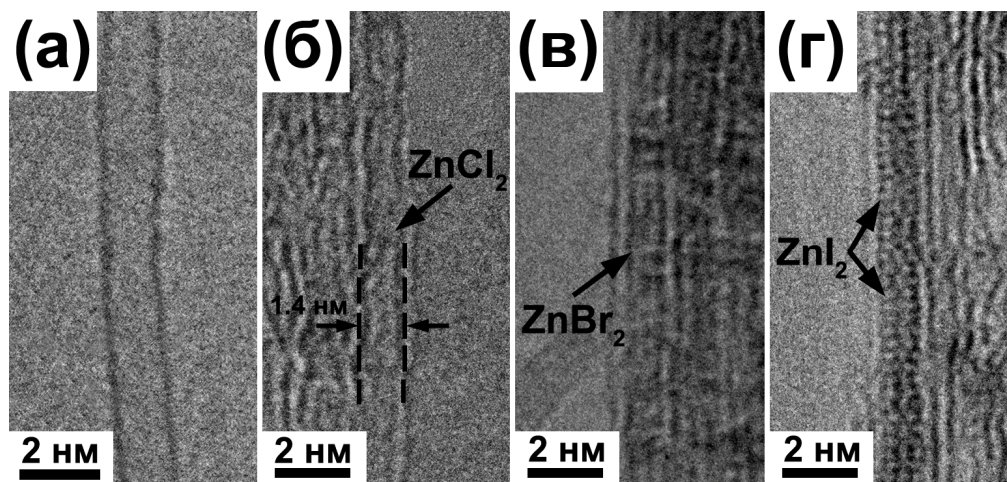


Рис. 1. Данные ПЭМВР незаполненной ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных хлоридом (б), бромидом (в) и иодидом (г) цинка

В случае хлоридов *4f*-металлов степень заполнения каналов нанотрубок выше, чем для хлоридов *3d*- и *4d*-металлов, и составляет 70-80%, причем соль внутри каналов ОСНТ закристаллизована.

Таким образом, разработка методик заполнения ОСНТ расплавами галогенидов металлов позволила впервые внедрить в каналы нанотрубок соли $MnHal_2$ ($Hal = Cl, Br$), $FeHal_2$ ($Hal = Br, I$), $CoBr_2$, $NiHal_2$ ($Hal = Cl, Br$), $ZnHal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$), $CdBr_2$, $PrCl_3$ и $TmCl_3$ и достичь высоких степеней заполнения (до 90%) (рис. 2). При этом в каналах ОСНТ впервые были сформированы нанокристаллы с упорядоченной структурой диаметром ~ 1 нм: $FeBr_2$, FeI_2 , $NiBr_2$, ZnI_2 , $PrCl_3$, $TmCl_3$.

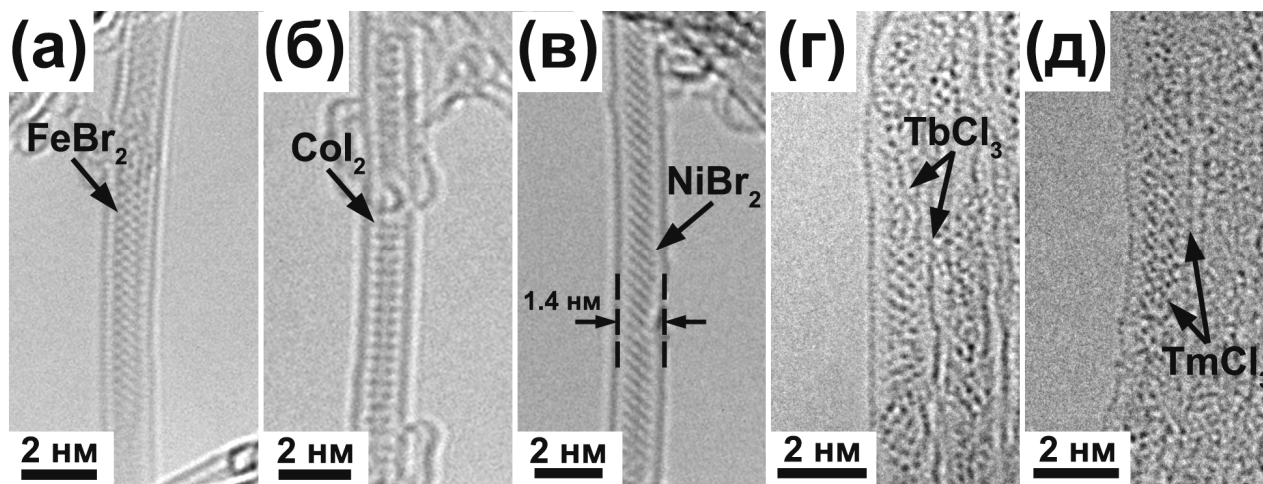


Рис. 2. Данные ПЭМВР нанотрубок, заполненных бромидом железа (а), иодидом кобальта (б), бромидом никеля (в), хлоридом тербия (г) и хлоридом тулия (д)

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, в образцах нанотрубок, заполненных галогенидами *3d*-, *4d*- и *4f*-металлов, сохраняются стехиометрические соотношения атомов металла и галогена. Это свидетельствует о том, что при внедрении соединений в каналы нанотрубок не происходит их значительной химической модификации.

В спектрах ОП нанотрубок, заполненных галогенидами металлов, наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ (рис. 3а). Происходит полное редуцирование пика, соответствующего электронному переходу E_{11}^S между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок. Этот эффект может быть обусловлен либо сдвигом уровня Ферми ОСНТ ниже первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ, либо выше первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ. Первый случай соответствует акцепторному легированию ОСНТ в результате заполнения их каналов, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности со стенок нанотрубок и соответствующим опустошением первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ. Второй случай относится к донорному легированию ОСНТ, сопровождающемуся переносом зарядовой плотности на стенки нанотрубок и соответствующим заполнением первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ. Таким образом, данные спектроскопии ОП свидетельствуют о наличии переноса зарядовой плотности в заполненных нанотрубках.

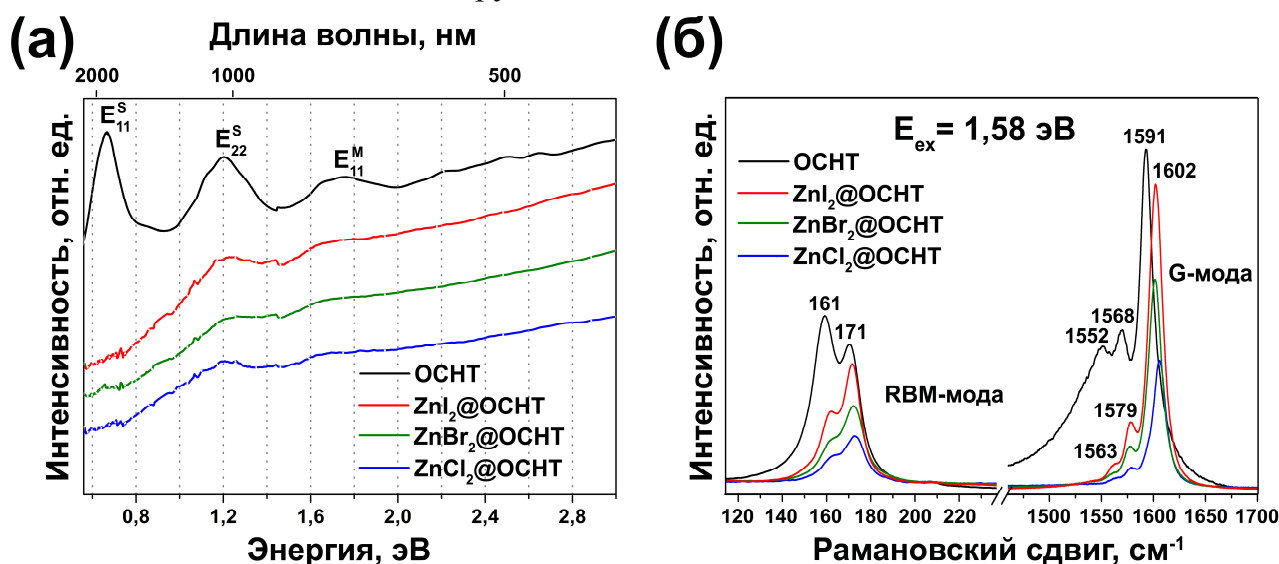


Рис. 3. Спектры оптического поглощения (а), RBM- и G-области спектров КР, полученных при применении лазерного излучения с энергией 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм) (б), незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных хлоридом, бромидом и иодидом цинка

Согласно данным спектроскопии КР для ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, наблюдается изменение профиля RBM-моды в спектрах, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм), что соответствует резонансному возбуждению нанотрубок меньшего диаметра при использовании лазера с той же энергией (рис. 3б). Кроме того, в спектрах заполненных ОСНТ происходит сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, а также изменение ее профиля с характерной для металлических нанотрубок формы до вида, характерного для ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости (рис. 3б). Наблюдаемые изменения свидетельствуют о наличии переноса зарядовой плотности в нанокompозитах между стенками нанотрубок и внедренными галогенидами металлов.

Следует отметить, что согласно данным спектроскопии КР не наблюдается однозначной зависимости величин сдвигов пиков в спектрах от химической природы галогена для соединений 3d- и 4d-металлов. При этом в случае всех энергий лазера

наблюдается тенденция уменьшения величин сдвигов пиков G-моды в ряду галогенидов 3*d*-металлов (железо-кобальт-никель). В случаях лазеров с энергиями 2,41 эВ ($\lambda_{ex} = 514$ нм) и 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм) величины сдвигов пиков в спектрах галогенидов 4*d*- и 4*f*-металлов меньше таковых в спектрах галогенидов железа и кобальта, тогда как величины сдвигов в спектрах, полученных при энергии лазера 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм), сопоставимы с ними.

Результаты исследования заполненных ОСНТ методом рентгеновской спектроскопии поглощения свидетельствуют о формировании химических связей между стенками нанотрубок и внедренными галогенидами металлов. В C 1*s* спектрах РСП нанокomпозитов со стороны меньших энергий от π^* -резонанса появляется дополнительный пик (рис. 4). Это может быть объяснено появлением нового незаполненного уровня в зоне проводимости ОСНТ вследствие гибридизации π -орбиталей углерода и *d*-орбиталей металлов, при этом энергетическое положение этого локализованного уровня одинаково для галогенидов разных металлов.

Ввиду наличия локальных взаимодействий между атомами солей и атомами стенок ОСНТ в этих нанокomпозитах может происходить перенос зарядовой плотности между стенками нанотрубок и образованными локализованными уровнями. Кроме того, перенос зарядовой плотности является результатом легирования ОСНТ внедренными соединениями вследствие разницы работ выхода ОСНТ и солей и сопровождается выравниванием их уровней Ферми. По всей видимости, оба этих эффекта вносят вклад в изменения, наблюдающиеся в спектрах ОП и спектрах КР нанокomпозитов.

Данные измерений работы выхода электронов и спектров валентной зоны заполненных ОСНТ подтверждают понижение уровня Ферми с соответствующим изменением работы выхода, происходящие при внедрении галогенидов металлов в каналы ОСНТ.

Сдвиг уровня Ферми приводит к изменению C 1*s* спектров РФЭС нанотрубок при их заполнении. Спектр незаполненных ОСНТ описывается одной компонентой, тогда как спектры заполненных ОСНТ – тремя (рис. 5). Параметры компоненты I в спектрах нанокomпозитов сходны с параметрами спектра исходных нанотрубок. Учитывая, что в образцах присутствуют заполненные и незаполненные ОСНТ, эту компоненту можно отнести к незаполненным ОСНТ в составе нанокomпозитов. Компоненты II и III относятся к ОСНТ, заполненным галогенидами металлов. Появление компоненты II в спектрах обусловлено изменением работы выхода электронов нанотрубок, происходящим при заполнении их каналов, вследствие понижения уровня Ферми и соответствующим сдвигом всех пиков, относящихся к нанокomпозитам, в сторону меньших энергий связи. Подобное поведение системы является результатом переноса зарядовой плотности со стенок трубок на внедренные галогениды металлов, то есть происходит акцепторное легирование ОСНТ.

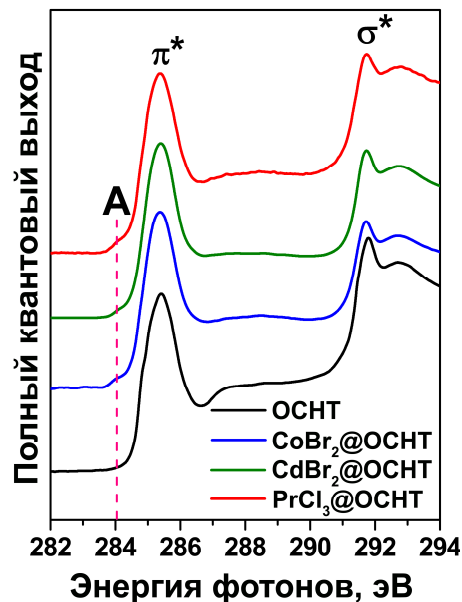


Рис. 4. C 1*s* рентгеновские спектры поглощения незаполненных нанотрубок и ОСНТ, заполненных CoBr₂, CdBr₂ и PrCl₃

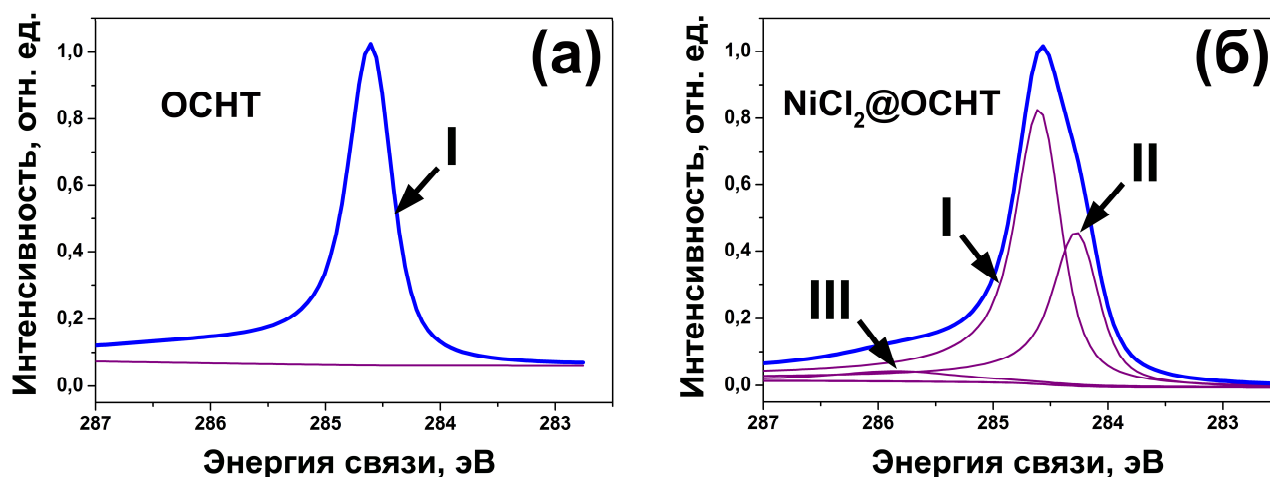


Рис. 5. Спектры РФЭС в области C 1s незаполненных ОСНТ (а) и нанотрубок, заполненных бромидом никеля (б)

Величина сдвига уровня Ферми зависит от химической природы внедренного галогенида металла. Для галогенидов всех металлов наблюдается увеличение величины сдвига компоненты II относительно компоненты I в ряду иодид-бромид-хлорид металла. Например, в случае галогенидов железа при переходе от FeI₂ к FeBr₂ и FeCl₂ величина сдвига увеличивается от 0,31 до 0,41 и 0,42 эВ. Кроме того, наблюдается тенденция уменьшения величины сдвига максимума компоненты II относительно положения для компоненты I в ряду 3d-металлов Mn-Fe-Co-Ni-Zn, которая наиболее отчетливо проявляется для хлоридов металлов. Так, величины сдвигов в случае хлоридов 3d-металлов составляют 0,43 (MnCl₂), 0,43 (FeCl₂), 0,37 (CoCl₂), 0,33 (NiCl₂) и 0,28 эВ (ZnCl₂). При этом результаты РФЭС согласуются с данными спектроскопии КР: в случаях всех энергий лазера в спектрах КР наблюдалась тенденция уменьшения величин сдвигов пиков G-моды в ряду галогенидов 3d-металлов (железо-кобальт-никель). В случае галогенидов 4d- и 4f-металлов величины сдвигов пиков в спектрах РФЭС сопоставимы с величинами сдвигов в спектрах галогенидов марганца и железа.

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

Во втором разделе главы приведены результаты исследования образцов *нанотрубок, заполненных халькогенидами металлов.*

Результаты исследования пористости ОСНТ, заполненных халькогенидами металлов, свидетельствуют о существенном уменьшении удельной площади поверхности ОСНТ при их заполнении до величин $7-15 \pm 2$ м²/г (по сравнению со значением 1070 ± 110 м²/г для незаполненных ОСНТ с открытыми концами) и уменьшении вклада внутренних каналов ОСНТ в распределение пор по размерам. Полученные данные свидетельствуют о заполнении, по крайней мере, концов ОСНТ наночастицами вводимой соли.

Согласно данным ПЭМВР, при внедрении халькогенидов металлов происходит заполнение каналов нанотрубок (рис. 6). Степень заполнения каналов ОСНТ зависит от химической природы внедренного халькогенида металла и составляет 40-80%. Введенные химические соединения формируют в каналах ОСНТ как аморфные

частицы, так и нанокристаллы с упорядоченной структурой. При этом наблюдается тенденция повышения степени заполнения и степени кристаллизации при переходе от сульфида к селениду и теллуриду. Для селенидов металлов степень заполнения составляет 50-60%, для теллуридов – 70-80%. В случае халькогенидов олова при переходе от сульфида к селениду и теллуриду степень заполнения возрастает от 40% до 50% и 80% соответственно. При этом сульфид олова формирует в каналах нанотрубок аморфную фазу, селенид – смесь аморфной и кристаллической, а заполнение углеродных нанотрубок теллуридом олова приводит к формированию нанокристаллов с упорядоченной структурой.

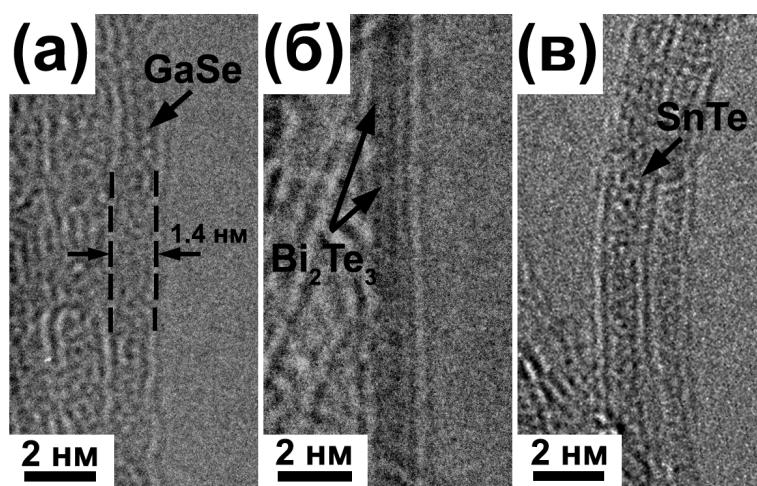


Рис. 6. Данные ПЭМВР нанотрубок, заполненных селенидом галлия (а), теллуридом висмута (б) и теллуридом олова (в)

Таким образом, разработка методик заполнения ОСНТ расплавами халькогенидов металлов позволила впервые внедрить в каналы углеродных нанотрубок GaX (X = Se, Te), SnX (X = S, Te), Bi₂X₃ (X = Se, Te) и достичь высоких степеней заполнения (до 80%). При этом в каналах ОСНТ впервые были сформированы нанокристаллы с упорядоченной структурой диаметром ~ 1 нм: GaTe, Bi₂Te₃, SnTe.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, в образцах заполненных нанотрубок сохраняются стехиометрические соотношения атомов металла и халькогена. Это свидетельствует о том, что при внедрении соединений в каналы ОСНТ не происходит их значительной химической модификации.

В спектрах оптического поглощения нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, висмута и олова, не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектрами незаполненных ОСНТ (рис. 7а). В частности, не наблюдается исчезновение пика E_{11}^S , что свидетельствует о том, что при заполнении каналов ОСНТ не происходит погасания электронных переходов между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок. Из этого следует, что если перенос зарядовой плотности и имеет место в данных системах, уровень Ферми остается выше первой сингулярности Ван Хова валентной зоны полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса зарядовой плотности со стенок нанотрубок и сдвига уровня Ферми вниз) или ниже первой сингулярности Ван Хова зоны проводимости полупроводниковых ОСНТ (в случае переноса зарядовой плотности на стенки углеродных нанотрубок и сдвига уровня Ферми вверх). Однако из полученных данных нельзя сделать однозначный вывод о наличии переноса зарядовой плотности в заполненных ОСНТ.

В спектрах КР ОСНТ, заполненных халькогенидами металлов, не происходит изменения профиля RBM-моды, что свидетельствует о сохранении условий резонансного возбуждения нанотрубок при их заполнении (рис. 7б). В то же время в спектрах ОСНТ, заполненных халькогенидами галлия, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм), наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, а также изменение ее профиля с характерной для металлических трубок формы до вида, характерного для полупроводниковых ОСНТ. Это свидетельствует о наличии переноса зарядовой плотности между стенками нанотрубок и внедренными соединениями. В спектрах ОСНТ, заполненных халькогенидами висмута и олова, не наблюдается значительных изменений по сравнению со спектрами исходных нанотрубок. Это свидетельствует о том, что внедрение в каналы ОСНТ этих соединений не приводит к изменению их электронной структуры.

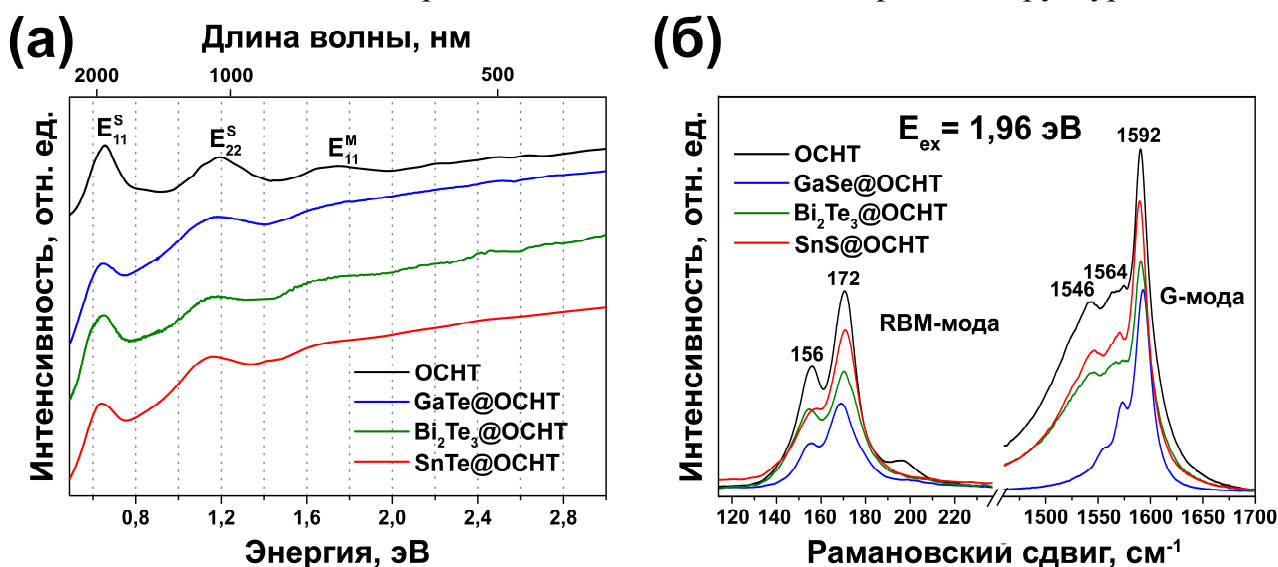


Рис. 7. Спектры оптического поглощения незаполненных ОСНТ и нанотрубок, заполненных теллуридами галлия, висмута и олова (а), RBM- и G-области спектров КР, полученных при применении лазерного излучения с энергией 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм), исходных ОСНТ и нанотрубок, заполненных GaSe, Bi₂Te₃ и SnS (б)

В спектрах РСП ОСНТ, заполненных халькогенидами металлов, не наблюдается изменений по сравнению со спектром незаполненных нанотрубок, что может свидетельствовать об отсутствии химической связи между стенкой ОСНТ и внедренным соединением в этих наноструктурах.

Спектры РФЭС в области C 1s нанотрубок, заполненных халькогенидами галлия, описываются тремя компонентами, также как и спектры ОСНТ, заполненных галогенидами металлов (рис. 8а). Возникновение дополнительных компонент в спектрах со стороны меньших энергий связи от компоненты незаполненных ОСНТ обусловлено переносом зарядовой плотности со стенок нанотрубок на внедренные вещества, который является результатом акцепторного легирования ОСНТ. Следует отметить, что сдвиг компоненты II относительно компоненты I уменьшается при переходе от GaSe@ОСНТ к GaTe@ОСНТ от 0,28 до 0,24 эВ, что свидетельствует о большем смещении уровня Ферми нанотрубок, заполненных селенидом галлия.

Спектры РФЭС в области C 1s образцов нанотрубок, заполненных халькогенидами висмута и олова, могут быть описаны одной компонентой, параметры которой схожи с параметрами спектра незаполненных ОСНТ (рис. 8б). Принимая во внимание данные ПЭМ высокого разрешения, которые подтверждают

заполнение каналов трубок, можно сделать вывод о том, что компонента I в спектрах относится к заполненным ОСНТ, а отсутствие других компонент в спектрах, которые наблюдались в случае ОСНТ, заполненных галогенидами металлов и халькогенидами галлия, свидетельствует о том, что при внедрении в каналы ОСНТ халькогенидов висмута и олова не происходит изменения электронной структуры нанотрубок. Этот вывод согласуется с данными спектроскопии ОП и спектроскопии КР, а также подтверждается измерениями работы выхода электронов и спектров валентной зоны.

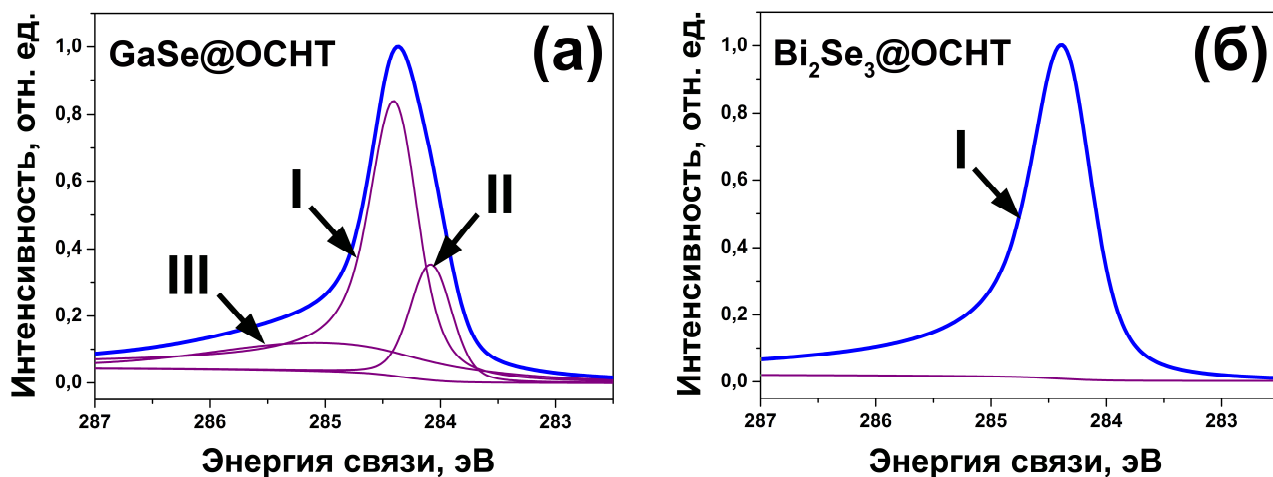


Рис. 8. Спектры РФЭС в области C 1s нанотрубок, заполненных GaSe (а) и Bi₂Se₃ (б)

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

В третьем разделе главы приведены результаты исследования образцов *нанотрубок, заполненных металлами*.

Данные ПЭМВР подтверждают заполнение каналов ОСНТ (рис. 9а, б). Степень заполнения каналов нанотрубок составляет ~30% в случае серебросодержащих трубок и ~20% – для медьсодержащих ОСНТ.

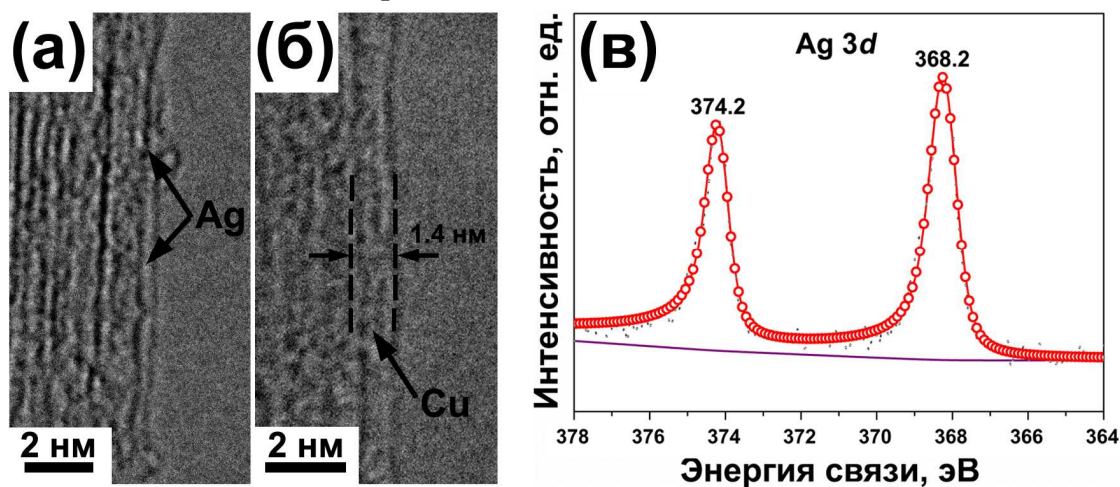


Рис. 9. Данные ПЭМВР нанотрубок, заполненных серебром (а), медью (б), рентгеновский фотоэлектронный спектр в области Ag 3d ОСНТ, заполненных серебром (в)

Формирование металлического серебра и меди внутри каналов нанотрубок было подтверждено методом РФЭС. В рентгеновских фотоэлектронных спектрах в области Ag 3d для образца Ag@ОСНТ (рис. 9в) и в области Cu 2p в случае образца Cu@ОСНТ присутствуют дуплеты, положение пиков и форма которых соответствует неокисленным металлам.

В спектрах КР нанотрубок, заполненных металлами, наблюдается сдвиг пиков G-моды в сторону меньших частот по сравнению со спектрами незаполненных ОСНТ (рис. 10а). Кроме того, в спектрах нанокompозитов изменяется соотношение интенсивностей пиков G-моды. Происходит увеличение относительной интенсивности G⁻-пиков по сравнению с G⁺-пиком. Эта тенденция наиболее отчетливо проявляется в спектрах образцов, полученных при энергиях лазера 1,96 эВ ($\lambda_{ex} = 633$ нм) и 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм). Изменение профиля G-моды в спектрах при заполнении нанотрубок металлами свидетельствует об увеличении содержания в образце металлических трубок вследствие перехода полупроводниковых ОСНТ в металлическое состояние. Такой переход может происходить при наличии переноса зарядовой плотности в нанокompозитах с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок.

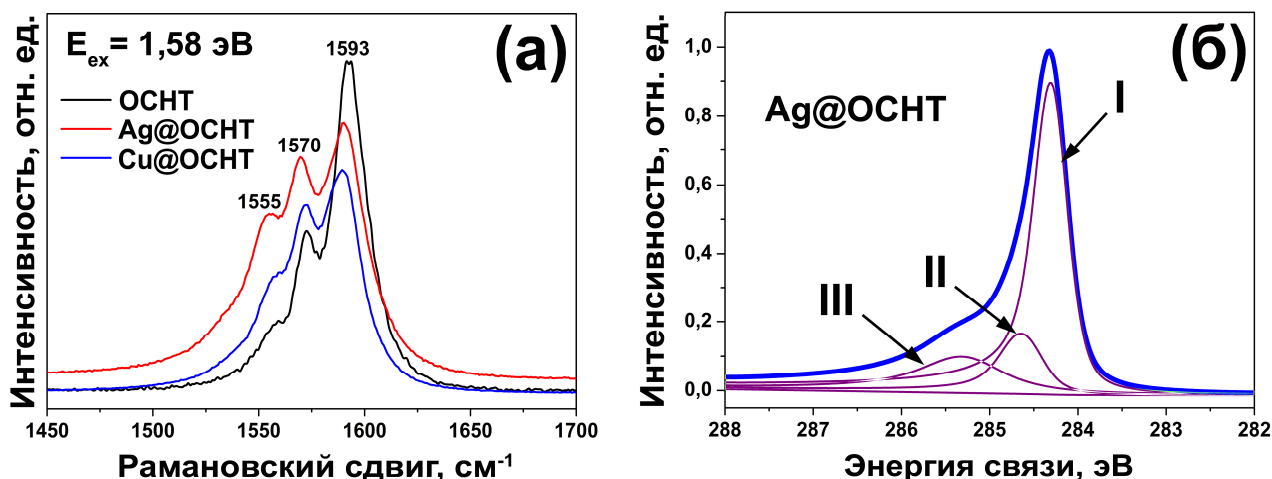


Рис. 10. RBM- и G-области спектров комбинационного рассеяния нанокompозитов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ, полученных при применении лазерного излучения с энергией 1,58 эВ ($\lambda_{ex} = 785$ нм) (а), спектр РФЭС в области C 1s нанотрубок, заполненных серебром (б)

Спектры РФЭС нанотрубок, заполненных металлами, как и спектры ОСНТ, заполненных галогенидами металлов, описываются тремя компонентами (рис. 10б). Различие состоит в том, что в случае металлов новая компонента возникает со стороны бóльших энергий связи от пика незаполненных ОСНТ. В связи с этим можно предположить, что при заполнении каналов ОСНТ металлами происходит изменение работы выхода электронов ОСНТ вследствие увеличения энергии Ферми нанотрубок. При этом величина сдвига уровня Ферми приблизительно равна величине сдвига компоненты II относительно компоненты I и составляет 0,33-0,34 эВ. Подобное поведение системы обусловлено переносом зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки нанотрубок, то есть происходит донорное легирование ОСНТ.

Таким образом, для образцов Ag@ОСНТ и Cu@ОСНТ наблюдается согласование результатов спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Эти данные свидетельствуют о

донорном легировании нанотрубок и переносе зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки ОСНТ, сопровождающемся переходом полупроводниковых ОСНТ в металлическое состояние.

В четвертом разделе главы приведены результаты исследования образцов *ОСНТ, заполненных металлоценами, и двустенных углеродных нанотрубок.*

Данные ПЭМВР подтверждают заполнение каналов ОСНТ металлоценами и образование двустенных углеродных нанотрубок при их термической обработке. На рис. 11а представлена микрофотография ОСНТ, заполненных никелоценом. На рис. 11б, в показаны данные для этого образца после отжига при 900°C в течение 2 часов. На микрофотографии рис. 11б можно различить единичную ОСНТ, внутри канала которой находится растущая ДСНТ с закрытым концом, заполняющая половину одностенной трубки. На микрофотографии рис. 11в показана углеродная нанотрубка, имеющая две стенки.

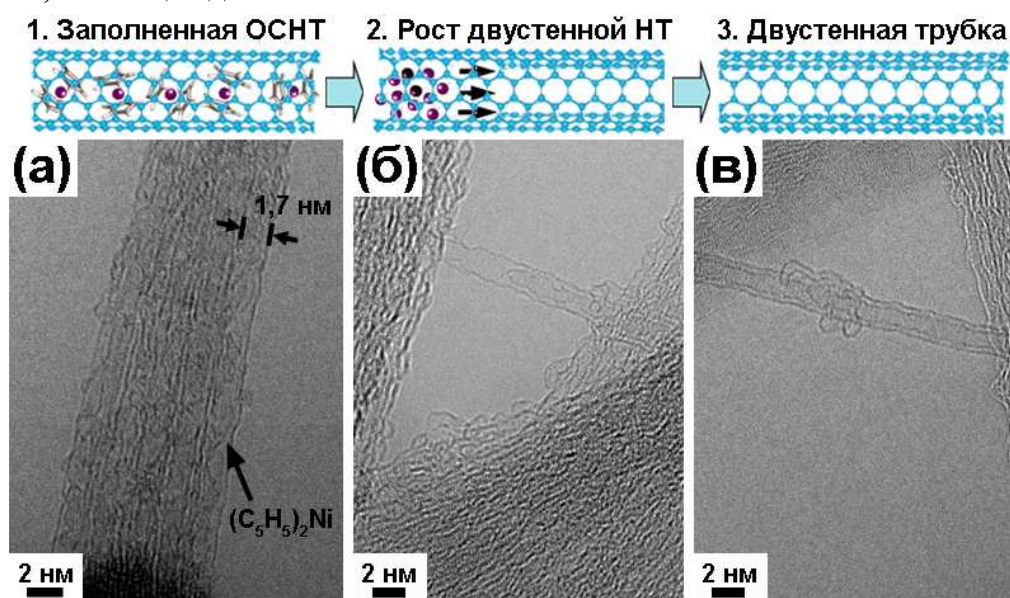


Рис. 11. Данные ПЭМВР ОСНТ, заполненных никелоценом (а) и того же образца после термической обработки при 900°C в течение 2 часов (б, в)

Образование внутренних трубок в каналах ОСНТ также было доказано методом спектроскопии КР. В RVM-области спектров КР отожженных образцов наблюдалось появление дополнительных пиков при частотах 170-470 см⁻¹, соответствующих внутренним нанотрубкам разных диаметров и хиральностей. Анализ положений пиков в спектрах и их сопоставление с данными, приведенными в литературе, позволили приписать каждый пик внутренней нанотрубке определенной хиральности. Согласно полученным результатам, минимальный диаметр внутренних трубок составляет 0,486 нм и соответствует нанотрубкам с хиральностью (4,3), детектируемым при использовании лазера с длиной волны 647 нм ($E_{ex} = 1,92$ эВ). Максимальный диаметр внутренних трубок составляет 1,368 нм и соответствует нанотрубкам с хиральностью (12,8), детектируемым при применении лазера с длиной волны 531 нм ($E_{ex} = 2,33$ эВ).

Путем исследования спектров КР образцов ОСНТ, заполненных никелоценом и отожженных при температурах 375-1000°C в течение 2 часов, полученных при использовании лазера с длиной волны 647 нм ($E_{ex} = 1,92$ эВ), было установлено, что рост внутренних нанотрубок начинается при температуре 375°C, при этом вначале начинают формироваться трубки наименьшего диаметра ($d_t = 0,486$ нм).

Детальный анализ спектров КР образцов ОСНТ, заполненных ферроценом и отожженных при температурах 500-1000°C в течение 2 часов, полученных при использовании лазеров с длинами волн 488 нм ($E_{ex} = 2,54$ эВ), 514 нм ($E_{ex} = 2,41$ эВ) и 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ) (рис. 12), позволил выявить зависимость температуры формирования внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ от их диаметра. Согласно полученным данным, температура образования внутренних трубок повышается при увеличении их диаметра. Так, было установлено, что при отжиге ферроцено-содержащих ОСНТ нанотрубки с диаметром 0,753 нм и хиральностью (6,5) формируются в температурном диапазоне 500-700°C, внутренние трубки с диаметром 0,983 нм и хиральностью (10,4) растут при температурах 550-800°C, а нанотрубки с диаметром 1,142 нм и хиральностью (14,1) образуются при температурах 600-800°C.

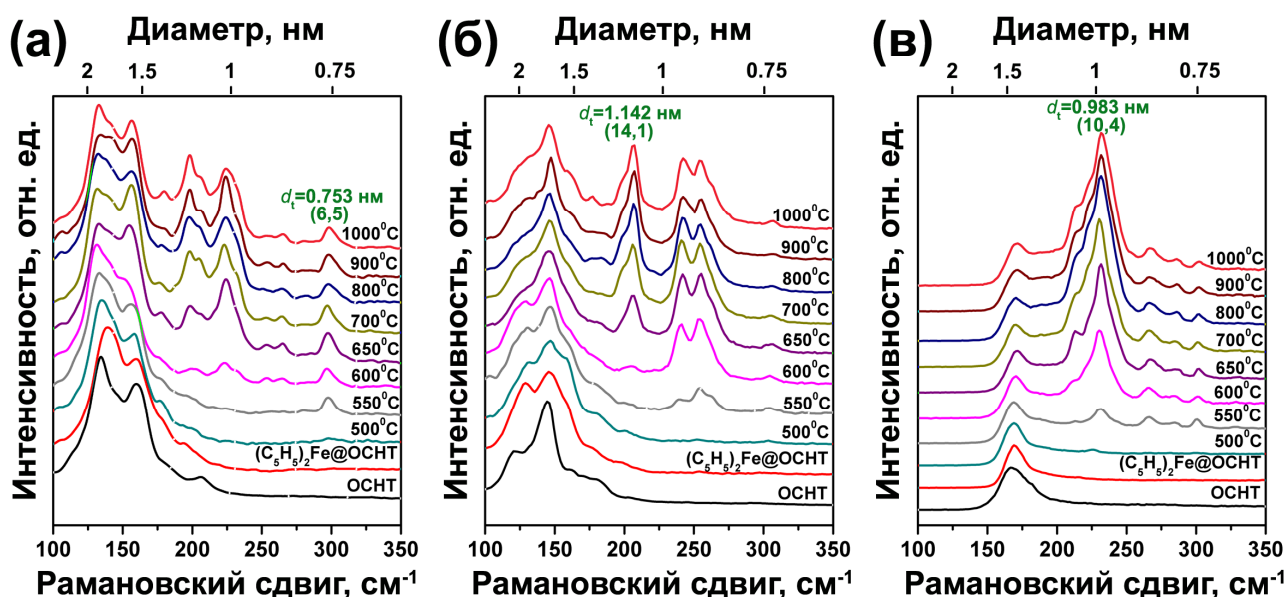


Рис. 12. RBM-области спектров КР образцов ОСНТ, заполненных ферроценом и отожженных при температурах 500-1000°C, полученных при использовании лазерного излучения с длинами волн 488 нм ($E_{ex} = 2,54$ эВ) (а), 514 нм ($E_{ex} = 2,41$ эВ) (б) и 568 нм ($E_{ex} = 2,18$ эВ) (в)

Из данных спектроскопии КР следует, что температура формирования внутренних трубок зависит от вида металлоцена, внедренного в каналы ОСНТ. Путем анализа спектров КР отожженных металлоцено-содержащих нанотрубок, полученных при применении лазерного излучения с длиной волны 633 нм ($E_{ex} = 1,96$ эВ), было установлено, что температура формирования внутренних трубок увеличивается в ряду никелоцен – кобальтоцен – ферроцен. В случае никелоцена внутренние трубки образуются в температурном диапазоне ~400-700°C, в случае кобальтоцена – при температурах 500-800°C, а в случае ферроцена трубки начинают формироваться при температуре 550°C и заканчивают расти при температуре 800°C.

Согласно данным РФЭС, при термической обработке ферроцена происходит образование карбидов железа, поскольку в Fe 2p спектрах отожженных образцов происходит сдвиг пиков в сторону меньших энергий связи от положения, характерного для ферроцена, до положения, соответствующего карбидам железа (рис. 13а). Данные РСП подтверждают результаты РФЭС. В C 1s спектре ОСНТ, заполненных ферроценом, присутствует дополнительный пик, относящийся к молекулам металлоцена в каналах нанотрубок, при этом Fe 2p спектр неотожженного

образца идентичен спектру ферроцена (рис. 13б). Это свидетельствует о том, что внедрение металлоцена в каналы ОСНТ не сопровождается его химическим превращением. В противоположность этому, в Fe 2p РСП спектре отожженного образца наблюдается широкий асимметричный дуплет, включающий в себя несколько пиков различных карбидов железа. В Fe 2p спектрах РФЭС ферроценосодержащих отожженных образцов наблюдается не только сдвиг пиков дуплета Fe 2p, но также происходит значительное уменьшение интенсивности пиков, что обусловлено удалением карбидов железа из образца.

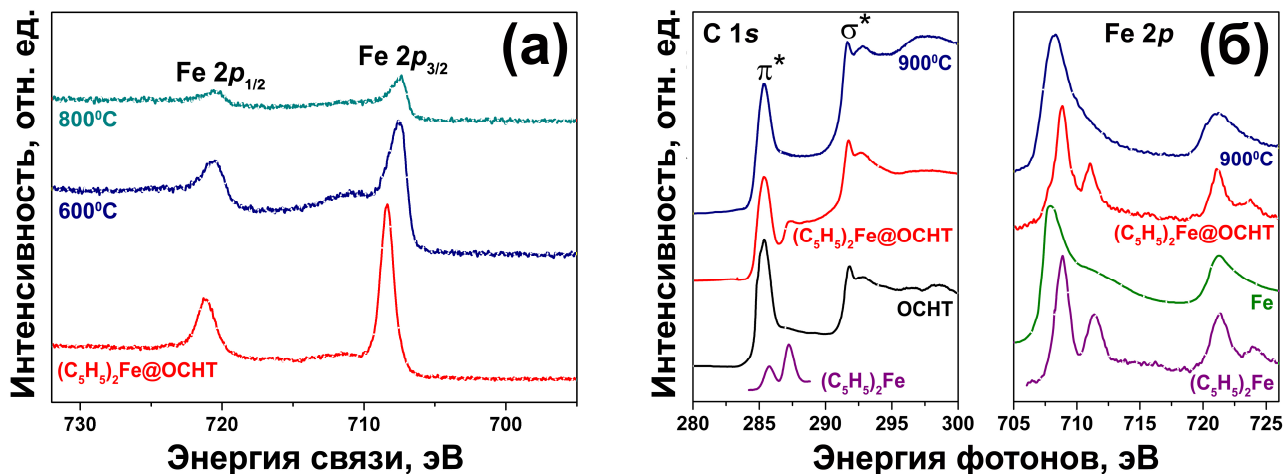


Рис. 13. Спектры РФЭС в области Fe 2p нанотрубок, заполненных ферроценом, и образцов, отожженных при температурах 600 и 800°C (а), рентгеновские спектры поглощения ОСНТ, заполненных $(C_5H_5)_2Fe$, и образца, отожженного при 900°C, в области C 1s в сопоставлении с данными для незаполненных ОСНТ [7] и ферроцена [8] и в области Fe2p в сопоставлении со спектрами металлического железа [9] и молекул $(C_5H_5)_2Fe$ [10] (б)

Из данных РФЭС следует, что при термической обработке никелоценсодержащих образцов также происходит образование карбидов никеля внутри ДСНТ. Однако карбид никеля является метастабильным соединением, поэтому при отжиге при более высоких температурах наблюдается его разложение с образованием металлического никеля (при температурах выше 340°C), что подтверждается сдвигом пиков дуплета Ni 2p до положения, соответствующего металлу. При более высоких температурах происходит удаление металла из образца, о чем свидетельствует значительное уменьшение интенсивности пиков Ni 2p в спектрах РФЭС.

В C 1s спектрах РФЭС отожженных металлоценсодержащих образцов наблюдается сдвиг пика C 1s сначала в высокоэнергетическую сторону при отжиге образцов при низких температурах (250-600°C), а затем в низкоэнергетическую сторону при отжиге при более высоких температурах (800-1200°C), причем при увеличении температуры отжига от 800 до 1200°C происходит увеличение величины сдвига (рис. 14а). Эти данные доказывают наличие взаимосвязи между электронной структурой ОСНТ и температурой синтеза внутренних трубок в их каналах.

В спектрах валентной зоны ОСНТ, заполненных металлоценами, и отожженных образцов наблюдается закономерность сдвига пика π -резонанса, аналогичная тенденции сдвига пика C 1s в спектрах РФЭС (рис. 14б). В спектре образца ОСНТ, заполненных никелоценом, наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи по сравнению со спектром незаполненных ОСНТ на 0,06 эВ, что обусловлено переносом зарядовой плотности с внедренных молекул на стенки нанотрубок в результате донорного легирования ОСНТ. Карбиды никеля,

образующиеся при отжиге никелоцена, также приводят к донорному легированию ОСНТ, этим объясняется сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи для образцов, отожженных при низких температурах (250-340°C). Наноконпозиты, полученные в результате отжига при $T > 400^\circ\text{C}$, содержат ДСНТ, заполненные никелем. В этих образцах (отожженных при 400-600°C) происходит перенос зарядовой плотности с внедренного соединения на внешнюю трубку, поскольку для них наблюдается сдвиг π -резонанса в сторону больших энергий связи от положения исходных ОСНТ. При этом удаление никеля из образца при отжиге увеличивает содержание в нем пустых ДСНТ, для которых, наоборот, наблюдается акцепторное легирование внешней трубки со стороны внутренней трубки. В связи с этим при увеличении температуры отжига с 400 до 600°C π -резонанс сдвигается в обратную сторону к положению исходных ОСНТ. Процесс испарения металла становится более активным при температурах выше 800°C, поэтому наблюдается дальнейший сдвиг π -резонанса в сторону меньших энергий связи. Образец, отожженный при 1200°C, содержит пустые ДСНТ. Для него наблюдается наибольший сдвиг π -резонанса, достигающий 0,21 эВ, то есть максимальный уровень акцепторного легирования.

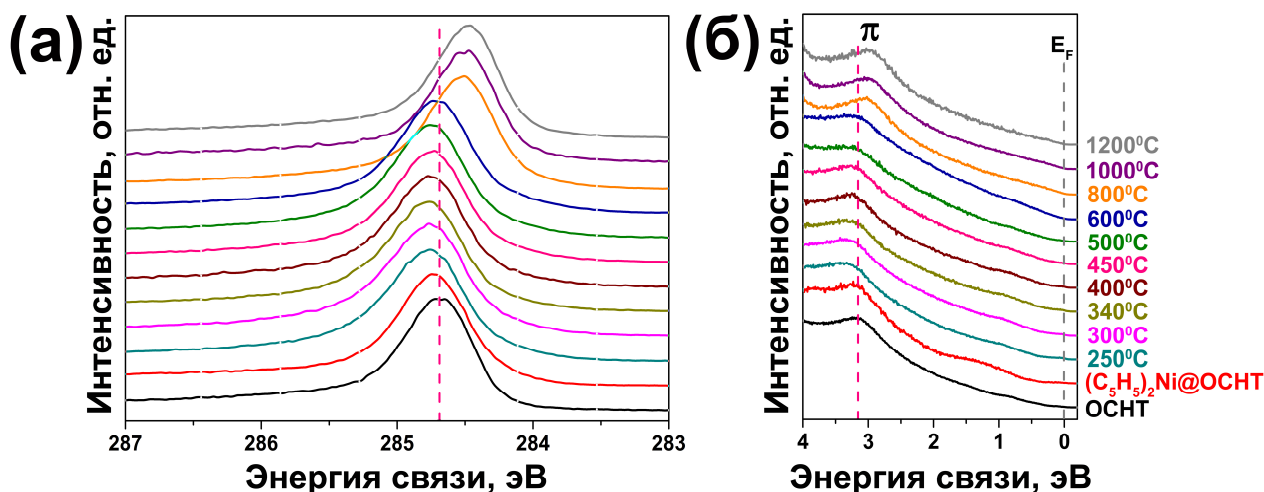


Рис. 14. Спектры РФЭС в области C 1s (а) и спектры валентной зоны (б) незаполненных нанотрубок, ОСНТ, заполненных никелоценом, и образцов, отожженных при температурах 250-1200°C

В заключительном разделе главы проведено *обобщение результатов*.

Согласно полученным экспериментальным данным, все внедренные в каналы ОСНТ простые вещества и химические соединения можно условно разбить на четыре группы по характеру их влияния на электронную структуру нанотрубок. При этом к каждой группе относятся вещества, имеющие близкую химическую природу и электронную структуру (рис. 15).

К первой группе относятся галогениды металлов, которые являются широкозонными полупроводниками или диэлектриками и обладают работой выхода, превышающей соответствующую величину незаполненных ОСНТ. При заполнении нанотрубок этими соединениями происходит существенная модификация электронной структуры ОСНТ. Наблюдается возникновение локализованного уровня в зонной структуре нанотрубок вследствие образования химических связей между атомами внедренных солей и атомами стенок ОСНТ и понижение уровня Ферми нанотрубок вследствие переноса зарядовой плотности со стенок ОСНТ на внедренные соединения (рис. 15а).

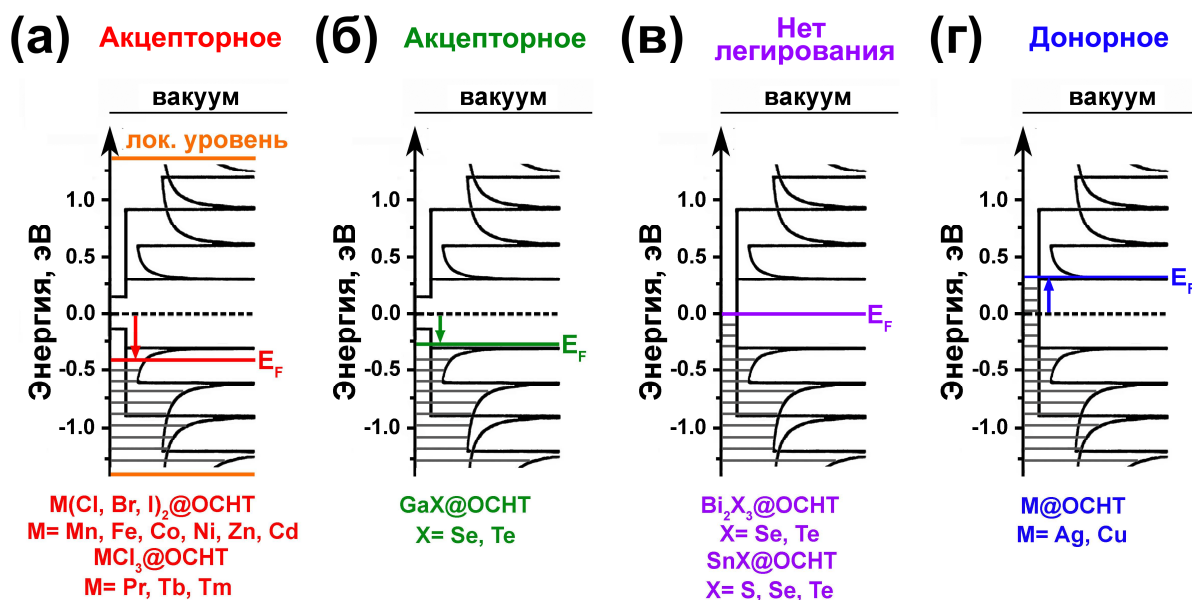


Рис. 15. Схемы модификации электронной структуры ОСНТ при заполнении их каналов галогенидами (а) и халькогенидами (б, в) металлов, а также металлами (г). Положение уровня Ферми незаполненных нанотрубок показано пунктирной линией

Ко второй группе относятся халькогениды галлия, которые являются полупроводниками и обладают работой выхода, превышающую соответствующую величину незаполненных ОСНТ. Внедрение этих соединений в каналы нанотрубок приводит к акцепторному легированию ОСНТ, сопровождающемуся понижением их уровня Ферми в результате переноса зарядовой плотности со стенок нанотрубок на внедренные соединения (рис. 15б).

К третьей группе относятся халькогениды висмута и олова, которые являются узкозонными полупроводниками и обладают работой выхода, сопоставимой с величиной работы выхода незаполненных ОСНТ. Внедрение в каналы нанотрубок этих соединений не приводит к модификации электронной структуры ОСНТ (рис. 15в).

К четвертой группе относятся металлы, работа выхода которых меньше соответствующей величины исходных ОСНТ. Заполнение каналов нанотрубок этими веществами приводит к донорному легированию ОСНТ, сопровождающемуся повышением уровня Ферми нанотрубок вследствие переноса зарядовой плотности с внедренных металлических наночастиц на стенки ОСНТ (рис. 15г).

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

Согласно полученным данным, электронная структура ОСНТ может быть направленно модифицирована также путем химического преобразования внедренного металлоорганического соединения с формированием внутренних трубок внутри каналов ОСНТ при определенной температуре. При отжиге никелоценсодержащих нанотрубок при температурах 250-500°C наблюдается донорное легирование ОСНТ, сопровождающееся повышением уровня Ферми нанотрубок, а при термической обработке при 800-1200°C – акцепторное легирование, сопровождающееся понижением уровня Ферми ОСНТ (рис. 16).

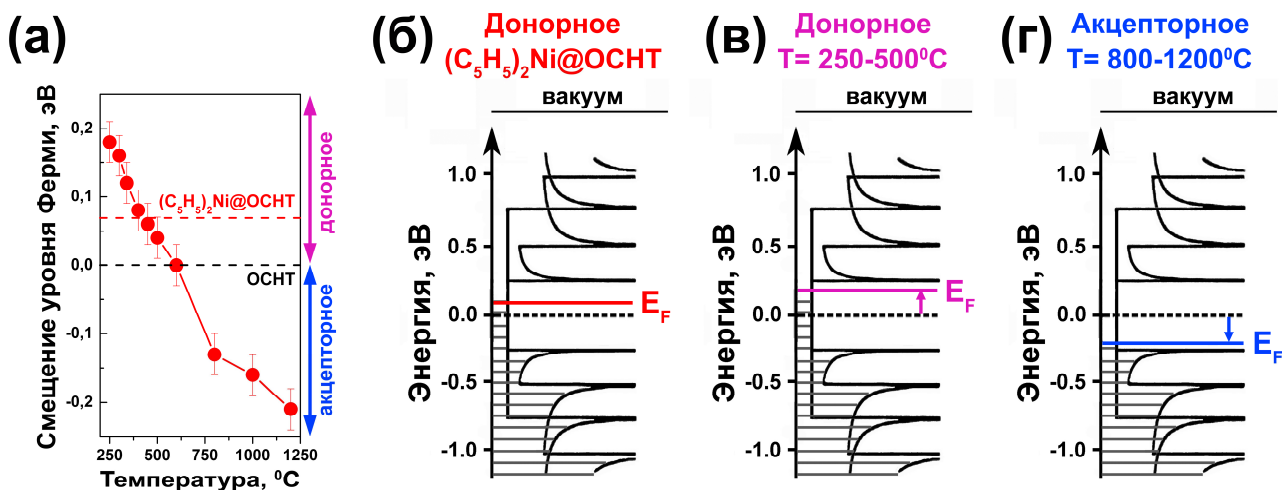


Рис. 16. Зависимость величины смещения уровня Ферми от температуры термической обработки ОСНТ, заполненных никелоценом (а), а также схемы модификации электронной структуры нанотрубок, происходящей при заполнении ОСНТ никелоценом (б) и отжиге этого образца при температурах 250-500°C (в) и 800-1200°C (г)

ВЫВОДЫ

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

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

3. Разработан двухстадийный способ синтеза двустенных углеродных нанотрубок, заключающийся во внедрении в каналы ОСНТ из газовой фазы никелоцена и кобальтоцена с их последующей химической модификацией путем термической обработки при 400-1000°C. Показано, что предложенный способ позволяет формировать в каналах ОСНТ со средним диаметром 1,7 нм внутренние нанотрубки, имеющие диаметр 0,49 – 1,37 нм.

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

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

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

6. Выявлена зависимость температуры формирования внутренних нанотрубок в каналах ОСНТ от их диаметра и химической природы внедренного металлоцена. Установлено, что температура формирования внутренних трубок повышается при увеличении их диаметра. Так, при отжиге ферроценсодержащих ОСНТ внутренние нанотрубки с диаметром 0,753 нм образуются в температурном диапазоне $500-700^\circ\text{C}$, ОСНТ с диаметром 0,983 нм – при температурах $550-800^\circ\text{C}$, а нанотрубки с диаметром 1,142 нм – при $600-800^\circ\text{C}$. Установлено, что температура формирования внутренних трубок увеличивается в ряду никелоцен – кобальтоцен – ферроцен. В случае никелоцена внутренние трубки образуются в температурном диапазоне $\sim 400-700^\circ\text{C}$, в случае кобальтоцена – при температурах $500-800^\circ\text{C}$, а в случае ферроцена – при $550-800^\circ\text{C}$.

7. Установлена зависимость электронной структуры ОСНТ от температуры формирования внутренних нанотрубок в их каналах. Показано, что при отжиге никелоценсодержащих нанотрубок при температурах $250-500^\circ\text{C}$ наблюдается донорное легирование ОСНТ, сопровождающееся повышением уровня Ферми нанотрубок на $\sim 0,05-0,2$ эВ, а при термической обработке при $800-1200^\circ\text{C}$ – акцепторное легирование, сопровождающееся понижением уровня Ферми ОСНТ на $\sim 0,15-0,2$ эВ.

Список цитируемой литературы:

1. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial College Press. 1998, 251 p.
2. Ajayan P.M., Zhou O.Z. Applications of carbon nanotubes. // Topics Appl. Phys. 2001. V.80. P.391-425.
3. Endo M., Strano M.S., Ajayan P.M. Potential applications of carbon nanotubes. // Topics Appl. Phys. 2008. V.111. P.13-61.
4. Smith B.W., Monthieux M., Luzzi D.E. Encapsulated C_{60} in carbon nanotubes. // Nature.

1998. V.396. N.6709. P.323-324.

5. Sloan J., Hammer J., Zwiefka-Sibley M., Green M.L.H. The opening and filling of single walled carbon nanotubes (SWTs). // Chem. Commun. 1998. N.3. P.347-348.

6. Sloan J., Wright D.M., Woo H.G., Bailey S., Brown G., York A.P.E., Coleman K.S., Hutchison J.L., Green M.L.H. Capillarity and silver nanowire formation observed in single walled carbon nanotubes. // Chem. Commun. 1999. N.8. P.699-700.

7. Kramberger C., Rauf H., Shiozawa H., Knupfer M., Buchner B., Pichler T., Batchelor D., Kataura H. Unraveling van Hove singularities in x-ray absorption response of single-wall carbon nanotubes. // Phys. Rev. B. 2007. V.75. N.23. 235437.

8. Ruhl E., Hitchcock A.P. Carbon K-Shell Excitation of Metallocenes. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V.111. N.14. P.5069-5075.

9. Mills P., Sullivan J.L. A Study of the Core Level Electrons in Iron and Its 3 Oxides by Means of X-Ray Photoelectron-Spectroscopy. // J. Phys. D. 1983. V.16. N.5. P.723-732.

10. Otero E., Wilks R.G., Regier T., Blyth R.I.R., Moewes A., Urquhart S.G. Substituent effects in the iron 2p and carbon 1s edge near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy of ferrocene compounds. // J. Phys. Chem. A. 2008. V.112. N.4. P.624-634.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. Харламова М.В. Одностенные углеродные нанотрубки: атомная и электронная структуры, синтез, заполнение каналов как метод направленной модификации электронных свойств. Тула: Изд-во ТулГУ. 2013, 217 с.

2. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Lukashin A.V. Comparison of modification of electronic properties of single-walled carbon nanotubes filled with metal halogenide, chalcogenide and pure metal. // Applied Physics A. 2013. V. 112. N. 2. P. 297-304.

3. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Lukashin A.V. Charge transfer in single-walled carbon nanotubes filled with cadmium halogenides. // Journal of Materials Science. 2013. V. 48. N. 24. P. 8412-8419.

4. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Eliseev A.A., Volykhov A.A., Neudachina V.S., Brzhezinskaya M.M., Zyubina T.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Single-walled carbon nanotubes filled with nickel halogenides: atomic structure and doping effect. // Physica Status Solidi B. 2012. V. 249. N. 12. P. 2328-2332.

5. Kharlamova M.V., Yashina L.V., Volykhov A.A., Niu J.J., Neudachina V.S., Brzhezinskaya M.M., Zyubina T.S., Belogorokhov A.I., Eliseev A.A. Acceptor doping of single-walled carbon nanotubes by encapsulation of zinc halogenides. // The European Physical Journal B. 2012. V.85. 34.

6. Харламова М.В., Ниу Дж. Донорное легирование одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения каналов серебром. // ЖЭТФ. 2012. Т. 142, № 3. С. 547-555.

7. Kharlamova M.V., Niu J.J.. Comparison of metallic silver and copper doping effects on single-walled carbon nanotubes. // Applied Physics A. 2012. V. 109. N. 1. P. 25-29.

8. Харламова М.В., Ниу Дж. Новый способ направленной модификации электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения каналов металлической медью из жидкой фазы. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. № 6. С. 343-348.

9. Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Yashina L.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Synthesis of nanocomposites on basis of single-walled carbon nanotubes intercalated by

- manganese halogenides. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V.345. 012034.
10. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I., Brzhezinskaya M.M., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Freitag B., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Zubavichus Y.V., Kleimenov E., Nachtegaal M. Interaction between single-walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X=Cl, Br, I) nanocomposites. // Carbon. 2012. V. 50. N. 11. P. 4021-4039.
11. Yashina L.V., Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Volykhov A.A., Egorov A.V., Savilov S.V., Lukashin A.V., Püttner R., Belogorokhov A.I. Growth and characterization of one-dimensional SnTe crystals within the SWCNT channels. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. N, 9. P. 3578-3586.
12. Eliseev A., Yashina L., Kharlamova M., Kiselev N. One-dimensional crystals inside single-walled carbon nanotubes: growth, structure and electronic properties, in: Electronic properties of carbon nanotubes. Ed. J. M. Marulanda. InTech Croatia. 2011. P. 127-156.
13. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Петухов Д.И., Лиу Ч., Ванг Ч., Семенов Д.А., Белогорохов А.И. Изучение электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, заполненных бромидом кобальта. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. № 3-4. С. 210-214.
14. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M., Chernysheva M.V., Kharlamova M.V., Verbitskiy N.I., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyuhin R.M., Hutchison J.L., Freitag B., Vinogradov A.S. Structure and electronic properties of AgX (X=Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes. // Carbon. 2010. V. 48. N. 10. P. 2708- 2721.
15. Харламова М.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Крестинин А.В., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Елисеев А.А. Формирование и свойства одномерных нанокристаллов FeHal₂ (Hal=Cl, Br, I) в каналах одностенных углеродных нанотрубок. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 9-10. С. 28-38.
16. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Кумсков А.С., Киселев Н.А. Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями. // Успехи химии. 2009. Т. 78. №9. С. 901-923.
17. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами FeCl₃ и FeI₂. // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". 2009. Т. 69. №. 1. С.125-131.
18. Kharlamova M.V., Shiozawa H., Sauer M., Pichler T. Tailoring the functionality of single-walled carbon nanotubes by metallocene filling. // 5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN5). Szeged, Hungary. October 24-27, 2012. P. 190-191.
19. Kharlamova M.V., Sauer M., Saito T., Pichler T., Shiozawa H. Synthesis and transformation of SWCNT nanohybrids filled with different transition metal metallocenes. // 27th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials: "Molecular nanostructures" (IWEPNM 2013). Kirchberg, Austria. March 2-9, 2013. P. 98.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему первому научному руководителю, основателю факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, акад. РАН, д.х.н., проф. Ю.Д. Третьякову за бесценный опыт, полученный при обучении и выполнении научной работы на факультете.

Автор благодарит чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. А.В. Лукашина (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова) и д.х.н. Л.В. Яшину (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) за научное руководство, поддержку, внимание и возможность участия в научных исследованиях.

Автор искренне признателен Т. Пихлеру (Prof. Dr. T. Pichler) и Х. Шиозаве (Dr. H. Shiozawa) (University of Vienna, Австрия) за обсуждение результатов работы.

Благодарность за помощь в проведении исследования образцов методом РФЭС, УФЭС и РСП автор выражает д.ф.-м.н. М.М. Бржезинской (BESSY II, Германия) и М. Сауер (M. Sauer) (University of Vienna, Австрия), методом ПЭМВР - чл.-корр. РАН, д.б.н. Н.А. Киселеву (Институт кристаллографии РАН), Дж. Ниу (Dr. J. Niu) (Drexel University, США), к.х.н. А.В. Егорову, к.х.н. С.В. Савилову (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) и Д.И. Петухову (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова), методом рентгеноспектрального микроанализа – М. Куртоглу (Dr. M. Kurtoglu) (Drexel University, США) и к.х.н. К.С. Напольскому (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), методом капиллярной конденсации азота – к.х.н. А.С. Вячеславу (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова), методом спектроскопии КР – к.х.н. В.Н. Мочалину (Drexel University, США). Автор благодарит А.А. Елисеева (факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова) за руководство бакалаврской и магистерской дипломными работами, в рамках которых была выполнена часть экспериментов по заполнению нанотрубок галогенидами и халькогенидами металлов и их исследованию.

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

За ценные указания автор благодарит лично к.х.н. О.А. Шляхтина, чл.-корр. РАН, д.х.н. Е.А. Гудилина, к.х.н. А.Н. Баранова, д.х.н. А.М. Гаськова, д.х.н. М.Н. Румянцеву, д.х.н. В.П. Зломанова, к.х.н. А.Н. Григорьева и весь коллектив кафедры неорганической химии химического факультета и кафедры наноматериалов факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Самую искреннюю благодарность автор выражает семье и друзьям за бесценную помощь и моральную поддержку.