

Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, заполненных неорганическими соединениями

А.А.Елисеев, М.В.Харламова, М.В.Чернышева, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков,
А.С.Кумсков, Н.А.Киселев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах

119991 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0998

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Российской академии наук

119333 Москва, Ленинский просп., 59, факс (499) 135–1011

Проведен систематический анализ современных методов заполнения внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Описаны *in situ* и *ex situ* подходы к заполнению ОСНТ, основанные на внедрении в каналы ОСНТ неорганических веществ из газовой фазы, растворов или расплавов, а также методы формирования нанокристаллов внутри каналов в результате протекания в них химических реакций. Дана сравнительная оценка этих методов и сформулированы основные требования для успешного формирования нанокомпозитов «1D-кристалл@ОСНТ». Рассмотрены функциональные свойства интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок и возможности их применения в современных нанотехнологиях.

Библиография — 150 ссылок.

Оглавление

I. Введение	901
II. Заполнение одностенных углеродных нанотрубок в процессе их роста (<i>in situ</i>)	903
III. Заполнение предварительно синтезированных одностенных нанотрубок (<i>ex situ</i> методы)	904
IV. Структура и свойства нанокомпозитов «1D-кристалл@ОСНТ»	912
V. Исследование функциональных свойств композитов «1D-кристалл@ОСНТ»	916
VI. Заключение	920

I. Введение

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ), полученные впервые в 1993 г. методом дугового испарения графита в присутствии катализатора,^{1,2} являются на сегодняшний день одними из наиболее интересных и перспективных наноструктур. Они вызывают огромный интерес исследователей во всем мире благодаря своей уникальной геометрической структуре (ОСНТ характеризуются максимальным среди известных наноструктур фактором геометрической анизотропии) и необычным химическим, электронным (тепло- и электропроводности), а также механическим свойствам (высоким значениям модуля Юнга, пределов прочности на разрыв и сжатие, высокой трещиностойкостью и т.д.).³ Уникальные свойства углеродных нанотрубок (НТ) определяются не только их необычной тубулярной структурой, но и практически полным отсутствием структурных дефектов.^{4,5} Все это делает перспективным применение НТ в качестве элементов наноэлектроники (логических элементов, устройств памяти, эмиттеров, нанопроводов), наноэлектро-

тропии) и необычным химическим, электронным (тепло- и электропроводности), а также механическим свойствам (высоким значениям модуля Юнга, пределов прочности на разрыв и сжатие, высокой трещиностойкостью и т.д.).³ Уникальные свойства углеродных нанотрубок (НТ) определяются не только их необычной тубулярной структурой, но и практически полным отсутствием структурных дефектов.^{4,5} Все это делает перспективным применение НТ в качестве элементов наноэлектроники (логических элементов, устройств памяти, эмиттеров, нанопроводов), наноэлектро-

А.А.Елисеев. Кандидат химических наук, доцент ФНМ МГУ.

Телефон: (495)939–5248, e-mail: eliseev@inorg.chem.msu.ru

М.В.Харламова. Студентка того же факультета.

Телефон: (495)939–5248, e-mail: x-mari-mir@yandex.ru

М.В.Чернышева. Кандидат химических наук, выпускница аспирантуры того же факультета.

e-mail: chernysheva@inorg.chem.msu.ru

А.В.Лукашин. Кандидат химических наук, доцент ФНМ, заместитель декана того же факультета. Телефон: (495)939–5931, e-mail: alex@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: наноструктуры и наноматериалы.

Ю.Д.Третьяков. Академик, профессор, заведующий кафедрой

неорганической химии химического факультета, декан ФНМ МГУ. Телефон: (495)939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: неорганическая химия, наноматериалы и нанотехнологии.

А.С.Кумсков. Младший научный сотрудник ИК РАН.

Телефон: (495)135–1025

Н.А.Киселев. Член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией спектроскопии того же института. Телефон: (499)135–1520, e-mail: kiselev@ns.crys.ras.ru

Область научных интересов авторов: электронная микроскопия.

Дата поступления 14 мая 2009 г.

механических систем, наполнителя для нанокомпозитов (для упрочнения и функционализации объемных материалов), зондов для сканирующей зондовой микроскопии и др. Одним из основных направлений технологического применения углеродных ОСНТ является создание на их основе полевых транзисторов нового поколения.⁶

Одностенные углеродные нанотрубки представляют собой графитовые листы, свернутые в бесшовные цилиндры диаметром от 0.4 до нескольких нанометров и длиной до нескольких десятков и даже сотен микрометров. Ориентация гексагональной сетки графита относительно продольной оси нанотрубки определяет ее хиральность (вектор свертки графитового листа).

Электронные свойства бездефектных ОСНТ очень чувствительны к их геометрической структуре и определяются хиральностью нанотрубки.^{4,7} В зависимости от структуры углеродные НТ могут проявлять как металлический, так и полупроводниковый характер проводимости.^{8–10} Зависимость электронных свойств ОСНТ от вектора свертки (и, в частности, от диаметра нанотрубки) можно считать и достоинством, и серьезным недостатком углеродных нанотрубок, так как до сих пор не существует эффективных методов получения и выделения ОСНТ, обладающих заданной хиральностью.^{11,12} В этой связи большое внимание уделяется поиску методов разделения общего массива ОСНТ на нанотрубки с полупроводниковыми и металлическими свойствами, а также методов направленного изменения электронных свойств ОСНТ без необходимости их разделения по хиральности.^{13,14}

В настоящее время существует два способа разделения НТ с разной хиральностью: 1) выжигание углеродных НТ с металлическим типом проводимости приложением высокого напряжения при сохранении трубок с полупроводниковым типом проводимости, 2) ультрацентрифугирование с использованием ПАВ, приводящее к разделению НТ в соответствии с типом проводимости и диаметром нанотрубки.¹⁵

В основе методов направленного изменения электронных свойств нанотрубок лежит изменение их структуры. Еще в 1996 г. была рассмотрена возможность создания электронного р–п-перехода между ОСНТ различной хиральности,^{16,17} а недавно такой переход был экспериментально реализован в единичной ОСНТ.^{12,18} Поскольку тип проводимости зависит от хиральности нанотрубки, то для создания р–п-перехода необходимо изменить структуру трубки на определенном участке. Такое изменение возможно благодаря образованию дефектов в графеновом слое в виде пяти- и семичленных колец.^{17,18} В этом случае две части НТ будут обладать различной хиральностью и иметь разную электронную структуру, что приведет к возникновению перехода «металл–металл», «металл–полупроводник» или «полупроводник–полупроводник». Углеродная нанотрубка с переходом «металл–полупроводник» обладает свойствами молекулярного диода.¹⁹ Помимо диода можно создать и более сложные системы, такие как логические элементы.^{18,20} На сегодняшний день уже созданы опытные образцы диодов, транзисторов и простейших логических схем на основе углеродных НТ.^{21–25} Однако контролируемое внедрение дефектов в структуру НТ пока недостижимо.

Более простой путь направленного изменения свойств ОСНТ заключается в заполнении внутренних каналов нанотрубок подходящими веществами с их последующей локальной деинтеркаляцией под воздействием электронного пучка.^{26,27}

Внедрение вещества во внутренний канал нанотрубки может привести либо к полному изменению ее зонной структуры (при эффективном взаимодействии внедренного вещества со стенками нанотрубки, как, например, при фторировании трубок),²⁸ либо только к смещению электронной плотности в приближении жесткой зонной структуры,^{29,30} что проявляется в сдвиге уровня Ферми трубки.[†]

В простейшем случае внедрение донора электронов с уровнем Ферми выше уровня Ферми ОСНТ в каналы металлических нанотрубок приводит к увеличению электронной плотности на стенках трубок, что проявляется в улучшении проводимости нанокомпозита, тогда как внедрение акцептора электронов с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ может вызвать переход композита в полупроводниковое состояние.^{13,32,33} Таким образом, описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электронодонорных или электроакцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков), позволяет управлять электронной структурой ОСНТ и создавать, в случае частичного заполнения каналов (например, при заполнении половины трубки), р–п-переходы внутри единичной нанотрубки.

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. Малый диаметр внутренних каналов (от 0.4 нм) нанотрубок делает их исключительно привлекательными в качестве темплата при формировании одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок — «одномерный кристалл@ОСНТ» (далее «1D-кристалл@ОСНТ»).³⁴ Формирование нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок происходит в результате медленной кристаллизации вещества, втянутого внутрь НТ под действием капиллярных сил из газовой или жидкой фазы.³⁵

При кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается стенками НТ, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе.¹⁴ При этом возникает возможность непосредственно влиять на структуру кристаллизующихся наночастиц и управлять их формой и анизотропией.^{34,36,37}

Сечение одномерного нанокристалла можно представить в виде многогранника. При его внедрении во внутреннюю полость ОСНТ происходит локальное искажение графенового слоя нанотрубки (поверхность нанотрубки как бы подстраивается под форму нанокристалла).³⁸ Внедрение кристалла, сечение которого превышает внутренний диаметр нанотрубки, приведет к некоторому растяжению стенок нанотрубки и уменьшению параметра кристаллической решетки нанокристалла, и наоборот, внедрение кристалла, сечение которого несколько меньше диаметра внутреннего канала, приведет к сжатию нанотрубки (при условии эффективного взаимодействия кристалла с графеновым слоем).

Учитывая, что механические свойства нанотрубок (например, прочность на разрыв и модуль упругости) зависят от межатомного расстояния в графеновом слое, можно варьировать механические свойства образующихся наноком-

† Сдвиг уровня Ферми в ОСНТ, заполненных CrO_3 , Ag или C_{60} , был обнаружен методом спектроскопии комбинационного рассеяния.^{14,30,31}

позитов, вводя во внутренний канал ОСНТ те или иные кристаллические неорганические соединения.²⁰

Синтез нанокompозитов на основе ОСНТ путем их заполнения проводящими, оптическими или магнитными материалами открывает путь к созданию нового класса наноструктур со свойствами, не характерными для незаполненных ОСНТ (например, внедрение в каналы ОСНТ фуллеридов или магнитных наночастиц (Fe, Co) приводит к нанокompозитам, обладающим сверхпроводимостью или ферромагнетизмом соответственно).^{14, 39–42} Внедрение функциональных материалов позволяет управлять проводимостью образующихся наноструктур с помощью внешних воздействий, например магнитного поля или освещения.

Основополагающей работой в области синтеза заполненных нанотрубок является статья Аджаяна и Иидзимы (1993 г.),⁴³ которые впервые использовали многостенные нанотрубки в качестве «молекулярных контейнеров» для свинца. Эта экспериментальная работа подтвердила выводы о наличии достаточно высоких значений капиллярных сил в углеродных нанотрубках, позволяющих газам и жидкостям удерживаться во внутренних каналах трубок, которые были сделаны на основании теоретических расчетов.⁴⁴ Позднее идея контролируемого заполнения углеродных нанотрубок самыми разнообразными молекулярными соединениями, нанокластерами или наночастицами, включая фуллерены, металлы (Pd, Pt, Ag, Au), оксиды (ZrO₂, MoO₂, NiO, CdO, La₂O₃, Sm₂O₃) или галогениды металлов (KI, AgCl, ZrCl₄, CdCl₂, TbCl₃), была развита другими исследователями.^{13, 14, 30, 31, 34, 36, 37, 45, 46}

В настоящее время существует несколько методов заполнения углеродных нанотрубок, которые можно разделить на две большие группы,¹⁴ заполнение нанотрубок в процессе их роста (*in situ* методы) и внедрение соединений в полость заранее синтезированных углеродных нанотрубок из газовой или жидкой фазы (*ex situ* методы).⁴⁷ Различные способы заполнения углеродных нанотрубок неорганическими веществами представлены на рис. 1.

В настоящем обзоре основное внимание уделено нанокompозитам на основе одностенных нанотрубок, в которых

наиболее четко (по сравнению с многостенными нанотрубками) проявляется роль интеркалированных соединений.

II. Заполнение одностенных углеродных нанотрубок в процессе их роста (*in situ*)

Метод заполнения ОСНТ в процессе их каталитического роста (*in situ*) является самым простым из всех известных подходов. На сегодняшний день существуют два метода получения нанотрубок, в которых используется *in situ* стратегия внедрения неорганических соединений в каналы нанотрубок: это процесс каталитического разложения газобразных углеводородов (Catalytic Chemical Vapour Deposition, CCVD) и электродуговой синтез.¹⁴

Следует отметить, что подавляющее большинство исследований по заполнению нанотрубок с использованием *in situ* методов посвящено заполнению каналов в многостенных нанотрубках (МСНТ), тогда как о заполнении ОСНТ сообщалось лишь в единичных случаях.¹⁴ Обычно для заполнения каналов многостенных нанотрубок методом CCVD используют пиролиз источника углерода совместно с сублимацией или разложением металлосодержащих соединений (например, оксидов металлов, карбониллов или металлоценов).^{14, 48, 49} Чаще всего таким путем получают нанотрубки, заполненные переходными металлами (Fe, Co, Ni), используемыми в качестве катализаторов при синтезе ОСНТ,⁴⁹ однако известны примеры заполнения многостенных нанотрубок частицами Si и Ge.⁵⁰ Применение метода CCVD для получения нанокompозитов «1D-кристалл@ОСНТ» ограничено из-за необходимости соблюдения строгого температурного режима процесса: внедрение может происходить только при температурах, близких к температурам плавления внедряемых соединений, при этом температура сублимации (разложения) предшественников должна быть близка к температурам, при которых происходит рост ОСНТ. Все это ограничивает круг используемых источников углерода и внедряемых соединений.

Электродуговой синтез углеродных нанотрубок, заполненных различными соединениями, проводят с применением графитовых стержней, в отверстие которых вводят внедряемое вещество (обычно металл) и катализатор (рис. 2).⁵¹ Именно этот подход позволил впервые получить одностенные углеродные нанотрубки.^{1, 2} На сегодняшний день опубликовано множество работ по использованию электродугового синтеза для получения заполненных многостенных нанотрубок. Чаще всего при электродуговом синтезе выбранное вещество внедряется в НТ в виде карбида (Cr, Mn, Fe, Ni, Pd, Y, Gd, Dy, Yb, La, Ce), однако в определенных условиях или при использовании соединений, несклонных к образованию карбидов, возможно внедрение и простых веществ (Se, Ge, Sb, Cr, Mn, Co, Cu, Re, Au, Sm, Gd, Dy, Yb).^{52, 53} Присутствие следовых количеств серы в графитовых анодах играет ключевую роль при образовании заполненных нанотрубок (в ее отсутствие формируются главным образом пустые МСНТ).⁵⁴ Это связано с необходимостью смачивания поверхности канала нанотрубок для внедрения в полость НТ выбранного вещества, т.е. с присутствием жидкой фазы (в данном случае эвтектики металл–сера).[‡] К недостаткам метода относится невозможность управлять

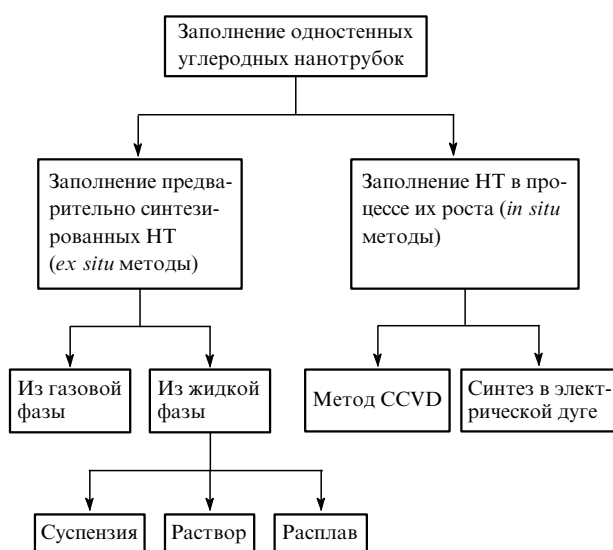


Рис. 1. Общая схема способов заполнения углеродных нанотрубок различными неорганическими соединениями.

‡ Большинство фазовых диаграмм металл–сера обладают эвтектикой, температура плавления которой заметно ниже, чем у чистого металла.

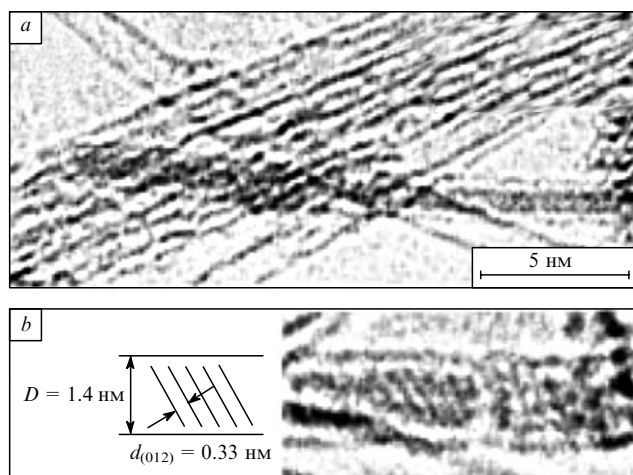


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), пучков ОСНТ, заполненных висмутом в ходе электродугового синтеза.⁵¹

Параметр решетки $d = 0.33$ нм соответствует межплоскостному расстоянию $d_{(012)}$ в объемном кристалле висмута.

процессом заполнения в связи с большим градиентом температур в прикатодной области, вследствие чего каналы нанотрубок обычно заполняются неравномерно.¹⁵ Кроме того, электродуговой метод не позволяет получать нанотрубки, заполненные переходными металлами, что связано с образованием твердых растворов металл–углерод и карбидов различного состава.¹⁴ Для их синтеза используют метод CCVD. Таким образом, методы CCVD и электродугового синтеза взаимно дополняют друг друга в плане выбора исходных соединений.^{14, 54, 55} К недостаткам *in situ* подходов можно отнести невозможность формирования в каналах нанотрубок нестабильных частиц и сложных химических соединений (оксидов, солей металлов) из-за относительно высоких температур и восстановительной атмосферы, поддерживаемых в процессе синтеза нанотрубок.

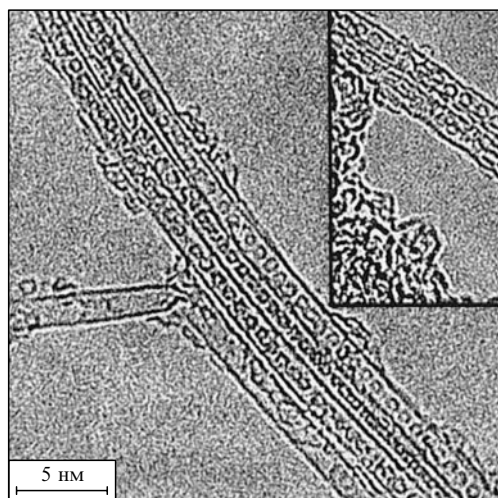


Рис. 3. ПЭМ-Микрофотографии синтезированных электродуговым методом пучков ОСНТ, заполненных фуллеренами C_{60} .⁴⁶

Выше уже отмечалось, что известно лишь небольшое число работ, посвященных заполнению одностенных нанотрубок в процессе их роста.^{14, 46, 51} Авторы этих работ использовали для формирования композитов «одномерный кристалл@ОСНТ» электродуговой метод.¹⁴ Так, в 1999 г. было осуществлено заполнение ОСНТ наночастицами висмута (см. рис. 2) с сечением одномерного кристалла 0.33 нм (это значение соответствует межплоскостному расстоянию $d_{(012)}$ в объемном кристалле висмута),⁵¹ а 2000 г. были получены одностенные нанотрубки, заполненные фуллеренами C_{60} (так называемые «наностручки») (рис. 3).⁴⁶ Следует отметить, что основным недостатком стратегии *in situ* при заполнении одностенных нанотрубок является низкая эффективность — выход заполненных ОСНТ составляет не более нескольких процентов. Указанные ограничения *in situ* методов способствовали разработке *ex situ* подходов к заполнению ОСНТ.

III. Заполнение предварительно синтезированных одностенных нанотрубок (*ex situ* методы)

Наиболее универсальным подходом к получению заполненных нанотрубок является заполнение предварительно синтезированных нанотрубок (*ex situ* метод). Этот метод позволяет заполнять одностенные нанотрубки практически любыми химическими соединениями из газовой или жидкой фазы (в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находится внедряемое соединение в момент контакта с углеродными нанотрубками).¹⁴ Данный подход осуществляется в несколько этапов, одним из которых является раскрытие концов ОСНТ.[§]

Заполнение НТ из жидкой фазы часто называют капиллярным методом. Он используется для введения в нанотрубки суспензий, растворов или расплавов низкоплавких соединений. Для проявления капиллярного эффекта необходимо, чтобы жидкость (суспензия, раствор или расплав) взаимодействовала с твердой поверхностью стенок нанотрубок, т.е. жидкая фаза должна хорошо смачивать поверхность канала ОСНТ. Важными параметрами *ex situ* методов являются растворимость, температуры плавления, кипения и разложения внедряемых соединений, а также диаметр ОСНТ. Кроме того, поскольку каналы нанотрубок, как правило, заполнены адсорбированными молекулами газов, требуется проведение экспериментов в вакууме.¹⁴

1. Открытие концов нанотрубок

Первой стадией *ex situ* методов заполнения углеродных нанотрубок обычно является процедура открытия их концов, которую можно осуществлять двумя основными способами.^{14, 56} Первый из них включает термическую обработку НТ в окисляющей газовой среде (сухой воздух или кислород), а второй — обработку жидкими окислителями (концентрированными кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , $HNO_3-H_2SO_4$), пероксидом водорода, перманганатом калия, тетраоксидом осмия или смесью $HF-BF_3$).^{43, 48, 56-59} Концентрированные

§ В большинстве случаев концы ОСНТ закрыты полусферическими шапочками (фуллереновой полусферой), содержащими наряду с шестичленными углеродными циклами пятичленные циклы, в которых конфигурация атомов углерода менее устойчива.

кислоты применяют также для удаления каталитических частиц и различных загрязнений (аморфного углерода, полиароматических соединений и частиц графита).

Известно, что гексагональная решетка графита крайне устойчива к химическим воздействиям. Окислению подвергаются только атомы углерода пятичленных циклов фуллереновых полусфер, а атомы углерода шестичленных циклов стенок нанотрубок не затрагиваются. Таким образом, на первом этапе окислители вызывают разрушение концов нанотрубок, а затем окисляют НТ с открытых концов. Последний процесс сопровождается укорочением нанотрубок.

В действительности окислению подвергаются не только концы, но и стенки углеродных нанотрубок. Так, в работе³⁵ после обработки одностенных нанотрубок кислотой наблюдалось образование боковых дефектов (один дефект на каждые 5 нм длины нанотрубки). В отличие от многостенных нанотрубок, у ОСНТ частичное окисление приводит к образованию «сквозных» дефектов, позволяющих веществу проникать внутрь трубки не только через концы, но и через боковую поверхность.

Сравнение различных методов открытия ОСНТ показало, что при термическом окислении открытие нанотрубок происходит более эффективно, чем при обработке кислотами.²⁶ Учитывая, что продукты восстановления кислот способны взаимодействовать с атомами углерода ОСНТ, для открытия нанотрубок предпочтительнее использовать окисление газами во избежание загрязнения материала.^{14, 56} Оптимальными условиями окисления можно считать окисление на воздухе при температурах 300–500°C в течение ~30 мин. В этом случае происходит практически полное открытие нанотрубок. Данный процесс сопровождается ~40%-ной потерей массы образца.³⁵ Ряд исследователей считает, что для окисления НТ необходима строго фиксированная температура — 420°C. Смит с соавт.⁶⁰ для открытия НТ перед их заполнением фуллеренами использовал нагревание в вакууме при 225°C в течение 63 ч. Однако при введении в нанотрубки других соединений эффективность этого метода открытия ОСНТ оказалась очень низкой. Окисление одностенных нанотрубок смесью концентрированных

H_2SO_4 и HNO_3 (соотношение 3:1) с последующей термической обработкой при 400°C в течение 10 ч при $5 \cdot 10^{-6}$ Торр приводит к эффективному и равномерному открытию обоих концов нанотрубок (рис. 4,а). При дополнительном отжиге полученных НТ в вакууме при 800°C в течение 1 ч происходит замыкание концов НТ фуллереновыми полусферами (рис. 4,б).⁶¹

2. Заполнение одностенных нанотрубок из газовой фазы

Известно много примеров заполнения многостенных нанотрубок из газовой фазы, в то время как данные по заполнению ОСНТ встречаются сравнительно редко.^{14, 62} Заполнение углеродных нанотрубок из газовой фазы осуществляют, как правило, в вакууме при высоких температурах.¹⁴ Запаянную ампулу нагревают до температуры испарения (или сублимации) вводимого материала или немного выше.^{14, 62} Для снижения эффективности обратного процесса (деинтеркаляции материала) синтез нанокомпозитов «1D-кристалл@ОСНТ» следует проводить при самых низких (из возможных) температурах. В процессе отжига НТ происходит втягивание (капиллярная конденсация) паров внедряемого соединения в каналы нанотрубок, а при последующем охлаждении системы — его кристаллизация.

Описанный двухступенчатый метод наиболее часто используется для заполнения углеродных нанотрубок фуллеренами (например, C_{70} с температурой сублимации ~1520 К, рис. 5), имеющими высокое сродство к поверхности нанотрубок и высокие давления паров (порядка $3 \cdot 10^{-4}$ Торр при 500°C).^{60, 63} Согласно литературным данным, внедрение фуллеренов происходит через концы и дефекты в стенках

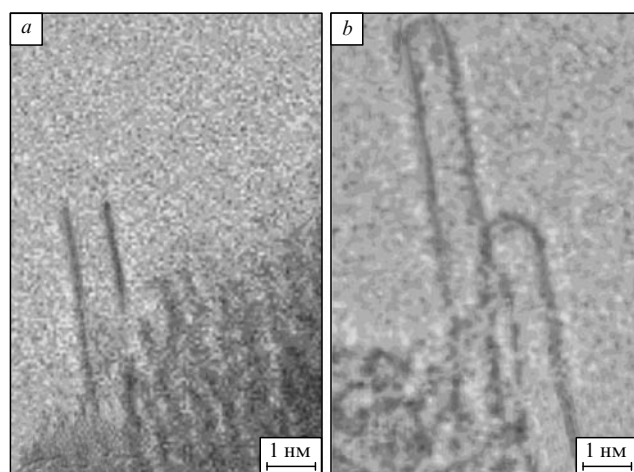


Рис. 4. Одностенные нанотрубки с открытыми концами после отжига при 400°C в течение 10 ч в вакууме (а) и те же трубки с закрытыми концами после дополнительной температурной обработки при 800°C в течение 1 ч (б).⁶¹

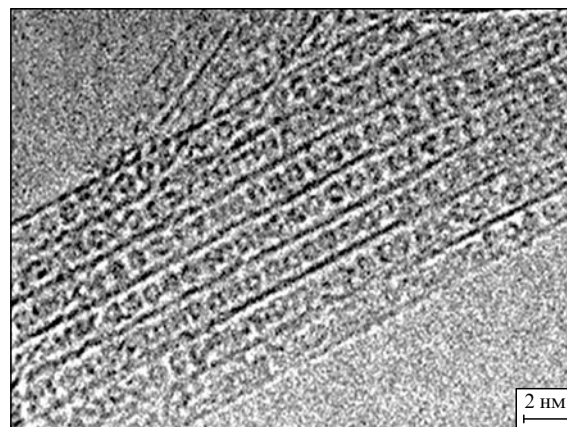


Рис. 5. ПЭМ-Микрофотография пучков ОСНТ, заполненных фуллеренами C_{70} из газовой фазы при 500°C (24 ч).⁶⁰

ОСНТ. Процесс внедрения сильно зависит от температуры и времени обработки НТ и в меньшей степени — от парциального давления паров вводимого соединения.⁶⁰ Данный процесс является продолжительным (~2 сут). С его помощью удается осуществить равномерное и полное (практически 100%-ное) заполнение каналов ОСНТ.

Метод заполнения ОСНТ из газовой фазы с успехом применяется для внедрения не только фуллеренов, но и эндофуллеренов ($\text{M}_x@\text{C}_n$) или допированных фуллеренов.^{14, 64, 65} Эндофуллерены, как правило, предварительно синтезируют электродуговым методом с добавлением металлических примесей в графитовый анод (например, Gd

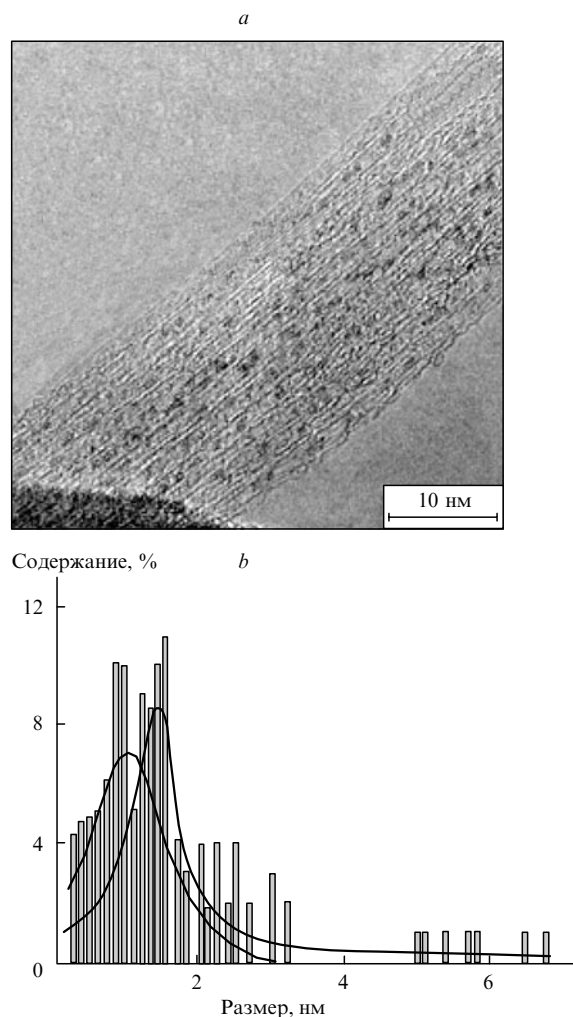


Рис. 6. ПЭМ-Микрофотография пучков ОСНТ, заполненных отдельными кластерами Re_xO_y при 250°C (a), и распределение кластеров по размерам (b).⁶⁸

для получения $\text{Gd}@\text{C}_{82}$.⁶⁵ После этого смесь открытых[¶] ОСНТ и эндофуллеренов отжигают в вакуумированной при 200°C ампуле в течение нескольких дней при температурах 400–500°C.⁶⁵ С помощью этого метода были получены ОСНТ, заполненные различными фуллеренами (C_{60} , C_{70} , C_{80} , C_{84} , C_{78} , C_{90}), допированными фуллеренами (Cs , K , FeCl_3) и эндофуллеренами ($\text{N}@\text{C}_{60}$, $\text{La}_2@\text{C}_{80}$, $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, $\text{Er}_x\text{Sc}_{3-x}\text{N}@\text{C}_{80}$, $\text{Dy}_3\text{N}@\text{C}_{80}$, $\text{Gd}@\text{C}_{82}$, $\text{La}@\text{C}_{82}$, $\text{La}_2@\text{C}_{82}$, $\text{Dy}@\text{C}_{82}$, $\text{Sm}@\text{C}_{82}$, $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ и $\text{Gd}_2@\text{C}_{92}$).^{14, 66, 67}

Механизм заполнения нанотрубок соединениями, не обладающими высоким сродством к графиту, например Se , ZrCl_4 или Re_xO_y , несколько отличается от описанного выше. В этом случае внедрение происходит по механизму капиллярной конденсации материала в порах малого диаметра (рис. 6, 7),^{26, 62, 68} поэтому необходимо, чтобы вводимое соединение обладало высоким парциальным давлением при температуре синтеза, тогда в процессе охлаждения системы пары соединения будут конденсироваться в порах (каналах) нанотрубок.

[¶] Для открытия концов ОСНТ последние окисляют при 450°C в течение 30 мин в токе сухого воздуха.

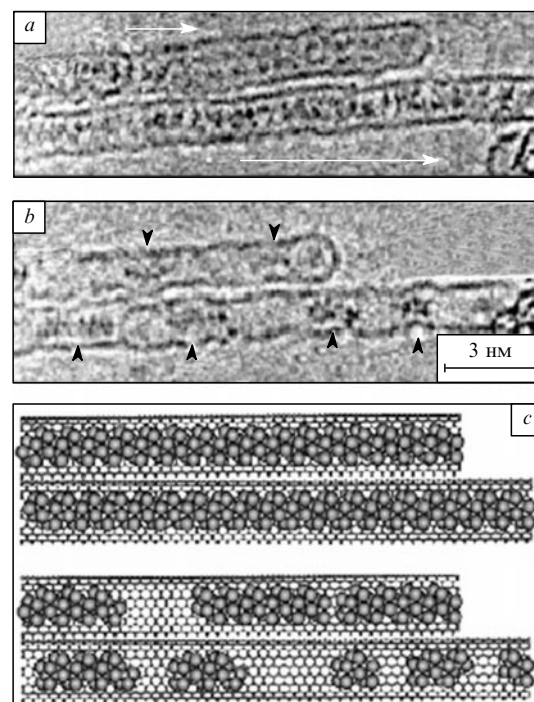


Рис. 7. ПЭМ-Микрофотографии единичных ОСНТ, заполненных цепочками ZrCl_4 (a) и отдельными наночастицами ZrCl_x (b) длиной ~ 1 нм после 4 мин выдержки под пучком электронов.²⁶ c — идеализированное представление ОСНТ, изображенных на микрофотографиях 7,a,b.

Продолжительность такого процесса невысока. Эффективность заполнения ОСНТ материалами, обладающими высокими давлениями паров (например, Se), гораздо выше, чем фуллеренами.

На рис. 6 представлены полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображения пучков одностенных нанотрубок, содержащих малые кластеры Re_xO_y . Видно, что частицы Re_xO_y заполняют каналы ОСНТ неравномерно и имеют длину не более 2–3 нм. В работе²⁶ описана методика заполнения одностенных нанотрубок протяженными наночастицами ZrCl_4 , образующимися при сублимации ZnCl_4 при 350°C (рис. 7,a). Авторы показали, что под воздействием пучка электронов просвечивающего электронного микроскопа образовавшиеся протяженные наночастицы ZrCl_4 постепенно распадаются на отдельные кластеры длиной до 3 нм, которые после выдерживания в течение 4 мин дробятся на мелкие наночастицы ZrCl_x длиной ~ 1 нм (рис. 7,b,c).

Основным недостатком описанного метода является ограниченность выбора внедряемого соединения. Во-первых, температура испарения (или сублимации) внедряемого соединения не должна превышать 1000°C, чтобы избежать его взаимодействия с углеродом и замыкания концов нанотрубок,¹⁴ а во-вторых, внедряемое соединение (как правило, это легколетучие оксиды или соли) должно сублимироваться без разложения. Другим серьезным недостатком этого метода является образование отдельных кластерных частиц, в то время как для практического использования композитов требуется непрерывное заполнение внутренних каналов нанотрубок.

3. Заполнение одностенных нанотрубок из жидкой фазы

Заполнение ОСНТ из жидкой фазы проводят с использованием так называемого капиллярного метода, включающего в себя пропитку открытых нанотрубок растворами или расплавами выбранных соединений.^{35, 45} Применение расплавов наиболее предпочтительно, поскольку позволяет избежать загрязнения композитов растворителем, а также исключить стадию фильтрации, приводящую к уплотнению образующегося нанокompозита. Для удаления избытка внедряемого соединения, оставшегося на внешней поверхности ОСНТ, используют отмывку образца или нагревание в динамическом вакууме.

Процесс заполнения ОСНТ из жидкой фазы является многоступенчатым (2–4 стадии). Полученные этим путем композиты часто подвергаются дальнейшему модифицированию (отжигу при высоких температурах, фотолизу, воздействию электронным пучком, химическому или термическому восстановлению (либо окислению)) с целью формирования в каналах ОСНТ наночастиц металлов или их оксидов.^{35, 69, 70}

Процесс заполнения ОСНТ из жидкой фазы представляет не только практический, но и теоретический интерес, поскольку позволяет получить экспериментально обоснованный ответ на вопрос, при каких минимальных размерах капиллярные явления сохраняют свои особенности. Так, теоретически было предсказано, а впоследствии экспериментально доказано, что капиллярные явления сохраняют свою природу не только в микро-, но и в нанометровом диапазоне.^{71, 72} Эффективность заполнения ОСНТ из жидкой фазы зависит от величины поверхностного натяжения (γ) заполняющей каналы ОСНТ жидкости, которое определяет величину капиллярного давления, связанного с кривизной поверхности уравнением Юнга–Лапласа

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r},$$

где r — радиус кривизны, θ — угол смачивания, ΔP — разница давлений на границе раздела жидкость–пар. В экспериментальной работе⁷¹ было показано, что для заполнения многостенных нанотрубок диаметром 2–20 нм поверхностное натяжение жидкостей не должно превышать 100–200 мН·м^{–1}, что свидетельствует о заполнении каналов нанотрубок жидкостями под действием капиллярных сил. Позднее авторы работы⁷³ определили величину поверхностного натяжения жидкостей, необходимую для смачивания ими поверхности одностенных углеродных нанотрубок, которая составила 130–170 мН·м^{–1}. Различие между полученными значениями поверхностного натяжения, по-видимому, объясняется меньшим диаметром ОСНТ (1.4–2.4 нм) по сравнению с диаметром МСНТ и, следовательно, большей кривизной поверхности одностенных трубок.

При использовании *ex situ* метода заполнения ОСНТ из жидкой фазы большое значение имеют вязкость жидкого материала, влияющая на кинетику заполнения нанотрубок; давление паров внедряемой жидкости, позволяющее оценить возможность их внедрения в каналы ОСНТ вместе с жидкостью и, наконец, диаметр ОСНТ. Последний определяет не только радиус кривизны нанотрубки, а следовательно, величину поверхностного натяжения вводимого материала, но и предельный размер внедряемых объектов. Недавние исследования показали, что для успешного заполнения нанотрубок жидкими фазами существуют ограничения на размеры

ОСНТ (минимальный диаметр).⁷⁴ Так, для введения расплава V₂O₅, поверхностное натяжение которого составляет 80 мН·м^{–1}, диаметр ОСНТ должен составлять не менее 0.7 нм, а для введения расплава AgNO₃ — 4 нм.^{74, 75}

В заключение отметим, что для втягивания жидкости в каналы одностенных нанотрубок необходимо выполнение ряда требований.³⁵ Во-первых, углеродные нанотрубки должны быть открыты как минимум с одного из концов. Во-вторых, жидкая фаза должна эффективно смачивать поверхность ОСНТ, для чего ее поверхностное натяжение не должно превышать 130–170 мН·м^{–1}. Последнее требование исключает возможность заполнения ОСНТ расплавами, характеризующимися большим поверхностным натяжением,[†] но позволяет использовать большинство органических и неорганических растворителей, включая воду ($\gamma = 72$ мН·м^{–1} при 25°C) и бензол ($\gamma = 28.9$ мН·м^{–1}). В-третьих, температура плавления (разложения) внедряемых веществ не должна превышать 1100°C, чтобы предотвратить замыкание фуллереновой полусферы и разрушение ОСНТ в процессе синтеза композитов.

Температуру заполнения ОСНТ подбирают в зависимости от химического состава внедряемых соединений, их окисляющей способности, качества используемых ОСНТ и др. При отсутствии эффективного взаимодействия между внедряемым веществом и нанотрубкой максимальная температура синтеза ограничивается температурой, при которой происходит замыкание фуллереновой полусферы. В зависимости от качества трубок значение $T_{\max}$ колеблется от 800 до 1200°C. Следует учитывать, что обработка ОСНТ при температурах выше 800–900°C в окисляющей среде приводит к появлению множества дефектов в углеродных нанотрубках и их дальнейшему разрушению.

а. Внедрение из суспензий или растворов

Заполнение нанотрубок наночастицами, находящимися во взвешенном состоянии в жидкости (в растворителе), предполагает пропитку открытых ОСНТ заранее приготовленной суспензией.¹⁴ Эксперименты обычно проводят при комнатной температуре. В этом случае растворитель испаряется как в ходе пропитки нанотрубок, так и после нее. Этот метод достаточно эффективен и прост, но имеет некоторые ограничения, связанные с размерами и морфологией исходных наночастиц: диаметр внедряемых наночастиц не должен превышать внутреннего диаметра нанотрубки, частицы должны обладать сферической формой, а их распределение по размерам должно быть достаточно узким для максимально равномерного заполнения каналов. В настоящее время метод заполнения нанотрубок наночастицами из суспензий[‡] используют только для заполнения многостенных трубок, поскольку частицы диаметром более 1 нм считаются непригодными для заполнения ОСНТ.⁷⁶ Для заполнения применяют в основном ферромагнитные наночастицы. Получение суспензий с наночастицами диаметром ≤ 1 нм — достаточно сложный процесс. Исключением является един-

[†] Для внедрения веществ с высокими величинами γ (например, металлов) необходимо использовать высокие давления (несколько кбар) в ходе синтеза.⁵⁹

[‡] Следует отметить, что коммерчески доступные суспензии (например, феррожидкости японской фирмы Fegrotec) содержат наночастицы со средним размером 10–100 нм.

ственный описанный в литературе случай заполнения одностенных наноружков частицами Gd диаметром 1 нм.⁷⁷

Метод заполнения нанотрубок из растворов был разработан в 1994 г. Впервые он был применен для синтеза наночастиц NiO и UO_{2+x} в каналах многостенных нанотрубок, а позднее — для заполнения МСНТ частицами Ag, Au, Pt, Pd и др.^{37, 58, 59} Прошло несколько лет, прежде чем группа исследователей из Оксфордского университета во главе со Слоаном⁷⁸ применила данный подход для заполнения одностенных нанотрубок наночастицами Ru. С этой целью открытые в концентрированной соляной кислоте ОСНТ пропитывали насыщенным раствором RuCl_3 в соляной кислоте при 35°C (5 ч), затем высушивали при 60°C в течение 12 ч и восстанавливали в токе H_2 при 45°C (3 ч). Микрофотографии, полученные с помощью ПЭМВР, и данные рентгеноспектрального микроанализа композитов подтвердили образование в каналах ОСНТ наночастиц рутения и частично окисленных кластеров Ru_xO_y длиной ~5 нм. Наночастицы рутения были ориентированы вдоль оси ОСНТ плоскостью (101).

В настоящее время для заполнения ОСНТ из жидкой фазы *ex situ* методом чаще всего используют водные растворы хлоридов или нитратов металлов (например, RuCl_3 или AgNO_3).^{35, 37, 45} В качестве растворителя используют также азотную кислоту,⁵¹ обладающую низким поверхностным натяжением ($43 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$). Применение азотной кислоты позволяет избежать стадии предварительного открытия нанотрубок.^{35, 79} В ряде работ в качестве растворителя использовали HCl (например, для введения CrO_3 и Ru)^{78, 80} и CHCl_3 (для введения MoCl_5 и FeCl_3).^{14, 45} На втором этапе заполненные солями металлов ОСНТ, как правило, подвергают термической обработке или гидрированию в токе водорода при температурах 150–450°C в течение нескольких часов, в ходе которых в каналах ОСНТ формируются наночастицы металлов или их оксидов.

За последнее десятилетие описанный подход был успешно реализован для заполнения ОСНТ наночастицами Bi, Ag, Au, Pt, Pd, Ru и Ru_xO_y , Fe со средней длиной от 2 до 100 нм.^{13, 14, 45, 51} На рис. 8 представлены микрофотографии одностенных нанотрубок, заполненных наночастицами Bi, Pt и Au, которые образуются при пропитке ОСНТ растворами $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ соответственно и их дальнейшем восстановлении при температурах 350–450°C.^{45, 51} Согласно данным ПЭМВР, межплоскостное расстояние в полученных нанокристаллах Bi равно 0.33 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию $d_{(012)}$ в объемном кристалле висмута (рис. 8,а), а в наночастицах Au $d = 0.23 \text{ нм}$, что хорошо согласуется с межплоскостным расстоянием $d_{(111)}$ в объемном кристалле золота (рис. 8,с). Такое совпадение свидетельствует об отсутствии значимых деформаций нанокристаллов в канале ОСНТ (см. раздел IV).^{45, 51}

Оригинальный способ заполнения ОСНТ оксидом хрома CrO_x описан в работе Миттала и соавт.⁸⁰ Неочищенные нанотрубки, полученные электродуговым методом, обрабатывали смесью HCl и CrO_3 (молярное соотношение 1 : 2) на открытом воздухе в течение длительного времени (от 3 ч до 1 мес.). Исследование полученных образцов после промывки и высушивания с помощью ПЭМ и рентгеноспектрального микроанализа показало присутствие в пучках нанотрубок не только элементов C, Cr и O, но и некоторого количества Cl. В связи с этим авторы предложили следующий механизм заполнения нанотрубок. По мнению авторов, сначала образуется сильный окислитель CrO_2Cl_2 , который окисляет

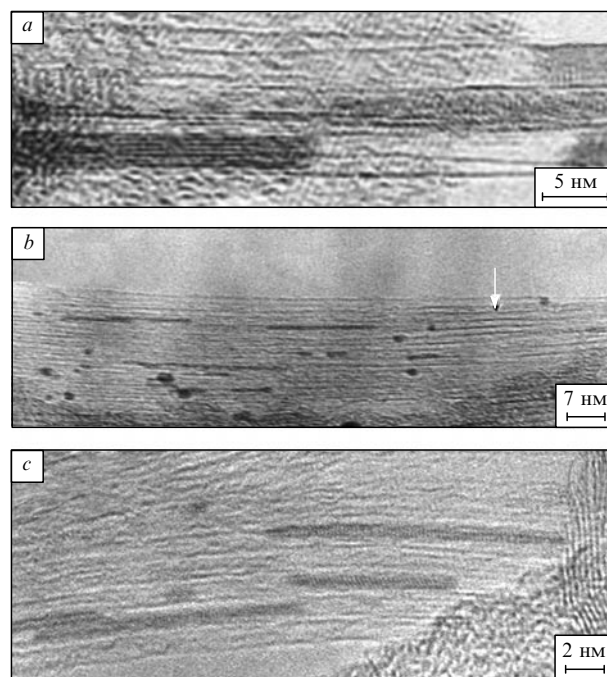
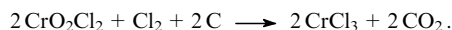
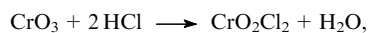


Рис. 8. ПЭМ-Микрофотографии пучков ОСНТ, заполненных монокристаллическими частицами Bi из жидкой фазы с межплоскостным расстоянием $d_{(012)} = 0.33 \text{ нм}$ и длиной от 30 до 100 нм (а),⁵¹ поликристаллическими частицами Pt длиной 3–20 нм (б) и монокристаллическими частицами Au с $d_{(111)} = 0.23 \text{ нм}$ и длиной от 2 до 70 нм (с).⁴⁵

нанотрубки и открывает их концы, что позволяет оксиду хрома CrO_3 (вместе с CrO_2Cl_2) входить в каналы ОСНТ.



(Появление Cl_2 связано с фотолитическим разложением CrO_2Cl_2 .)

По данным ПЭМВР, ~25% каналов заполняется наночастицами длиной от 4 до 20 нм, не обладающими четко выраженной кристаллической структурой (рис. 9,а,б). Однако ПЭМ-изображение поперечного сечения заполненной нанотрубки, представленное на рис. 9,с, позволило авторам предположить формирование трех линейных цепочек из тетраэдров CrO_4 с симметрией 3-го порядка, связанных вандер-ваальсовыми силами и расположенными параллельно каналам ОСНТ.

В дальнейшем метод внедрения неорганических соединений в каналы НТ из растворов был применен для получения наночастиц более сложного состава. С этой целью МСНТ пропитывали раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ или AuCl_3 , после чего полученные композиты обрабатывали раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ или H_2S соответственно. В ходе такой обработки в каналах МСНТ сформировались наночастицы FeBiO_3 , CdS или Au_xS_y — продукты химических реакций, протекающих в каналах МСНТ. Полученные таким путем поликристаллические наночастицы имели толщину от 3 до 6 нм (в соответствии с внутренним диаметром МСНТ) и длину от 3 до 30 нм. Примеры заполнения каналов одностенных нанотрубок соединениями сложного состава не известны.

Другими модификациями метода внедрения в каналы НТ веществ из растворов являются сольвотермальный синтез и

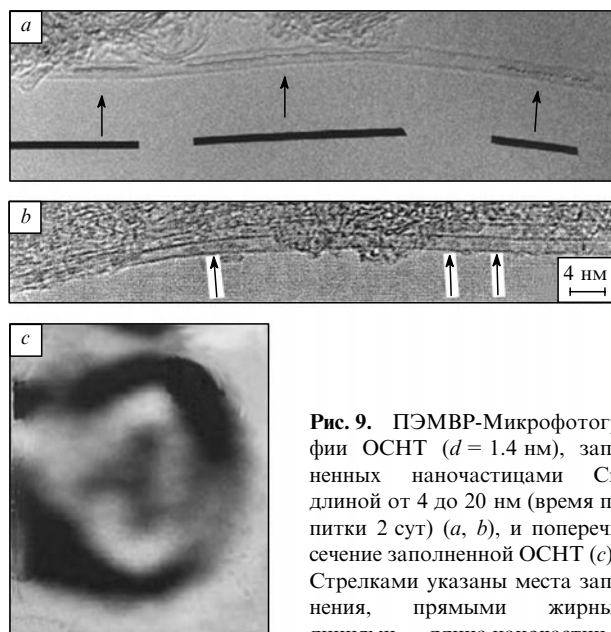


Рис. 9. ПЭМВР-Микрофотографии ОСНТ ($d = 1.4$ нм), заполненных наночастицами CrO_x длиной от 4 до 20 нм (время пропитки 2 сут) (a, b), и поперечное сечение заполненной ОСНТ (c).⁸⁰ Стрелками указаны места заполнения, прямыми жирными линиями — длина наночастиц.

заполнение нанотрубок из сверхкритических сред. Оба эти метода были с успехом применены для формирования наночастиц металлов (Pd, Ni, Cu, Rh, Ru, Pt, Au), сплавов (PtRu, PdRh, RuSn, CoSb₃), оксидов металлов (Eu_2O_3 , Al_2O_3 , Co_3O_4 , CoO, Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 , RuO_2), а также некоторых полимеров во внутренних каналах или на внешней поверхности многостенных нанотрубок,^{81–86} однако попытки внедрения неорганических соединений во внутренние каналы ОСНТ с помощью этих методов обычно оканчивались неудачей.⁸⁴ Единственным примером заполнения одностенных нанотрубок из сверхкритических сред является внедрение фуллеренов и эндофуллерена $\text{Er}_3\text{N}@\text{C}_{80}$ во внутренние каналы ОСНТ из сверхкритического CO_2 или C_2H_4 при давлениях ~ 150 бар.⁸⁷

Из рассмотренных выше примеров видно, что метод внедрения в каналы ОСНТ неорганических соединений из суспензий или растворов открывает широкие возможности для заполнения ОСНТ самыми различными веществами (металлами, оксидами, хлоридами, фуллеренами и эндофуллеренами), однако этот метод обладает множеством недостатков.³⁵ Во-первых, в процессе синтеза возможно загрязнение каналов ОСНТ растворителем или продуктами его взаимодействия со стенками нанотрубки либо внедряемым веществом. Во-вторых, при внедрении из растворов имеет место неоднородное распределение вещества в канале НТ, а кроме того, неполное (не 100%-ное) заполнение каналов ОСНТ, что связано с интеркаляцией в каналы ОСНТ молекул растворителя. Действительно, удаление растворителя или образование газообразных продуктов в ходе термической обработки приводит к формированию отдельных кластерных частиц длиной от 2 до 100 нм, при этом максимальная степень заполнения обычно составляет 25–30% (степень заполнения каналов оказывается тем ниже, чем ниже концентрация внедряемого вещества в растворе).³⁵ Отметим также, что наночастицы, полученные этим методом, являются чаще всего поликристаллическими, в то время как наибольший практический интерес представляет образование в каналах ОСНТ монокристаллических наночастиц.

6. Внедрение из расплавов

Проблему непрерывного и однородного заполнения каналов ОСНТ удалось решить с помощью *ex situ* метода заполнения нанотрубок из расплава. Этот метод позволяет в 2–3 раза увеличить степень заполнения НТ по сравнению с методами заполнения из суспензий и растворов.^{14, 34, 36} В основе метода лежит капиллярное внедрение расплавов в каналы одностенных нанотрубок. Процесс заполнения обычно проводят в вакууме при температурах, на 10–100°C превышающих точку плавления вводимого материала, после чего заполненные НТ медленно охлаждают для кристаллизации внедренных наночастиц.³⁵ В качестве исходных соединений используют, как правило, галогениды и оксиды металлов, а также легкоплавкие вещества, поскольку они удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к внедряемым материалам, а именно, обладают сравнительно низким поверхностным натяжением (до $170 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$) и температурами плавления ниже 1100°C (табл. 1).^{14, 26}

Впервые *ex situ* метод внедрения расплавов в каналы НТ был применен Аджаяном и Иидзимой (1993 г.)⁴³ для заполнения многостенных углеродных нанотрубок частицами PbO. Им удалось достичь 90%-ной степени заполнения каналов, что приблизительно в 2 раза выше степеней заполнения, полученных другими способами.⁴³ Позже Аджаян показал, что этот подход можно с успехом использовать для заполнения ОСНТ без стадии предварительного открытия концов нанотрубок.⁸⁹ В 1999 г. Слоан и сотр.⁶⁹ применили капиллярный метод для заполнения одностенных нанотрубок эвтектическими смесями $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$ и AgCl_xBr_y . Они использовали смеси $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$ и AgCl_xBr_y трех различных составов: $x:y = 73.2:26.8$, $50:50$ и $39.33:60.67$ для $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$ и $x:y = 100:0$, $20:80$ и $0:100$ для AgCl_xBr_y . Смеси галогенидов помещали в ампулу вместе с ОСНТ, расплавляли ампулу в вакууме и затем выдерживали в течение 30 мин при температурах на 100°C выше точки ликвидуса или плавления соединений. Полученные образцы охлаждали со скоростью $3\text{--}5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и исследовали методом ПЭМ высокого разрешения (рис. 10). ПЭМ-Микрофотографии монокристаллических наночастиц $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$ в каналах ОСНТ (рис. 10,a). Получение качественных микрофотографий образцов $\text{AgCl}_x\text{Br}_y@\text{ОСНТ}$ осложнялось чувствительностью галогенидов серебра не только к свету, но и к воздействию электронного пучка (рис. 10,b). Авторы отмечают увеличение степени заполнения каналов нанотрубок от 20 до 50% в ряду $\text{AgCl} < \text{AgBr} \leq \text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$.

В одностенных нанотрубках больших диаметров (2–4 нм) наблюдалось самопроизвольное фотолитическое разложение AgCl с образованием наночастиц металлического серебра с сечением 2.04 нм (рис. 10,c), соответствующим межплоскостному расстоянию $d_{(020)}$ в массивном серебре. В то же время полученная авторами величина 2.04 нм достаточно хорошо согласуется с межплоскостным расстоянием $d_{(220)} = 1.962$ нм в объемном кристалле AgCl (для сравнения, наночастицы AgCl характеризуются $d_{(200)} = 2.774$ нм). В нанотрубках меньших диаметров AgCl не распадался; в этом случае в каналах ОСНТ формировались кристаллические частицы состава AgCl_xBr_y , что подтверждалось данными рентгеноспектрального микроанализа. Авторы указывают также на возможность заполнения ОСНТ *ex situ* методом из расплава без предварительной стадии открытия их концов, что может быть объяснено селективным взаимо-

Таблица 1. Величины поверхностного натяжения и температуры плавления внедряемого материала, температура синтеза нанокмпо- зитов «1D-кристалл@ОСНТ» (внедрение из расплава), а также степень заполнения нанотрубок.^{14, 25, 26, 88}

Материал	γ , мН·м ⁻¹	$T_{пл}$, °С	$T_{заполн}$, °С	Степень за- полнения, %	Материал	γ , мН·м ⁻¹	$T_{пл}$, °С	$T_{заполн}$, °С	Степень за- полнения, %
AgCl	113–173	560	560–660	40–50	KCl	93	771	870	—
AgBr	151	432	532–590	40–50	(KCl) _x (UCl ₄) _y	44–65	335, 562	435, 662	< 10
AgBr _{0.2} Cl _{0.8}	173	410	510	40–50	KI	70	681	781	60–80
AgI	171	455	555	80–90	LaCl ₃	109	860	910	20–40
Al	860	660	—	—	LiI	94	449	549	20–30
BaI ₂	130	740	840	< 10	NaI	81	661	761	10–20
Bi ₂ O ₃	200	825	—	—	NdCl ₃	102	784	834	20–40
CaI ₂	83	784	884	< 10	Pb	470	327	—	—
Cs	67	29	—	—	PbO	132	886	—	80–90
CsI	69	627	727	30–40	Re ₂ O ₃	32	220	250	50–60
CuCl	—	430	530	30–50	Rb	77	39	—	—
CuBr	—	492	590	60–80	RbI	70	647	747	60–70
CuI	—	606	705	> 90	S	61	115	165	20–30
EuCl ₃	—	850	860	20–40	Se	97	221	320	20–40
FeCl ₂	—	674	774	—	Te	190	450	520	20–40
FeBr ₂	—	684	784	—	TbCl ₃	—	588	638	20–40
FeI ₂	—	587	687	50–60	SmCl ₃	—	686	706	20–40
Ga	710	30	—	—	UCl ₄	27	590	690	< 10
GdCl ₃	92	609	659	20–40	V ₂ O ₅	80	690	—	—
Hg	490	–38	—	—	YbCl ₃	—	854	904	20–40

действием атомов углерода фуллереновых полусфер с расплавами.

С использованием *ex situ* метода введения неорганических веществ из расплава были синтезированы ОСНТ, заполненные наночастицами различных галогенидов металлов (M^I (M^I = Li, Na, K, Cs, Rb, Ag), M^{II}I₂ (M^{II} = Ca, Cd, Co, Sr, Ba, Fe, Pb, Hg), M^{III}I₃ (M^{III} = La, Ce, Pr, Nd, Gd), (Te/Sn)I₄, Al₂I₆, AgCl_xBr_yI_z, M^ICl (M^I = Na, Cs, Ti), M^{II}Cl₂ (M^{II} = Cd, Fe, Co, Pd), M^{III}Cl₃ (M^{III} = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb), M^{IV}Cl₄ (M^{IV} = Hf, Th, Zr, Pt), Al₂Cl₆, (Th/V)Cl₆), простыми веще-

ствами (S, Se, Te, I₂, Cs, Re, Bi, Pt, Au, Ru, Fe, Ag), фуллере- нами (C₆₀, C₇₀, C₈₀), эндофуллеренами (Gd@C₈₂), смесью (KCl)_x(UCl₄)_y, оксидами (Re_xO_y, V₂O₅, Sb₂O₃, CrO₃, PbO, UO₂), гидроксидами (KOH, CsOH) и халькогенидами (SnSe, HgTe и CdBr_{2-x}Te_x).^{14, 25, 34, 36, 45, 69, 71, 88, 90–97} Микрофото- графии некоторых заполненных неорганическими соедине- ниями ОСНТ, полученные методом ПЭМВР, приведены в Приложении (см. электронную версию обзора на сайте жур- нала <http://www.uspkhim.ru>).

В табл. 1 приведены величины поверхностного натяже- ния и температуры плавления некоторых внедряемых во внутренние каналы ОСНТ веществ, а также температура и степень заполнения каналов.^{14, 25, 26, 88} Условия заполнения нанотрубок в разных работах различались: так, скорость нагрева варьировалась от 3 до 10 град·мин⁻¹, время выдержки образца при максимальной температуре синтеза изменялось в пределах от 20 мин до 6 ч, а скорость охлажде- ния не превышала 1–5 град·мин⁻¹. В некоторых случаях для достижения высокой степени заполнения нанотрубки выдер- живали в контакте с внедряемыми веществами при темпера- туре синтеза в течение 20 ч, а для увеличения кристаллич- ности наночастиц охлаждение проводили со скоростью 0.1 град·мин⁻¹ (см.^{45, 97}). Согласно данным, полученным с использованием ПЭМ, степень заполнения каналов ОСНТ неорганическими веществами составляла от 50 до 90% (см. табл. 1).

В большинстве случаев внедренные наночастицы пред- ставляли собой одномерные нанокристаллы (1D-кристаллы). На основе ПЭМ-изображений (рис. 11,а) были созданы модели одномерных нанокристаллов (рис. 11,д,е), а также получены расчетные ПЭМ-изображения (рис. 11,б,с), кото- рые хорошо совпадали с экспериментальными. Нанокрис- таллы существенно отличались от объемных кристаллов как своей симметрией, так и длинами связей и величинами углов. Искажения геометрических параметров обусловлены про- странственным ограничением формируемого одномерного

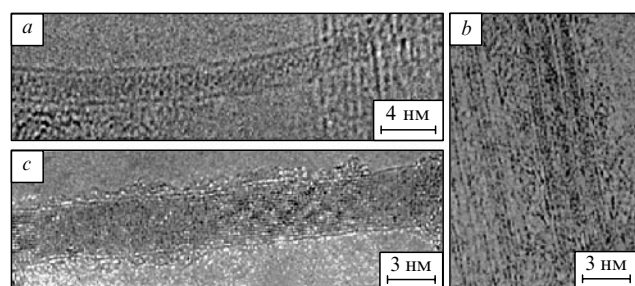


Рис. 10. ПЭМВР-Микрофотографии ОСНТ, заполненных эвтек- тической смесью (KCl)_x(UCl₄)_y ($x:y = 73.2:26.8$) (а), частицами AgBr (б) и наночастицами Ag, образованными в ходе фотолити- ческого разложения AgCl (с).⁶⁹

Нанокмпозит (KCl)_x(UCl₄)_y@ОСНТ получали путем заполне- ния ОСНТ расплавом KCl и UCl₄ при 662°С в течение 30 мин с последующим охлаждением в течение 3 ч. Нанокмпозит AgBr@ОСНТ получен путем заполнения ОСНТ расплавом AgBr при 527°С в течение 30 мин с последующим охлаждением в течение 3 ч. Нанокмпозит Ag@ОСНТ получен путем заполне- ния ОСНТ расплавом AgCl при 560°С в течение 30 мин с после- дующим охлаждением в течение 3 ч и фотолитическим разложением соли AgCl.

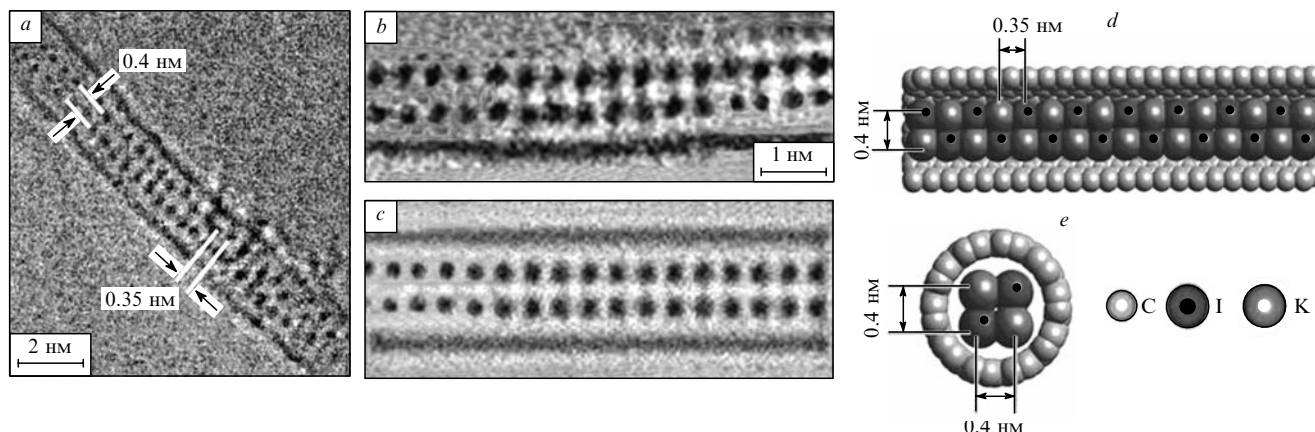


Рис. 11. Микрофотография кристалла KI (2×2 атома) в канале ОСНТ (диаметр 1.4 нм), полученная методом ПЭМВР (a), расчетные ПЭМ-изображения наноконкомпозита KI@ОСНТ (b, c) и его структурная модель (d — продольное сечение, e — поперечное сечение).⁹⁸ Наноконкомпозит KI@ОСНТ получен путем капиллярного заполнения каналов нанотрубок диаметром 1.4 нм, синтезированных электродуговым методом, расплавом соли KI при 651°C в течение 30 мин с последующим охлаждением в течение 3 ч.

нанокристалла стенками нанотрубок и подстройкой структуры наночастиц к внутреннему диаметру канала ОСНТ. Например, в нанокристалле KI (2×2 атома) межплоскостное расстояние вдоль оси нанотрубки составляет $d_{(200)} = 0.35$ нм (что соответствует этому расстоянию в объемном KI), в то время как в направлении, перпендикулярном оси, оно увеличивается на 14%, достигая величины 0.4 нм (рис. 11, a, d).^{34, 98} В зависимости от диаметра ОСНТ внедряемые соединения (например, KI, PbI₂, HgTe) могут образовывать разные структуры, различающиеся количеством атомов в поперечном сечении трубки или симметрией.^{34, 96, 97}

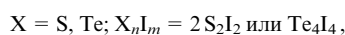
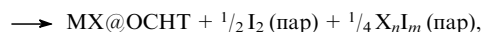
В ряде работ было проведено моделирование структур нанокристаллов. Модельные структуры авторы сравнивали с экспериментальными изображениями нанокристаллов, полученными с использованием ПЭМВР, что позволило проверить правильность предполагаемых моделей.^{96, 97}

В заключение следует отметить, что основными достоинствами *ex situ* метода заполнения из расплава, кроме возможности заполнения ОСНТ широким спектром материалов, являются относительная простота метода, однородность получаемых образцов, высокая степень заполнения каналов нанотрубок (до 90%) и высокая кристалличность получаемых наночастиц. Большим достоинством является также незагрязненность систем «1D-кристалл@ОСНТ» растворителями и побочными продуктами синтеза (оксидами, карбидами). Таким образом, *ex situ* 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.

Однако метод заполнения ОСНТ из расплава неприменим для введения соединений с величинами поверхностного натяжения больше $170 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$ и температурами плавления выше 1100°C. Эти требования становятся серьезным препятствием для прямого введения в каналы ОСНТ многих металлов (в связи с высокими величинами γ их расплавов) и ковалентно-связанных соединений (например, тугоплавких оксидов ($A^{IV}B^{VI}$) и халькогенидов ($A^{IV}B^{VI}$) металлов). Однако именно внедрение металлических наночастиц в ОСНТ с полупроводниковым типом проводимости приводит к

наиболее значительным изменениям электронной структуры одностенных нанотрубок,^{70, 99–101} а широкозонные низкоразмерные полупроводники $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$ с диаметром частиц от нескольких нанометров до десятков нанометров (например, диаметр низкоразмерного CdS — 4.8 нм), полученные в результате кристаллизации в каналах ОСНТ, представляют интерес как в плане изучения квантово-размерных эффектов, так и в плане использования в качестве светоиспускающих эмиттеров, сенсоров, солнечных батарей и т.д.¹⁰² В настоящее время существует ряд работ, посвященных исследованию низкоразмерных наноструктур $A^{IV}B^{VI}$ и $A^{IV}B^{VI}$, полученных с использованием углеродных нанотрубок в качестве темплат.^{37, 102–104}

Следует отметить, что добиться заполнения внутреннего канала нанотрубок тугоплавкими полупроводниковыми материалами прямыми методами не удалось, поэтому было решено синтезировать такие материалы во внутренних каналах ОСНТ.¹⁰⁵ Для этого сначала заполняли каналы нанотрубок расплавами иодидов металлов (ZnI₂, CdI₂, PbI₂) капиллярным методом при температурах, на 100°C превышающих температуры их плавления ($T_{\text{пл}} = 446, 388$ и 412°C соответственно). Полученные композиты MI₂@ОСНТ подвергали сульфидированию, селенированию или теллурированию путем их обработки расплавами халькогенов:



Медленное охлаждение образовавшихся в каналах ОСНТ халькогенидов приводило к их кристаллизации с образованием одномерных кристаллов. Авторы работы⁷⁰ предположили, что транспорт атомов халькогенов во внутренние каналы одностенных нанотрубок, заполненных иодидами MI₂, и удаление образовавшихся в ходе реакций (1) и (2) газообразных молекул I₂ и X_nI_m осуществляется через дефекты в стенках ОСНТ. Эти данные находятся в хорошем согласии с наблюдаемым разрушением одномерных кри-

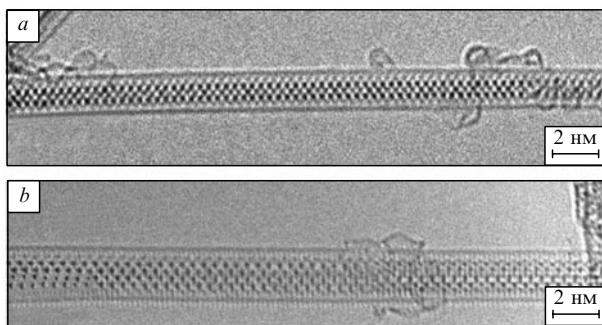


Рис. 12. ПЭМ-Микрофотографии композита $\text{RbTe}_x\text{I}_{2-2x}@\text{OSNT}$ (два типа наблюдаемых проекций).⁷⁰

сталлов в каналах ОСНТ под воздействием пучка высоко-энергетических электронов (при облучении внедренные соединения выходят из нанотрубки через дефекты в стенках нанотрубок и распадаются на их внешней поверхности (см. раздел IV)).²⁷ Эффективность данного подхода (проведение химических реакций в каналах ОСНТ) была доказана на примере синтеза полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ и $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$; $\text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (рис. 12), обладающих высокими температурами плавления (вплоть до 1750°C) и шириной запрещенной зоны от 0.3 до 3.7 эВ.⁷⁰

IV. Структура и свойства нанокompозитов «1D-кристалл@ОСНТ»

Наноструктуры «1D-кристалл@ОСНТ» представляют огромный интерес как с теоретической, так и с прикладной точек зрения. Этому направлению исследований менее 10 лет, поэтому число работ, посвященных необычным композитам «1D-кристалл@ОСНТ», невелико.¹⁴ Еще реже встречаются работы по моделированию структуры и электронных свойств заполненных углеродных нанотрубок (см. работы^{29, 100, 101, 106}). Интерес экспериментаторов к таким композитам связан с возможностью изменения ширины запрещенной зоны ОСНТ благодаря заполнению последних электронодонорными или электроноакцепторными соединениями, а также с возможностью изменения атомной и электронной структуры внедренных соединений за счет вынужденных структурных деформаций материала в каналах одностенных нанотрубок.⁹⁹

Наиболее эффективным методом исследования структуры нанокompозитов «1D-кристалл@ОСНТ» является просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР). Нанокompозит «1D-кристалл@ОСНТ» представляет собой одностенную углеродную нанотрубку, внутри которой находится 1D-кристалл. На изображениях, полученных с помощью ПЭМВР, видны либо кристаллографически упорядоченно расположенные атомы, либо колонки из двух–трех атомов.

При взаимодействии электронного пучка с атомами углерода нанотрубки доминирующим процессом является неупругое рассеяние. Упругое рассеяние, связанное с взаимодействием электронов с ядром атома, происходит, главным образом, при взаимодействии пучка электронов с 1D-кристаллом. Радиационные повреждения, вызванные упругим рассеянием, возрастают с увеличением ускоряющего напряжения и уменьшаются с увеличением массы ядра. Чтобы уменьшить радиационные повреждения, возникающие при

исследовании нанокompозитов «1D-кристалл@ОСНТ», ускоряющее напряжение снижают до 80 кВ.[§] Это стало возможным благодаря использованию корректора сферической аберрации (C_s) и снижению хроматической аберрации (C_c) за счет улучшения конструкции электронного микроскопа. При исследовании 1D-кристаллов желательно, чтобы внедряемое неорганическое соединение содержало хотя бы один элемент с высоким атомным номером Z , так как контраст в изображении одиночных атомов пропорционален Z .

Полученные с использованием метода ПЭМВР изображения нанокompозитов классифицируют, анализируют и сравнивают с 3D-атомной структурой внедренного соединения. На основании сравнения выбирают кристаллографические направления, предположительно совпадающие с осью ОСНТ. Из этих направлений выбираются те, которые по периодичности, поперечным размерам и структурному мотиву соответствуют изображениям на микрофотографиях. Затем с учетом координат атомов и режима съемки получают расчетное изображение, которое сравнивают с ПЭМВР-изображением.

Исторически первым нанокompозитом, исследованным методом ПЭМВР, был композит «1D-KI@ОСНТ».^{98, 107} Найдено, что при использовании для заполнения нанотрубок диаметром 1.6 нм в их внутреннем канале формируются кристаллы KI (3×3 атома), при использовании нанотрубок меньшего диаметра (1.4 нм) — кристаллы KI (2×2 атома). Отмечено увеличение параметров решетки кристалла KI в направлении, перпендикулярном оси трубки.

Простейшими нанокompозитами «1D-кристалл@ОСНТ» являются нанотрубки, заполненные молекулами фуллеренов (так называемые наностручки, reapods).¹⁰⁸ При этом в зависимости от соотношения диаметров фуллерена и внутреннего канала ОСНТ образуются различные 1D-кристаллы на основе C_{60} . При диаметре внутреннего канала НТ меньше 1.45 нм образуются линейные цепочки из молекул C_{60} , при диаметре 1.45–2.6 нм — зигзагообразная и спиральная структуры, а в трубках большего диаметра могут разместиться до четырех молекул фуллеренов в поперечном сечении трубки.^{66, 109}

Исследование нанокompозитов $\text{C}_n@\text{OSNT}$ методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что молекулы фуллеренов в каналах ОСНТ перемещаются вдоль канала и коалесцируют. Эти наблюдения положили начало развитию целого направления, связанного с изучением структурных превращений ОСНТ, заполненных фуллеренами, эндофуллеренами, допированными или функционализированными фуллеренами.^{14, 64, 65} Так, при облучении плотноупакованных в каналах ОСНТ фуллеренов C_{60} электронным пучком (ускоряющее напряжение 100 кВ) сначала происходит их димеризация, а затем коалесценция, в ходе которой в нанотрубке образуется удлиненная капсула из молекул C_{60} .¹⁰⁸ Коалесценция может также наблюдаться при высокотемпературной ($700\text{--}1200^\circ\text{C}$) обработке таких структур. В результате в НТ происходит формирование второго (внутреннего) канала и образуется двустенная углеродная нанотрубка (ДСНТ).¹⁰⁸

Следует отметить, что не только интеркалированные фуллерены претерпевают изменения при облучении нанотрубок электронами, но и интеркалированные неорганические

§ При ускоряющих напряжениях 300–400 кВ происходит разрушение как стенок нанотрубки, так и самого одномерного кристалла.

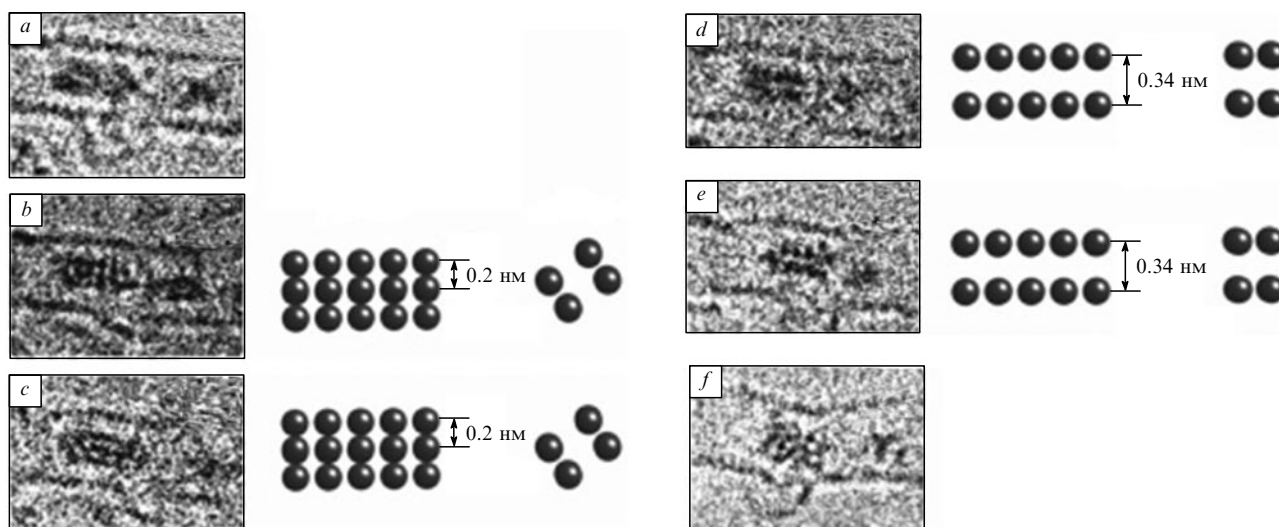


Рис. 13. Поведение кластеров Re_xO_y в каналах ОСНТ под воздействием пучка электронов и модельное представление кластеров, демонстрирующее их вращение.⁶⁸ Показаны различные проекции одного и того же кластера (a–e) и микрофотография (f), на которой видно частичное разрушение нанотрубок и выход вещества на поверхность.

соединения. Так, в работах^{26, 68, 110} сообщается о динамическом поведении наночастиц ZrCl_4 , Re_xO_y и CuI в каналах ОСНТ под воздействием пучка электронов, при этом наночастицы ZrCl_4 собираются в кластеры (см. рис. 7, b, c), кластеры Re_xO_y равномерно вращаются во внутренних каналах одностенных нанотрубок (рис. 13), а одномерные кристаллы CuI выходят на поверхность нанотрубки и распадаются с образованием металлической меди (см. рис. 17).

Известно, что кристаллизация вещества в каналах одностенных нанотрубок оказывает существенное влияние на его кристаллическую структуру и свойства, при этом структура образующегося одномерного нанокристалла оказывается метастабильной.¹⁴ Это было продемонстрировано на примере наночастиц галогенидов металлов (AgBr , AgI , CoCl_2), которые в каналах ОСНТ имеют форму нанонитей. После удаления углеродной оболочки эти частицы утрачивают форму нанонитей.¹¹¹

Многие авторы наблюдали отклонение структуры 1D-кристаллов, находящихся в каналах ОСНТ, от структуры объемного материала. Фактически, эти отклонения связаны с изменением кристаллографической ориентации нанокристалла по отношению к оси нанотрубки (длинная ось одномерного нанокристалла может соответствовать различным кристаллографическим направлениям объемного вещества); с уменьшением координационного числа атомов внедренного неорганического вещества; с изменением параметров кристаллической решетки одномерного кристалла по сравнению с параметрами решетки объемного материала, а также с образованием нанокристаллов с нехарактерной для объемных материалов кристаллической решеткой.^{14, 34}

Изменение кристаллографической ориентации нанокристалла по отношению к оси нанотрубки вызвано необходимоостью максимального сохранения стехиометрии внедряемого соединения,³⁶ тогда как уменьшение координационного числа атомов и изменение параметров решетки нанокристалла в радиальном направлении, очевидно, являются следствием пространственного ограничения нанокристалла стенками ОСНТ.^{34, 36, 80} Параметры решетки нанокристалла вдоль оси нанотрубки менее искажены, поскольку в этом направлении пространственных ограничений практически не существует. Тем не менее в ряде работ указывается на сжатие

кристаллической решетки 1D-кристалла вдоль оси ОСНТ, в частности, это характерно для нанокристаллов Ag , Sb_2O_3 , KI и цепочек фуллеренов (C_{60}).^{14, 112, 113} Наблюдаемое искажение решетки может достигать 14%. Сжатие (или растяжение) параметра кристаллической решетки вдоль оси нанотрубки, по-видимому, связано с растяжением (или сужением) элементарной ячейки в канале ОСНТ в радиальном направлении; при таких изменениях объем ячейки сохраняется.

Галогениды металлов в объемном состоянии характеризуются различными типами кристаллических структур (включая трехмерные, слоистые, цепочечные или молекулярные, табл. 2), однако в ограниченном пространстве каналов ОСНТ многие из этих структур реализоваться не могут (особенно это касается трехмерных и слоистых структур, см. табл. 2).^{14, 34} В зависимости от соотношения между параметром кристаллической решетки внедряемого соединения и внутренним диаметром канала ОСНТ может изменяться как степень кристалличности, так и кристаллическая структура одномерного нанокристалла, формируемого в канале трубки. Так, для систем CuHal@OSNT и AgHal@OSNT ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) был обнаружен рост степени кристалличности наночастиц, находящихся в каналах ОСНТ, при переходе от хлорида к иодиду металла, что авторы связывают с увеличением радиуса иона галогена при переходе от Cl к I ($r(\text{Cl}^-) = 1.67$, $r(\text{Br}^-) = 1.82$, $r(\text{I}^-) = 2.06 \text{ \AA}$), а следовательно, с увеличением длин связей $\text{M}-\text{Hal}$ в этом ряду.¹⁰⁵ Так, в композите CuCl@OSNT монокристалл CuCl не полностью заполняет внутренний канал нанотрубки, в результате чего атомы Cu и Cl оказываются достаточно подвижными, что приводит к уменьшению степени кристалличности монокристалла, а в композите CuI@OSNT размер кристалла CuI точно соответствует диаметру трубки и степень кристалличности увеличивается. Следует отметить, что для некоторых композитов (например, для CuI@OSNT и $\text{PbI}_2@OSNT$) наблюдалось изменение структурного типа нанокристалла при изменении диаметра нанотрубки.^{97, 110}

Рассмотрим более подробно результаты ПЭМВР исследования нанокompозита 1D- CuI@OSNT .¹¹⁰ Объемное (3D) соединение CuI представляет собой ионный проводник, причем анионы иода образуют гексагональную плотноупакованную подрешетку,¹¹⁴ в которой катионы меди занимают

Таблица 2. Структурный тип галогенидов металлов в наноконкомпозитах $M_nX_m@OCHT$ и в объемном кристалле.³⁴

Галогенид	Структурный тип объемного кристалла	Координационное число металла в объемном кристалле	Структурный тип галогенида в наноконкомпозите	Координационное число металла в 1D-кристалле
KI	3D-Галит	6	3D-Галит	4, 5, 6
CuI	»	6	»	4, 5, 6
AgX	»	6	»	4, 5, 6
(X = Cl, Br, I)				
CsX	Вюрцит	4	Вюрцит	3, 4
(X = Cl, Br, I)	3D-Галит	6	3D-Галит	4, 5, 6
	ОЦК	8	ОЦК	4, 6, 8
SrI ₂	3D-Каркас	7	1D-Полиэдрическая цепочка	4, 6, 8
BaI ₂	»	7 + 2	То же	5, 6
UCl ₄	»	8	»	6, 8
ThCl ₄	»	8	»	6, 8
TeI ₄	»	8	»	6, 8
LnCl ₃	»	8 + 1	»	6, 8
(Ln = La – Tb)				
HgI ₂	2D-Слои	3	»	2, 3
(красный)				
PbI ₂	»	6	»	5, 6
CdI ₂	»	6	»	5, 6
CdCl ₂	»	6	»	5, 6
LnCl ₃	»	6	»	5, 6
(Ln = Tb – Lu)				
ZrCl ₄	1D-Цепочка	6	»	6
HfCl ₄	»	6	»	6
Al ₂ Cl ₆	Молекулярная	4	Молекулярная	4
ZnI ₄	»	4	»	4
WCl ₆	»	6	»	6

^a Наблюдаемое или предсказанное.

все тетраэдрические пустоты и небольшую часть октаэдрических пустот.

Исследование композита 1D-CuI@OCHT методом просвечивающей электронной микроскопии первоначально проводилось при ускоряющем напряжении 300 кВ на приборе JEM 4000EX ($C_s = 0.9$ мм). При этом было получено несколько типов изображений 1D-CuI. Обнаружено, что под воздействием пучка электронов происходит заметное повреждение стенок OCHT (рис. 14,а). При повторном исследовании этого наноконкомпозита при ускоряющем напряжении 80 кВ на приборе FEI Titan 80–300 ($C_s = 0.005$ нм) разрушение стенок было незначительным (рис. 14,б). Анализ полученных изображений позволил разделить их на две группы в зависимости от положения катионов. В пределах каждой группы изображения менялись в зависимости от угла поворота (φ) оси нанотрубки относительно электронного пучка. Были выбраны два кристаллографических направления — $[001]$ и $[1\bar{1}0]$ — в 3D-кристалле CuI, вдоль которых могла происходить кристаллизация CuI в канале OCHT. Для этих двух случаев были построены атомные модели.

Атомная модель композита 1D-CuI_[001]@OCHT с расположением катионов меди в октаэдрических пустотах приведена на рис. 14,д. Боковой вид модели ($\varphi = 0^\circ$) показан на рис. 14,е. Предложенная атомная модель послужила основой для получения расчетного изображения, учитывающего координаты атомов, атомные номера и параметры съемки. Полученное расчетное изображение (рис. 14,с) соответствовало одному из наиболее характерных электронно-микроскопических изображений наноконкомпозита 1D-CuI@OCHT (рис. 14,б). На последнем отчетливо видны темные (при фокусировке потока электронов — Δf) «субъединицы», окруженные белым ореолом, представляющие собой проекции колонок из двух атомов иода, в то время как одиночные атомы иода расположены зигзагообразно. Катионы меди расположены в этой проекции около оси OCHT, периодичность структуры $d_{[001]} = 0.72$ нм хорошо согласуется с 3D-структурой CuI, в которой $d_{[001]} = 0.7186$ нм.¹¹⁵

В случае расположения катионов меди в тетраэдрических пустотах необходимо учитывать, что они вибрируют в них, находясь в двух возможных положениях. Время нахождения катиона меди в одном из тетраэдрических положений составляет 10–100 пс,¹¹⁰ в то время как время экспозиции камеры 0.25 с. Таким образом, на микрофотографии мы

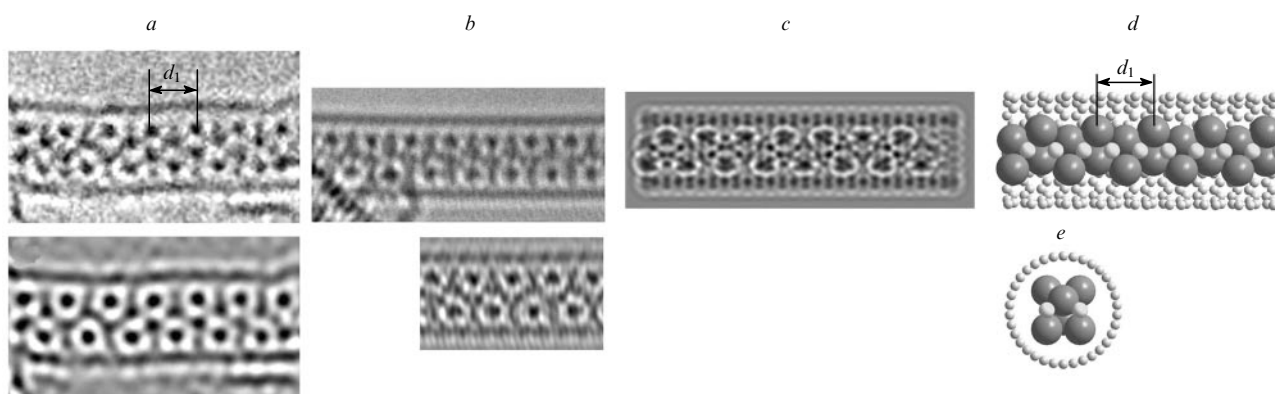


Рис. 14. ПЭМ-Изображения наноконкомпозита 3D-CuI_[001]@OCHT с расположением катионов меди в октаэдрических пустотах.¹¹⁰ а — первый тип изображений ($\varphi = 0^\circ$), полученный при ускоряющем напряжении 300 кВ (исходное (вверху) и профильтрованное (внизу) изображения, $d_1 = 0.72$ нм); б — тот же тип изображений, полученный при ускоряющем напряжении 80 кВ (исходное (вверху) и профильтрованное (внизу)); в — расчетное изображение для $\Delta f = -15.6$ нм; д, е — атомная модель композита 3D-CuI_[001]@OCHT при расположении катионов меди в октаэдрических пустотах (продольное (д) и поперечное (е) сечения атомной модели).

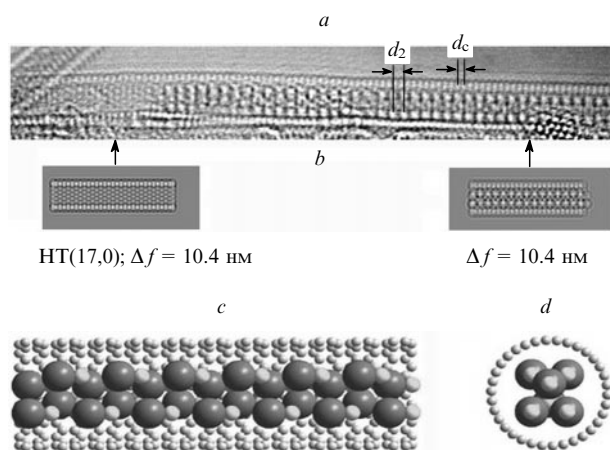


Рис. 15. ПЭМ-Изображения нанокompозита 3D-CuI_[001]@ОСНТ с расположением катионов меди в тетраэдрических пустотах.^{110, 116}

a — первый тип изображений ($\varphi = 0^\circ$, $d_2 = 0.36$ нм, $d_c = 0.2$ нм); *b* — расчетные изображения двух концов НТ(17,0) для $\Delta f = +10.4$ нм (с левой стороны нанотрубка пустая, с правой стороны — заполненная частицами CuI; наблюдается картина наложения (свертки функции) изображения стенок нанотрубки); *c, d* — атомная модель (продольное (*c*) и поперечное (*d*) сечения).

видим катионы Cu⁺ в двух тетраэдрических пустотах одновременно. Предположительно, такая структура соответствует типу изображения, показанному на рис. 15, *a*. Соответствующая атомная модель и расчетные изображения

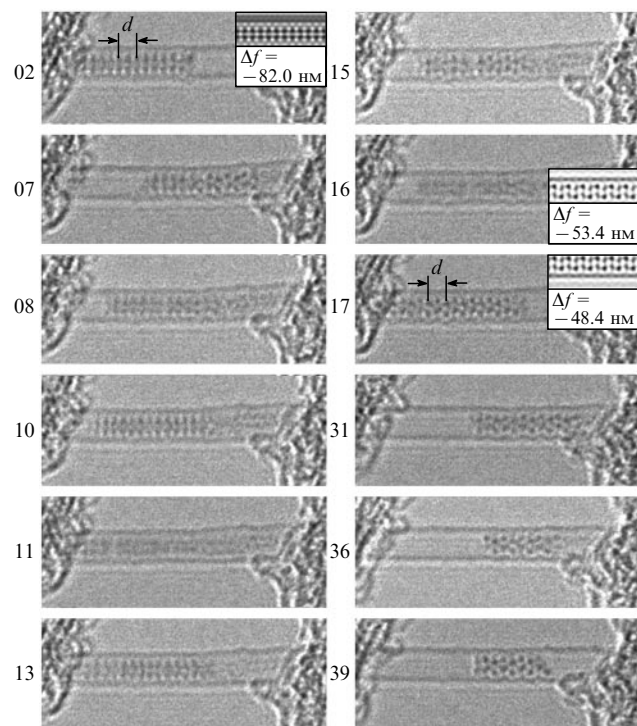


Рис. 16. Осцилляция и вращение нанокристалла 1D-CuI в канале ОСНТ.²⁷

Получено 50 изображений за 25 с (время экспозиции CCD-камеры — 0.5 с, ускоряющее напряжение 100 кВ).

двух концов трубки для $\varphi = 0^\circ$ показаны на рис. 15, *b, c, d*. Были проанализированы также изображения, отвечающие другим проекциям нанокompозита.

В том случае, когда кристаллизация CuI во внутреннем канале происходит вдоль кристаллографического направления [110], формируются другие типы изображений.¹¹⁰ Представляется, что есть определенная корреляция между направлением кристаллизации и диаметром нанотрубок. Кристаллизация в направлении [001] наблюдается в нанотрубках диаметром 1.32 ± 0.03 нм, а вдоль направления [110] — в нанотрубках диаметром 1.41 ± 0.03 нм.

При изучении нанокompозита 1D-CuI@ОСНТ методом ПЭМВР были обнаружены два явления: 1) вращение и осцилляция кристалла CuI в канале нанотрубки и 2) его выход из нанотрубки через макродефекты.²⁷ Для этого нанокompозита получено 50 микрофотографий (отдельные изображения показаны на рис. 16). В нанотрубке виден небольшой фрагмент 1D-кристалла CuI (длина ~ 5.1 нм). Кристалл движется и вращается. К концу съемки кристалл разрушается. Установлено, что движение кристалла связано с появлением в колонне микроскопа паров воды, молекулы которой в высокоэнергетическом пучке электронов ионизируются с образованием ионов O₂⁻ и OH⁻. Эти ионы, взаимодействуя со стенками ОСНТ, формируют дефекты. При улучшении качества вакуума движение кристаллов существенно уменьшается.

При наличии в стенке ОСНТ макродефекта (например, излома нанотрубки, как показано на рис. 17, *a*) движение 1D-кристалла сопровождается его распадом под воздействием пучка электронов на отдельные молекулы CuI. После выхода молекул из нанотрубки иод испаряется, а атомы меди образуют кластеры на внешней стороне нанотрубки (предположительно кубооктаэдры, см. рис. 17, *b*), которые затем трансформируются в нанокристаллы меди

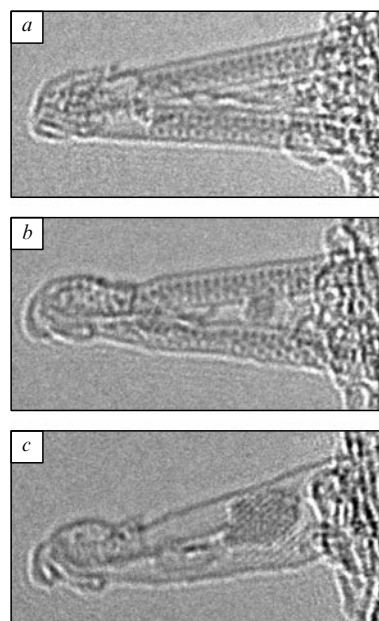


Рис. 17. Выход нанокристалла CuI из внутреннего канала ОСНТ через макродефект.²⁷

a — начало облучения электронами (ускоряющее напряжение 100 кВ), *b* — образование кластера меди, *c* — полный выход CuI из нанотрубки, образование нанокристалла меди.

(рис. 17,с). Этот процесс был прослежен с начала до конца, что позволило оценить количество атомов меди, вышедших из нанотрубки, и, основываясь на модели 1D-CuI, сравнить его с количеством атомов меди в нанокристалле. Было выявлено хорошее соответствие. Таким образом, чисто гипотетически «отмерив» наноккомпозит определенной длины, можно нанести в нужное место необходимое количество атомов меди или других металлов в виде кластеров либо нанокристаллов.

Рассмотренный метод моделирования структуры 1D-кристаллов не единственный. Более продвинутым является метод реконструкции фазы плоской волны (exit plane wave function) по серии снимков, сделанных с разной фокусировкой потока электронов («через фокус»). С использованием этого метода была определена, например, структура композита HgTe@OSNT .⁹⁶ Однако, принимая во внимание тенденцию 1D-кристаллов двигаться и вращаться во внутреннем канале нанотрубки, такая методика далеко не всегда может быть использована.

На серии микрофотографий, выполненных с экспозицией ССД-камеры 0.25 с (рис. 18), изображены молекулы фуллеренов во внутреннем канале ОСНТ, в котором одновременно находится одномерный кристалл $\text{PbTe}_{x-2x}\text{I}_{2-2x}\text{@OSNT}$.¹¹⁶ Нанотрубка, заполненная фуллере-

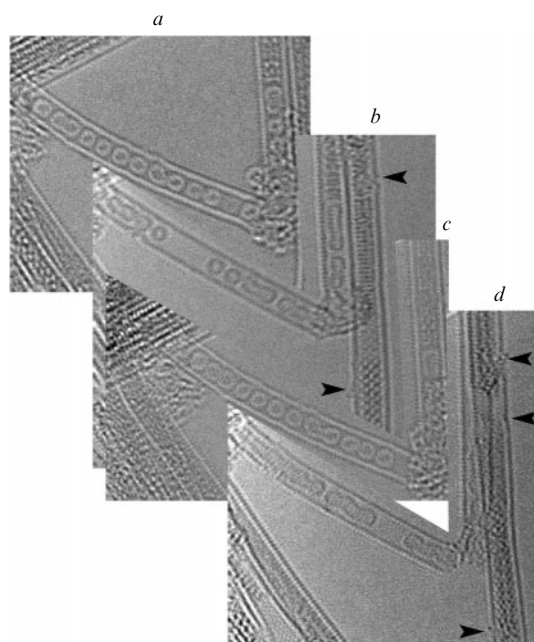


Рис. 18. Наноккомпозиты $\text{C}_{60}\text{@OSNT}$ и $\text{PbTe}_{x-2x}\text{I}_{2-2x}\text{@OSNT}$.¹¹⁶ *a* — первичное изображение наноккомпозита $\text{C}_{60} + \text{PbTeI@OSNT}$ с фокусировкой потока электронов $+\Delta f$; *b* — изображение наноккомпозита $\text{C}_{60} + \text{PbTeI@OSNT}$ (левая нанотрубка) и PbTeI@OSNT (правая нанотрубка) через 2.5 с с фокусировкой $-\Delta f$ (дефекты в стенке нанотрубки обозначены стрелками). Наблюдается совместное движение молекул фуллерена и одномерного кристалла вдоль канала. *c* — изображение наноккомпозита $\text{C}_{60} + \text{PbTeI@OSNT}$ через 4 с с фокусировкой $+\Delta f$. Наблюдается коалесценция молекул фуллерена в канале нанотрубки. *d* — изображение наноккомпозита $\text{C}_{60} + \text{PbTeI@OSNT}$ (левая нанотрубка) и PbTeI@OSNT (правая нанотрубка) через 4.25 с с фокусировкой $-\Delta f$. Разные значения фокусировки ($\pm \Delta f$) потока электронов объясняются вертикальным перемещением образца.

нами, имеет диаметр около 1.3 нм. Судя по расстоянию между молекулами C_{60} , на микрофотографиях (рис. 18,а,с) наблюдаются отдельные молекулы C_{60} . Левая нанотрубка, первоначально заполненная фуллеренами, в средней части имеет излом (макродфект). После излома нанотрубка также заполнена фуллеренами, которые непосредственно контактируют с одномерным кристаллом PbTe . С течением времени часть молекул фуллеренов коалесцирует, образуя удлиненные структуры из двух-трех молекул (рис. 18,б). Эти молекулярные ансамбли движутся вдоль канала трубки вместе с одномерным кристаллом.

Правая трубка (см. рис. 18,б) заполнена одномерным кристаллом $\text{PbTe}_{x-2x}\text{I}_{2-2x}$. Для введения одномерного кристалла использовался двухстадийный метод, согласно которому первоначально получали наноккомпозит PbTe@OSNT , который затем обрабатывали раствором PbI . Кристаллическая структура 1D- PbTe изучена в работе⁷⁵. Показано, что одна из модификаций этого кристалла в сечении асимметрична. Присутствие такого кристалла в канале НТ придает нанотрубке форму эллипса. Деформация нанотрубки и облущение ее электронами способствуют, по-видимому, возникновению дефектов в стенке нанотрубки.

В ряде работ было показано, что процесс кристаллизации неорганических соединений в каналах нанотрубок зависит, с одной стороны, от диаметра нанотрубки, а с другой — от способности стенки ОСНТ к деформации. Действительно, обнаружено, что стенки ОСНТ малых диаметров подстраиваются под структуру нанокристалла (например, в наноккомпозитах $\text{CoI}_2\text{@OSNT}$ и $\text{PbI}_2\text{@OSNT}$) настолько, что сечение заполненной нанотрубки приобретает овальную форму.^{92,97} Интересно, что частицы PbI_2 , внедренные в двустенные нанотрубки того же диаметра, что и одностенные, остаются аморфными. Это, по-видимому, связано со значительно меньшей деформируемостью стенок ДСНТ по сравнению с ОСНТ, в результате чего PbI_2 не кристаллизуется.

Иногда пространственное ограничение внедренного вещества стенкой канала может быть настолько значительным, что образуется 1D-кристалл со структурой, не характерной для 3D-кристалла этого соединения. Например, 3D- AgBr имеет кубическую решетку,[†] в то время как 1D-кристалл, образовавшийся во внутреннем канале ОСНТ, имеет гексагональную структуру, которая отсутствует на фазовой диаграмме объемного кристалла.¹¹⁸ В ряде случаев наблюдалось образование совершенно новых структур, обладающих необычными свойствами, в том числе симметрией 5-го порядка (см. рис. 9,б).^{72,80,88,92,119}

Интересно отметить, что все описанные структурные особенности одномерных нанокристаллов проявляются только при их формировании в каналах одностенных НТ. При заполнении многостенных нанотрубок, обладающих значительно большим внутренним диаметром, эти особенности не наблюдаются.

V. Исследование функциональных свойств композитов «1D-кристалл@ОСНТ»

Структурные особенности композитов «1D-кристалл@ОСНТ» проявляются в их необычных физических свойствах, в особенности в их магнитных и транспортных характеристиках.¹²⁰ Григорьяном с соавт.¹²¹ было показано,

[†] Гексагональная структура 3D- AgBr была обнаружена только при высоком давлении.¹¹⁷

что электрическая проводимость композитов $I_2@OSNT$ увеличивается по сравнению с чистыми нанотрубками практически на два порядка, что, по мнению авторов, является следствием переноса заряда от стенок нанотрубок к наночастицам иода, обладающим акцепторными свойствами. Это приводит к генерации в полупроводниковых нанотрубках большого количества носителей заряда (дырок) и снижению сопротивления ОСНТ. Следует отметить, что в рассматриваемых системах $I_2@OSNT$ молекулы I_2 внедрялись между нанотрубками, а не во внутренние каналы ОСНТ. Осуществить заполнение каналов одностенных нанотрубок иодом удалось лишь в 2002 г. Фану,⁹³ который, однако, не исследовал проводимость полученных им интеркалированных нанотрубок.

Учитывая неравнозначность позиций во внутренних каналах ОСНТ и в порах между нанотрубками, количественная оценка изменения проводимости, представленная в работе¹²¹, не может считаться бесспорно достоверной, хотя на качественном уровне эта работа позволила установить наличие эффекта переноса заряда в интеркалированных ОСНТ. Более того, авторами работы¹²¹ была показана возможность направленного изменения транспортных характеристик нанотрубок с помощью внедрения электроноакцепторных соединений.

В 2002 г. при изучении электропроводности композитов $C_{60}@OSNT$ было найдено,¹²² что они характеризуются меньшей проводимостью по сравнению с незаполненными трубками, на основе чего авторы сделали вывод о локализации зарядов на дефектах нанотрубок, заполненных молекулами фуллеренов.

Моделирование структуры внедренных в полость ОСНТ нанокристаллов вносит большой вклад в понимание свойств композитов «1D-кристалл@ОСНТ».²⁸ В работе⁹⁶ теоретически показана возможность перехода нанокристаллов $HgTe$ из полуметаллического в полупроводниковое состояние при их внедрении в каналы ОСНТ, а также возможность эффективного взаимодействия нанокристалла со стенками нанотрубок. В этой работе впервые была показана эффективность установления атомной и электронной структуры нанокompозитов «1D-кристалл@ОСНТ» с помощью экспериментальных исследований и квантово-механических расчетов.

Опубликованные на настоящий момент теоретические работы в большинстве случаев посвящены магнетизму нанокompозитов (в частности, $Cu@OSNT$ (см.¹²³) и $Fe@OSNT$ (см.^{33, 124})).[†] Результаты моделирования показывают, что наночастицы меди испытывают сильное всестороннее сжатие в канале нанотрубки, которое растет с температурой и при 800°C достигает 2.5 ГПа.¹²³ Для кластеров (от Fe_5 до Fe_{26}) и нанонитей железа, находящихся в каналах ОСНТ, наблюдается взаимодействие между атомами Fe и C, при этом происходит перенос заряда от атома железа к атому углерода.³³ По мере роста диаметра ОСНТ взаимодействие атомов Fe с атомами C постепенно ослабляется, а затем полностью исчезает, при этом перенос заряда также уменьшается и магнитный момент наночастицы железа приближается к магнитному моменту объемного металла. В работе³³ показано существенное изменение зонной структуры ОСНТ с введением в их каналы кластеров Fe_5 , Fe_9 и Fe_{13} . В целом, магнитный момент кластеров железа, находящихся в каналах ОСНТ, меньше, чем свободных кластеров: для Fe_{13} в ОСНТ(8,8) он составляет 2.30 μ_B .¹²⁴ Для нанонитей железа,

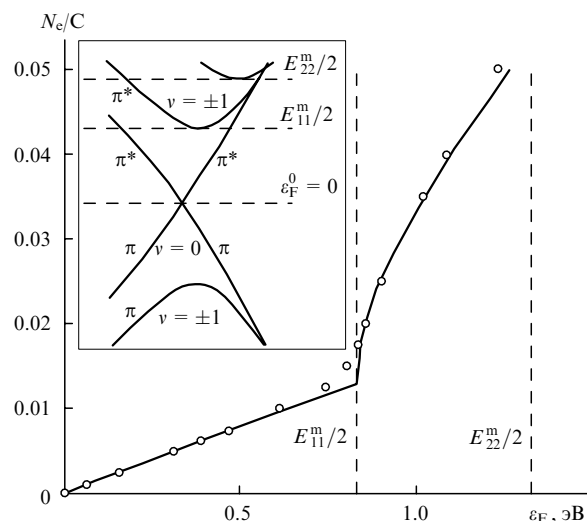


Рис. 19. Расчет заряда ОСНТ(9,9) (N_e/C — количество электронов, приходящихся на один атом углерода) как функции энергии Ферми (ϵ_F) нанотрубки при 20°C.¹²⁷ Вставка — расчет электронной структуры ОСНТ(9,9) вблизи точки Кельвина.

образовавшихся в каналах ОСНТ, наблюдается увеличение магнитного момента в связи с уменьшением координационного числа атомов железа, находящихся на поверхности, причем чем тоньше нанонить, тем больше ее магнитный момент.¹²⁴

На сегодняшний день в большинстве экспериментальных работ, посвященных изучению свойств систем «1D-кристалл@ОСНТ», приводятся, главным образом, данные по химическим и структурным изменениям внедренных соединений, в то время как сведения о физических свойствах этих композитов содержатся лишь в единичных публикациях (см., например,^{14, 125, 126}), хотя исследования физических свойств важны для практического применения композитов «1D-кристалл@ОСНТ».

О наличии электронного переноса между внедренными частицами и стенками нанотрубок можно судить не только по изменению транспортных характеристик, но и по изменению спектров комбинационного рассеяния композитов «1D-кристалл@ОСНТ».^{13, 14, 30, 94, 97} Действительно, недавно было теоретически показано, что введение в каналы одностенных нанотрубок электронодонорных (или электроноакцепторных) соединений приводит к эффективному увеличению (или уменьшению) электронной плотности на стенках ОСНТ, что повышает (понижает) энергию Ферми (рис. 19).¹²⁷ Допирование ОСНТ электронами приводит к заполнению π^* -орбиталей ОСНТ и, как следствие, к ослаблению C—C-связей, что проявляется в сдвиге радиальной дыхательной моды (RBM, область спектра $< 200 \text{ см}^{-1}$), соответствующей синхронным радиальным колебаниям атомов углерода (A_{1g}), и G-моды (область спектра между 1500 и 1600 см^{-1}), связанной с колебаниями C—C-связей (E_{2g}).^{128, 129} В низкоэнергетическую область спектров КР (рис. 20,a,b).³¹ Напротив, при внедрении в каналы ОСНТ акцепторов электронов наблюдается снижение электронной плотности на π^* -орбиталях ОСНТ, что проявляется в сдвигах RBM- и G-полос в спектрах КР в высокоэнергетическую область спектра (рис. 20,c,d).¹³

[†] Композиты $Cu@OSNT$ и $Fe@OSNT$ до сих пор не получены.

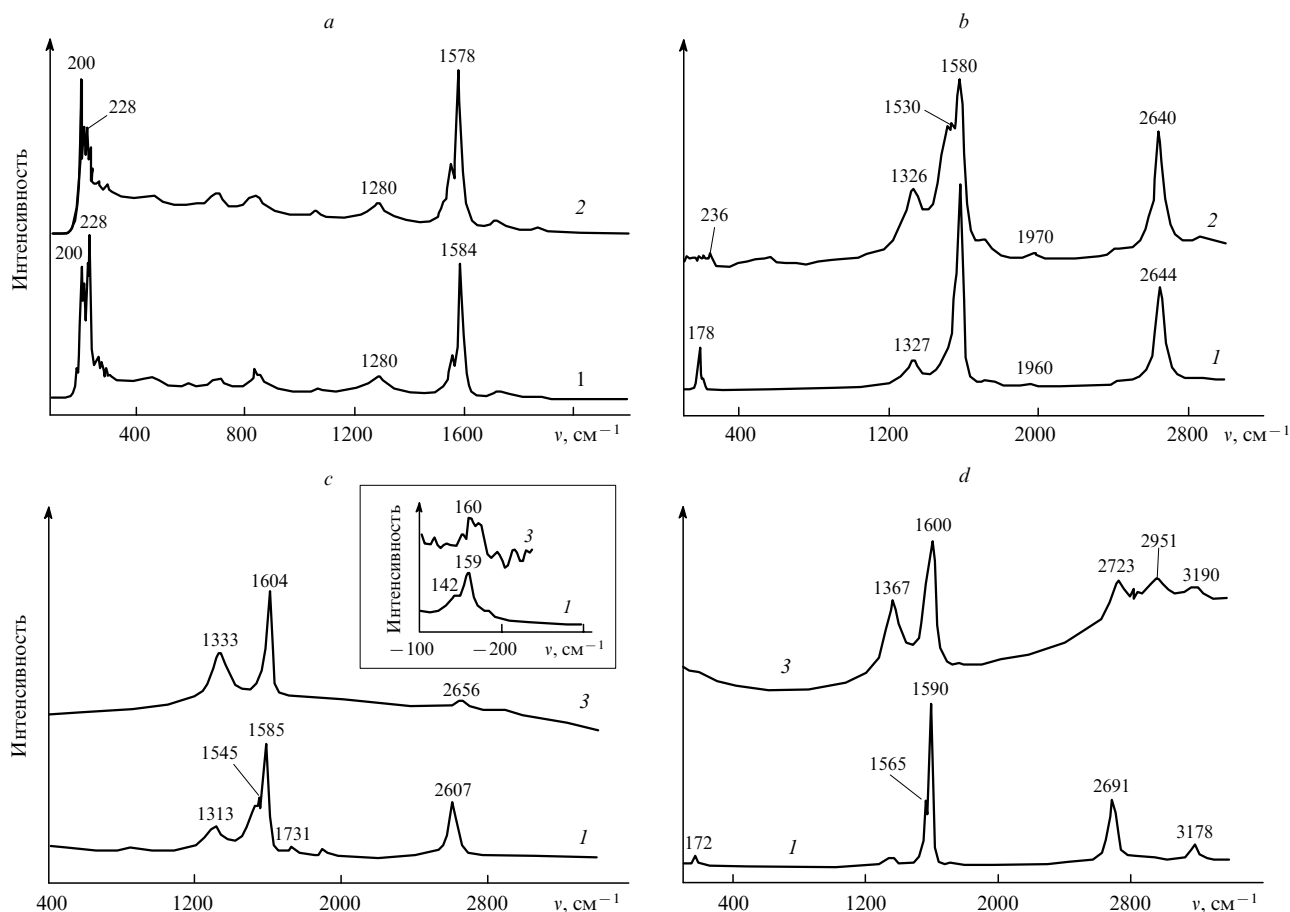


Рис. 20. Спектры КР чистых ОСНТ (спектр 1), а также композитов Ag@ОСНТ (спектр 2) и CrO₃@ОСНТ (спектр 3), измеренные при энергиях возбуждения 1.58 эВ (782 нм) (a), 2.41 эВ (514.5 нм) (b), 1.96 эВ (632.8 нм) (c) и 2.71 эВ (457.9 нм) (d).¹³

Сдвиг частот RBM-моды композитов может быть связан также с механическими деформациями нанотрубок в радиальном направлении (с их сжатием или расширением),^{129, 130} вызванными внедряемым материалом. Такое изменение спектров позволяет использовать метод спектроскопии КР для качественного определения структурных деформаций ОСНТ и нанокристаллов, а также для выявления возможных химических взаимодействий между стенками НТ и введенным веществом.

В ряде работ указывается на возможность определения степени заполнения[‡] ОСНТ неорганическими соединениями по величине сдвига G-полос, достигающего 15–20 см⁻¹ по сравнению с их положением в незаполненных ОСНТ, а также по изменению профиля G-пика — его ширине и площади.^{13, 30, 94, 97, 127}

В настоящее время изучены колебательные спектры ОСНТ, заполненных как электронодонорными (Ag, Li, Rb, K, Cs), так и электроноакцепторными соединениями (Br₂, I₂, CrO₃, PbO, PbI₂, LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂).^{13, 30, 94, 97, 121, 131–138} Как уже отмечалось выше, в спектрах КР композитов «1D-кристалл@ОСНТ» наблюдаются значительные сдвиги RBM- и G-полос, которые зависят от химических свойств внедряемого соединения.¹³ Так, в спектрах композита

Ag@ОСНТ, полученных при энергии возбуждающего излучения 1.58 эВ, происходит сдвиг G-полос в область низких частот на величину ~6 см⁻¹ (от 1584 для ОСНТ до 1578 см⁻¹ для композита Ag@ОСНТ), а также изменение интенсивностей RBM-пиков при 200 и 228 см⁻¹ (рис. 20,a). В системе CrO₃@ОСНТ при энергии возбуждающего излучения 1.96 эВ наблюдаются сдвиг G-полос в высокоэнергетическую область на 19 см⁻¹ (с 1585 для ОСНТ до 1604 см⁻¹ для CrO₃@ОСНТ) (рис. 20,c), а также исчезновение RBM-пика при 142 см⁻¹ и сдвиг RBM-полосы при 159 см⁻¹ (до 160 см⁻¹, вставка на рис. 20,c), что свидетельствует о потере резонанса для нанотрубок диаметром 1.71 нм (RBM-мода при 142 см⁻¹) при внедрении в каналы ОСНТ акцептора электронов и о структурной деформации ОСНТ (о сжатии ОСНТ при кристаллизации в их каналах оксида хрома). Эти результаты свидетельствуют об эффективном переносе заряда Ag → ОСНТ и ОСНТ → CrO₃.

Отметим, что запись спектров КР при различных энергиях возбуждения позволяет получить более полное представление об электронной структуре систем «1D-кристалл@ОСНТ» с нанотрубками различной хиральности, поскольку в зависимости от энергии лазера резонансные условия соблюдаются только для определенных типов ОСНТ.^{129, 139–142} На рис. 20,b,d приведены спектры КР композитов Ag@ОСНТ и CrO₃@ОСНТ, полученные при энергиях возбуждения 2.41 и 2.71 эВ соответственно.¹³ Интересно, что в случае незаполненных ОСНТ диаметром

[‡] О степени заполнения судят по количеству электронов, приходящихся на один атом углерода.

1.0–1.5 нм при этих энергиях происходит возбуждение только полупроводниковых нанотрубок, в то время как в случае композитов (особенно Ag@ОСНТ) наблюдается возбуждение только металлических нанотрубок. Эти результаты свидетельствуют о сильном взаимодействии атомов углерода с атомами металла внедренного соединения, что может приводить не только к смещению уровня Ферми, но и к перестройке зонной структуры ОСНТ, вызванной переносом заряда.²⁸

Исследование ОСНТ, интеркалированных акцепторами электронов (S, Se, Te), показало, что величины сдвигов RBM- и G-мод в высокочастотную область равномерно увеличиваются с ростом электроотрицательности вводимых атомов. Это связано с увеличением эффективности переноса электронной плотности от атомов углерода ОСНТ к атомам халькогена.¹⁴³ Согласно данным резонансной спектроскопии КР, сдвиги RBM- и G-полос в спектрах композитов X@ОСНТ (X = S, Se, Te) с различным типом нанотрубок существенно различаются, что свидетельствует о селективном влиянии наночастиц халькогенов на электронную структуру ОСНТ. Это предположение было подтверждено данными ПЭМ: авторы наблюдали увеличение степени кристалличности внедренных соединений при переходе от серы к теллуру, что связано с ростом ковалентного радиуса халькогена и подстройкой структуры одномерного нанокристалла к диаметру ОСНТ.

Комплексное исследование нанокompозитов MHal@ОСНТ (M = K, Cu, Ag; Hal = Cl, Br, I) методом спектроскопии КР показало, что перенос электронной плотности между внедренными кристаллами MHal и стенками нанотрубки определяется не только родством к электрону аниона Hal, но и структурой кристалла, а также характером связи M–Hal.^{105, 144} Так, в композитах KI@ОСНТ электронное взаимодействие между кристаллами KI и атомами углерода ОСНТ отсутствует, в то время как в композитах CuHal@ОСНТ и AgHal@ОСНТ наблюдается сильное взаимодействие галогенидов меди и серебра, являющихся акцепторами электронов, с атомами углерода ОСНТ, что приводит к значительному изменению электронной структуры нанотрубок: понижению уровня Ферми, проявляющемуся в сдвиге G-полос в высокочастотную область на 18–23 см^{–1}. Установлено, что величина этих сдвигов зависит от химической природы внедряемых в каналы ОСНТ наночастиц и растет с увеличением родства к электрону у галогенов в ряду I → Br → Cl, что позволило предложить механизм переноса заряда от стенок нанотрубок к интеркалированным нанокристаллам через атомы галогена.

Электронное взаимодействие между ОСНТ и одномерными кристаллами CuHal и AgHal в большей степени проявлялось в случае металлических нанотрубок, что подтверждалось также результатами спектроскопии оптического поглощения нанокompозитов CuI@ОСНТ и AgI@ОСНТ. Вывод о переносе заряда со стенки ОСНТ на атомы галогена был подтвержден и данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В спектрах РФЭС нанокompозитов наблюдалось смещение полосы C_{1s} в сторону меньших энергий (на ~0.4 эВ), что свидетельствует о возникновении положительного заряда на атомах углерода нанотрубки. Однако количественная оценка заряда на атомах C затруднена в связи с изменением работы выхода электрона при внедрении вещества во внутренний канал нанотрубки. Снижение электронной плотности на стенках металлических нанотрубок в нанокompозитах MHal@ОСНТ (M = Cu, Ag; Hal = Cl, Br, I) приводит к переходу металлических нанотрубок в полупроводниковое состояние,^{105, 145, 146} а деинтеркаля-

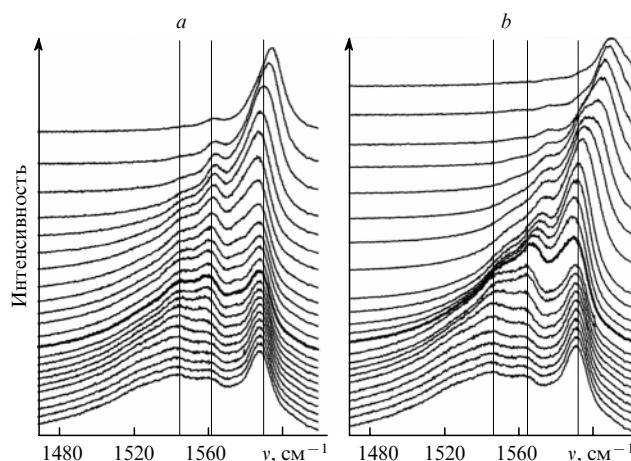


Рис. 21. Спектры КР заряженных ОСНТ при энергии возбуждения 1.92 эВ.¹⁴⁷

Нанотрубки заряжали, прикладывая разность потенциалов от 0 до –1.5 В (a) и от 0 до 1.5 В (b). В области от 0 до 0.7 В (или –0.7 В) потенциал изменяли с шагом 0.05 В, а в области от 0.7 В (или –0.7 В) до максимального потенциала 1.5 В (или –1.5 В) — с шагом 0.1 В (спектры приведены снизу вверх).

ция части внедренного в каналы НТ материала под воздействием электронного пучка¹¹⁰ позволяет осуществить контролируемый p–n-переход в единичной ОСНТ.

При исследовании спектров КР заряженных ОСНТ (заряджение ОСНТ проводилось в электрохимической ячейке с платиновыми электродами, модифицированными очищенными ОСНТ; в качестве электролита использовался 0.2 М раствор LiClO₄ в ацетонитриле) было найдено, что сдвиг G⁺- и G[–]-компонент G-моды в высокочастотную область происходит вне зависимости от прикладываемого потенциала (рис. 21).¹⁴⁷ Этот факт свидетельствует о неоднозначности интерпретации смещения электронной плотности в нанокompозитах «1D-кристалл@ОСНТ» по сдвигам фоновых колебаний в спектрах КР. Однако применение данного метода для исследования заряженных нанокompозитов AgI@ОСНТ (заряджение проводилось в электрохимической ячейке с платиновыми электродами, модифицированными нанокompозитом AgI@ОСНТ, в качестве электролита использовался 0.2 М раствор LiClO₄ в 1,2-диметоксэтаноле) позволило точно определить направление и величину переносимого заряда в нанокompозитах «1D-кристалл@ОСНТ» по сдвигу G⁺- и G[–]-компонент (рис. 22).¹⁴⁶ Таким образом, несмотря на сложность прямого определения направления переноса заряда в нанокompозитах «1D-кристалл@ОСНТ» по данным спектроскопии КР, совместное спектральное и электрохимическое исследование при различных потенциалах позволяет установить сдвиг энергии Ферми при внедрении различных соединений.

Следует отметить, что D-линии в спектре КР, наблюдаемые для нанотрубок в области 1300–1350 см^{–1}, также являются достаточно информативными. Их анализ позволяет получить качественную картину изменения структуры одностенных нанотрубок после их заполнения. В ряде работ обнаружено увеличение интенсивности D-пика в композитах «1D-кристалл@ОСНТ» по сравнению с интенсивностью этого пика в чистых нанотрубках (см. рис. 20, b–d), что связано с уменьшением степени упорядоченности ОСНТ после заполнения их наночастицами.^{13, 136}

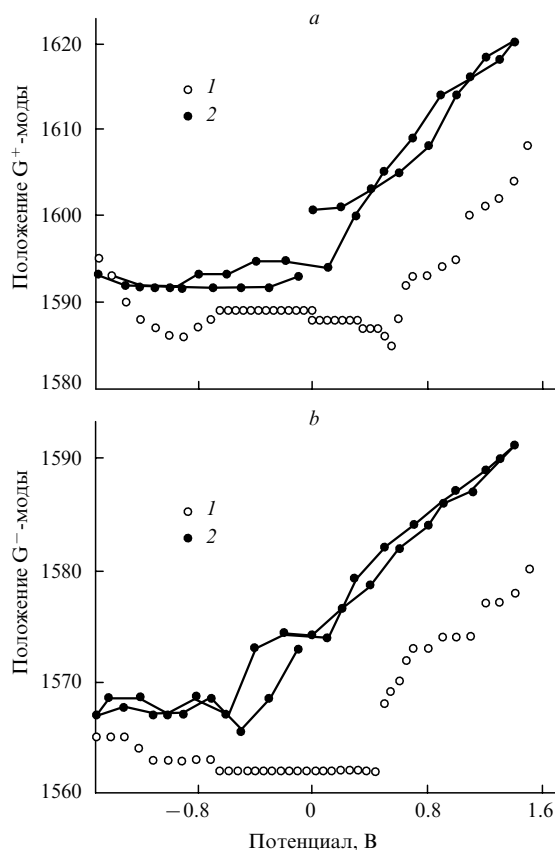


Рис. 22. Положения максимумов G^+ - и G^- -компонент в спектрах КР чистой ОСНТ (1) и нанокompозита $AgI@OSNT$ (2) (энергия возбуждения 1.92 эВ), полученные при *in situ* заряджении нанотрубок приложением разности потенциалов в интервале от -1.5 до 1.5 В.¹⁴⁶

Об изменении электронной структуры чистых нанотрубок после их заполнения можно судить не только по изменению спектров КР, но и по изменению электронных спектров поглощения. Так, сообщается об изменении интенсивности основных полос поглощения (вплоть до их полного исчезно-

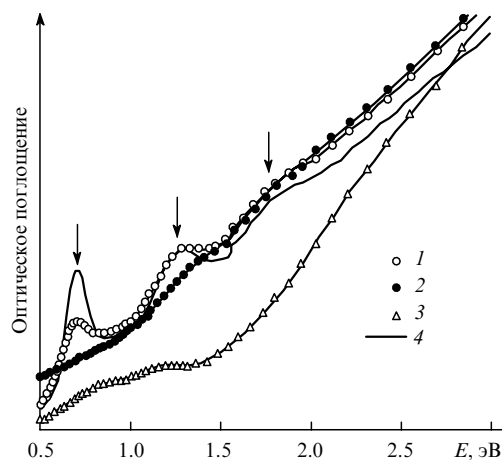


Рис. 23. Эволюция спектров оптического поглощения композитов $Li_xC@OSNT$ с различной стехиометрией.¹³⁵ $x = 0.04$ (1), 0.14 (2), 0.17 (3). Для примера приведен спектр поглощения чистых ОСНТ (4).

вения) полупроводниковых (E_{11}^s , E_{22}^s) и металлических (E_{11}^m) ОСНТ при их р- и п-допировании (например, атомами Li, рис. 23).¹³⁵ Помимо этого, в спектрах КР композитов могут наблюдаться увеличение фона, сдвиги полос на $0.1-0.2$ эВ (например, для $Li_{0.17}C$ на рис. 23) и появление новых полос поглощения.¹³⁵ Большинство наблюдаемых изменений можно объяснить на основе механизма переноса заряда в модели жесткой зонной структуры. При п-допировании ОСНТ происходит заполнение электронами зоны проводимости, в то время как при р-допировании электроны удаляются из этой зоны, что может привести к запрещению некоторых оптических переходов (во многом это касается переходов между первыми сингулярностями Ван Хофа — E_{11}^s и E_{11}^m). Так, постепенное удаление электронов с заселенных состояний ОСНТ приводит к гашению E_{11}^s -переходов.

VI. Заключение

Внедрение неорганических соединений во внутренние каналы одностенных углеродных нанотрубок позволяет направленно изменять электронные свойства ОСНТ. Так, внедрение акцепторов электронов ($MHal$, где $M = Cu, Ag$; $Hal = Cl, Br, I$) в металлические нанотрубки приводит к переносу электронной плотности со стенок ОСНТ на одномерный кристалл, что вызывает переход системы в полупроводниковое состояние. Напротив, внедрение доноров электронов в каналы полупроводниковых ОСНТ может привести к возникновению электронной проводимости композита «1D-кристалл@ОСНТ» в результате увеличения электронной плотности на стенках нанотрубок. Такой подход позволяет управлять электронной структурой ОСНТ, а также создавать принципиально новые наносистемы, такие как квантовые нити,¹²⁰ единичные нанотрубки с р–п-переходом и нанокабели (в случае внедрения проводника в полупроводниковую трубку).¹⁴⁸ В этой связи нанокompозиты на основе одностенных углеродных нанотрубок считаются чрезвычайно перспективными для применения в качестве элементов нанoeлектроники.

В одной из недавних работ¹⁴⁹ показана возможность создания на основе композитов $CrO_3@OSNT$ эффективных электродов для симметричных суперконденсаторов, позволяющих достигать необычайно высоких скоростей зарядки благодаря протеканию реакций между нанокристаллами CrO_x и электролитом. Трубки, заполненные нанокристаллами CuI , характеризуются низкой работой выхода электрона, что может быть использовано при изготовлении автоэлектронных эмиттеров современных электролюминесцентных трубок и рентгеновских минитрубок.¹⁵⁰ Это лишь первые примеры использования уникальных свойств интеркалированных ОСНТ, реальные масштабы применения таких нанокompозитов пока не поддаются оценке. Требуется дальнейшее развитие методов внедрения различных соединений во внутренние каналы ОСНТ и методов изучения подобных нанокompозитов.

Мы надеемся, что приведенные в обзоре сведения стимулируют развитие подходов к формированию, исследованию и применению низкоразмерных наноструктур на основе углеродных нанотрубок.

Авторы выражают благодарность коллективу лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН за плодотворные обсуждения и предоставленные материалы исследований. Работа выполнена в рамках Федеральной целевой научно-технической программы (проект № 02.513.12.3012).

Литература

1. S.Iijima, T.Ichihashi. *Nature (London)*, **363**, 603 (1993)
2. D.S.Bethune, C.H.Klang, M.S.de Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers. *Nature (London)*, **363**, 605 (1993)
3. S.Iijima. *Nature (London)*, **354**, 56 (1991)
4. R.Saito, R.Saito, M.Fujita, M.Fujita, G.Dresselhaus, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2204 (1992)
5. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, R.Saito. *Carbon*, **33**, 883 (1995)
6. S.J.Tans, A.R.M.Verschuieren, C.Dekker. *Nature (London)*, **393**, 49 (1998)
7. J.C.Charlier, P.Lambin. *Phys. Rev. B*, **57**, R15037 (1998)
8. J.W.G.Wilder, L.C.Venema, A.G.Rinzler, R.E.Smalley, C.Dekker. *Nature (London)*, **391**, 59 (1998)
9. T.W.Odom, J.L.Huang, P.Kim, C.M.Lieber. *Nature (London)*, **391**, 62 (1998)
10. T.W.Odom, J.L.Huang, P.Kim, C.M.Lieber. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2794 (2000)
11. P.X.Hou, C.Liu, H.M.Cheng. *Carbon*, **46**, 2003 (2008)
12. P.Chaturvedi, P.Verma, A.Singh, P.K.Chaudhary, Harsh, P.K.Basu. *Dence Sci. J.*, **58**, 591 (2008)
13. P.Corio, A.P.Santos, P.S.Santos, M.L.A.Temperini, V.W.Brar, M.A.Pimenta, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 475 (2004)
14. M.Monthieux, E.Flahaut, J.P.Cleuziou. *J. Mater. Res.*, **21**, 2774 (2006)
15. M.S.Arnold, A.A.Green, J.F.Hulvat, S.I.Stupp, M.C.Hersam. *Nat. Nanotechnol.*, **1**, 60 (2006)
16. R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Phys. Rev. B*, **53**, 2044 (1996)
17. J.C.Charlier, T.W.Ebbesen, P.Lambin. *Phys. Rev. B*, **53**, 11108 (1996)
18. M.Ouyang, J.L.Huang, C.M.Lieber. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1018 (2002)
19. J.U.Lee, P.P.Gipp, C.M.Heller. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 145 (2004)
20. H.J.Dai, J.Kong, C.W.Zhou, N.Franklin, T.Tombler, A.Cassell, S.S.Fan, M.Chapline. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 11246 (1999)
21. P.C.Collins, M.S.Arnold, P.Avouris. *Science*, **292**, 706 (2001)
22. V.Derycke, R.Martel, J.Appenzeller, P.Avouris. *Nano Lett.*, **1**, 453 (2001)
23. A.Bachtold, P.Hadley, T.Nakanishi, C.Dekker. *Science*, **294**, 1317 (2001)
24. A.Bachtold, P.Hadley, T.Nakanishi, C.Dekker. *Physica E*, **16**, 42 (2003)
25. G.Brown, S.R.Bailey, M.Novotny, R.Carter, E.Flahaut, K.S.Coleman, J.L.Hutchison, M.L.H.Green, J.Sloan. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **76**, 457 (2003)
26. G.Brown, S.R.Bailey, J.Sloan, C.G.Xu, S.Friedrichs, E.Flahaut, K.S.Coleman, J.L.Hutchison, R.E.Dunin-Borkowski, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 845 (2001)
27. J.L.Hutchison, N.Grobert, R.M.Zakalyukin, A.A.Eliseev, M.V.Chernisheva, A.S.Kumnskov, Y.V.Grigoriev, A.V.Krestinin, B.Freitag, N.A.Kiselev. *AIP Conf. Proc.*, **999**, 79 (2008)
28. П.Н.Дьячков. *Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения*. Бинном, Москва, 2006
29. E.L.Sceats, J.C.Green, S.Reich. *Phys. Rev. B*, **73**, 125441 (2006)
30. S.B.Fagan, A.G.S.Filho, J.M.Filho, P.Corio, M.S.Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.*, **406**, 54 (2005)
31. H.Kataura, Y.Maniwa, M.Abe, A.Fujiwara, T.Kodama, K.Kikuchi, H.Imahori, Y.Misaki, S.Suzuki, Y.Achiba. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **74**, 349 (2002)
32. M.M.Rahman, M.Kisaku, T.Kishi, T.A.Roman, W.A.Dino, H.Nakanishi, H.Kasai. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 742 (2005)
33. M.Weissmann, G.Garcia, M.Kiwi, R.Ramirez, C.C.Fu. *Phys. Rev. B*, **73**, 125435 (2006)
34. J.Sloan, A.I.Kirkland, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 1319 (2002)
35. M.Monthieux. *Carbon*, **40**, 1809 (2002)
36. J.Sloan, A.I.Kirkland, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *C. R. Phys.*, **4**, 1063 (2003)
37. Y.K.Chen, A.Chu, J.Cook, M.L.H.Green, P.J.F.Harris, R.Heesom, M.Humphries, J.Sloan, S.C.Tsang, J.F.C.Turner. *J. Mater. Chem.*, **7**, 545 (1997)
38. Z.X.Zhang, Z.Y.Pan, Q.We, Z.J.Li, L.K.Zang, Y.X.Wang. *Int. J. Mod. Phys. B*, **17**, 4667 (2003)
39. M.L.Cohen. *AIP Conf. Proc.*, **590**, 297 (2001)
40. M.H.Du, H.P.Cheng. *Phys. Rev. B*, **68**, 113402 (2003)
41. S.Okada. *Phys. Rev. B*, **72**, 153409 (2005)
42. Y.F.Li, T.Kaneko, T.Ogawa, M.Takahashi, R.Hatakeyama. *Chem. Commun.*, 254 (2007)
43. P.M.Ajayan, S.Iijima. *Nature (London)*, **361**, 333 (1993)
44. M.R.Pederson, J.Q.Broughton. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2689 (1992)
45. A.Govindaraj, B.C.Satishkumar, M.Nath, C.N.R.Rao. *Chem. Mater.*, **12**, 202 (2000)
46. J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, J.L.Hutchison, K.S.Coleman, V.C.Williams, J.B.Claridge, A.P.E.York, C.Xu, S.R.Bailey, G.Brown, S.Friedrichs, M.L.H.Green. *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 191 (2000)
47. E.G.Rakov. In *Nanomaterials Handbook*. (Ed. Y.Gogotsi). CRC Press, London, 2006
48. S.Seraphin, D.Zhou, J.Jiao, J.C.Withers, R.Loutfy. *Nature (London)*, **362**, 503 (1993)
49. A.Leonhardt, A.Ritschel, R.Kozhuharova, A.Graff, T.Muhl, R.Huhle, I.Monch, D.Elefant, C.M.Schneider. *Diam. Relat. Mater.*, **12**, 790 (2003)
50. J.Y.Dai, J.M.Lauerhaas, A.A.Setlur, R.P.H.Chang. *Chem. Phys. Lett.*, **258**, 547 (1996)
51. C.-H.Kiang, J.-S.Choi, T.T.Tran, A.D.Bacher. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7449 (1999)
52. F.Beguine, E.Flahaut, A.Linares-Solano, J.Pinson. *Lect. Notes Phys.*, **667**, 495 (2006)
53. P.M.Ajayan, T.W.Ebbesen. *Rep. Prog. Phys.*, **60**, 1025 (1997)
54. N.Demoncy, O.Stephan, N.Brun, C.Collieux, A.Loiseau, H.Pascard. *Eur. Phys. J., B*, **4**, 147 (1998)
55. A.Loiseau, H.Pascard. *Chem. Phys. Lett.*, **256**, 246 (1996)
56. M.Monthieux, B.W.Smith, B.Burteaux, A.Claye, J.E.Fischer, D.E.Luzzi. *Carbon*, **39**, 1251 (2001)
57. J.Liu, A.G.Rinzler, H.J.Dai, J.H.Hafner, R.K.Bradley, P.J.Boul, A.Lu, T.Iverson, K.Shelimov, C.B.Huffman, F.Rodriguez-Macias, Y.S.Shon, T.R.Lee, D.T.Colbert, R.E.Smalley. *Science*, **280**, 1253 (1998)
58. S.C.Tsang, Y.K.Chen, P.J.F.Harris, M.L.H.Green. *Nature (London)*, **372**, 159 (1994)
59. B.C.Satishkumar, A.Govindaraj, J.Mofokeng, G.N.Subbanna, C.N.R.Rao. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29**, 4925 (1996)
60. B.W.Smith, D.E.Luzzi. *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 169 (2000)
61. H.Z.Geng, X.B.Zhang, S.H.Mao, A.Kleinhammes, Y.Wu, O.Zhou. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*, **229**, U919 (2005)
62. J.Chancolon, F.Archaimebault, A.Pineau, S.Bonnamy. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 82 (2006)
63. C.Pan, M.S.Chandrasekharaiah, D.Agan, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *J. Phys. Chem.*, **96**, 6752 (2002)
64. K.Hirahara, K.Suenaga, S.Bandow, H.Kato, T.Okazaki, H.Shinohara, S.Iijima. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5384 (2000)
65. T.Okazaki, T.Shimada, K.Suenaga, Y.Ohno, T.Mizutani, J.Lee, Y.Kuk, H.Shinohara. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **76**, 475 (2003)
66. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **174**, 1191 (2004)
67. А.И.Ивановский. *Журн. неорг. химии*, **48**, 1 (2003)
68. P.M.F.J.Costa, J.Sloan, T.Rutherford, M.L.H.Green. *Chem. Mater.*, **17**, 6579 (2005)
69. J.Sloan, D.M.Wright, H.G.Woo, S.Bailey, G.Brown, A.P.E.York, K.S.Coleman, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 699 (1999)

70. A.A.Eliseev, M.V.Chernysheva, N.I.Verbitskii, E.A.Kiseleva, A.V.Lukashin, Y.D.Tretyakov, N.A.Kiselev, O.M.Zhigalina, R.M.Zakalyukin, A.L.Vasiliev, A.V.Krestinin, J.L.Hutchison, B.Freitag. *Chem. Mater.*, **21** (2009) (in the press)
71. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, H.Hiura, K.Tanigaki. *Science*, **265**, 1850 (1994)
72. T.W.Ebbesen. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 951 (1996)
73. E.Dujardin, T.W.Ebbesen, A.Krishnan, M.M.J.Treacy. *Adv. Mater.*, **10**, 1472 (1998)
74. D.Ugarte, A.Chatelain, W.A.deHeer. *Science*, **274**, 1897 (1996)
75. D.Ugarte, T.Stockli, J.M.Bonard, A.Chatelain, W.A.de Heer. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **67**, 101 (1998)
76. G.Korneva, Y.G.Gogotsi, D.Halverson, G.Friedman, J.-C.Bradley, K.G.Kornev. *Nano Lett.*, **5**, 879 (2005)
77. A.Hashimoto, H.Yorimitsu, K.Ajima, K.Suenaga, H.Isobe, A.Miyawaki, M.Yudasaka, S.Iijima, E.Nakamura. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **101**, 8527 (2004)
78. J.Sloan, J.Hammer, M.Zwiefka-Sibley, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 347 (1998)
79. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **167**, 945 (1997)
80. J.Mittal, M.Monthieux, H.Allouche, O.Stephan. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 311 (2001)
81. X.R.Ye, Y.H.Lin, C.M.Wang, M.H.Engelhard, Y.Wang, C.M.Wai. *J. Mater. Chem.*, **14**, 908 (2004)
82. Z.Y.Sun, L.Fu, Z.M.Liu, B.X.Han, Y.Q.Liu, J.M.Du. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 691 (2006)
83. E.H.Lock, W.Merchan-Merchan, J.D'Arcy, A.V.Saveliev, L.A.Kennedy. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13655 (2007)
84. Z.M.Liu, B.X.Han. *Adv. Mater.*, **21**, 825 (2009)
85. J.Xie, X.B.Zhao, G.S.Cao, M.J.Zhao. *Electrochim. Acta*, **50**, 2725 (2005)
86. L.Q.Jiang, L.Gao. *Chem. Mater.*, **15**, 2848 (2003)
87. A.N.Khlobystov, D.A.Britz, J.W.Wang, S.A.O'Neil, M.Poliakoff, G.A.D.Briggs. *J. Mater. Chem.*, **14**, 2852 (2004)
88. C.G.Xu, J.Sloan, G.Brown, S.Bailey, V.C.Williams, S.Friedrichs, K.S.Coleman, E.Flahaout, J.L.Hutchison, R.E.Dunin-Borkowski, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 2427 (2000)
89. P.M.Ajayan, O.Stephan, P.Redlich, C.Collie. *Nature (London)*, **375**, 564 (1995)
90. S.Friedrichs, U.Falke, M.L.H.Green. *ChemPhysChem*, **6**, 300 (2005)
91. J.Sloan, S.Friedrichs, R.R.Meyer, A.I.Kirkland, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Inorg. Chim. Acta*, **330**, 1 (2002)
92. A.I.Kirkland, M.R.Meyer, J.Sloan, J.L.Hutchison. *Microsc. Microanal.*, **11**, 401 (2005)
93. X.Fan, E.C.Dickey, P.C.Eklund, K.A.Williams, L.Grigorian, R.Buczko, S.T.Pantelides, S.J.Pennycook. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4621 (2000)
94. M.Hulman, M.Hulman, H.Kuzmany, H.Kuzmany, M.F.J.Costa Pedro, P.M.F.J.Costa, S.Friedrichs, S.Friedrichs, L.H.Green Malcolm, M.L.H.Green. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 2068 (2004)
95. N.Thamavaranukup, H.A.Hoppe, L.Ruiz-Gonzalez, P.M.F.J.Costa, J.Sloan, A.Kirkland, M.L.H.Green. *Chem. Commun.*, 1686 (2004)
96. R.Carter, J.Sloan, A.I.Kirkland, R.R.Meyer, P.J.D.Lindan, G.Lin, M.L.H.Green, A.Vlandas, J.L.Hutchison, J.Harding. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 215501 (2006)
97. E.Flahaout, J.Sloan, S.Friedrichs, A.I.Kirkland, K.S.Coleman, V.C.Williams, N.Hanson, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Chem. Mater.*, **18**, 2059 (2006)
98. J.Sloan, M.C.Novotny, S.R.Bailey, G.Brown, C.Xu, V.C.Williams, S.Friedrichs, E.Flahaout, R.L.Callender, A.P.E.York, K.S.Coleman, M.L.H.Green, R.E.Dunin-Borkowski, J.L.Hutchison. *Chem. Phys. Lett.*, **329**, 61 (2000)
99. H.Shiozawa, T.Pichler, C.Kramberger, A.Gruneis, M.Knupfer, B.Buchner, V.Zolyomi, J.Koltai, J.Kurti, D.Batchelor, H.Kataura. *Phys. Rev. B*, **77**, 153402 (2008)
100. C.Kramberger, H.Rauf, M.Knupfer, H.Shiozawa, D.Batchelor, A.Rubio, H.Kataura, T.Pichler. *Phys. Rev. B*, **79**, 195442 (2009)
101. H.Shiozawa, T.Pichler, C.Kramberger, M.Rummeli, D.Batchelor, Z.Liu, K.Suenaga, H.Kataura, S.R.P.Silva. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 046804 (2009)
102. J.Cao, J.L.Sun, J.Hong, H.Y.Li, H.Z.Chen, M.Wang. *Adv. Mater.*, **16**, 84 (2004)
103. M.Nath, P.V.Teredesai, D.V.S.Muthu, A.K.Sood, C.N.R.Rao. *Curr. Sci. India*, **85**, 956 (2003)
104. Y.Q.Liu, L.Gao. *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 365 (2005)
105. М.В.Чернышева. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2008
106. R.Pfeiffer, H.Kuzmany, T.Pichler, H.Kataura, Y.Achiba, M.Melle-Franco, F.Zerbetto. *Phys. Rev. B*, **69**, 035404 (2004)
107. R.M.Rudiger, J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, A.I.Kirkland, M.C.Novotny, S.R.Bailey, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Science*, **289**, 1324 (2009)
108. B.W.Smith, M.Monthieux, D.E.Luzzi. *Nature (London)*, **396**, 323 (1998)
109. A.N.Khlobystov, D.A.Britz, A.Ardavan, G.A.D.Briggs. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 245507 (2004)
110. N.A.Kiselev, R.M.Zakalyukin, O.M.Zhigalina, N.Grobert, A.S.Kumskov, Y.V.Grigoriev, M.V.Chernysheva, A.A.Eliseev, A.V.Krestinin, Y.D.Tretyakov, B.Freitag, J.L.Hutchison. *J. Microsc.*, **232**, 335 (2008)
111. J.S.Bendall, A.Ilie, M.E.Welland, J.Sloan, M.L.H.Green. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 6569 (2006)
112. S.Friedrichs, R.R.Meyer, J.Sloan, A.I.Kirkland, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Phys. Solid State*, **44**, 463 (2002)
113. R.R.Meyer, J.Sloan, R.E.Dunin-Borkowski, A.I.Kirkland, M.C.Novotny, S.R.Bailey, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Science*, **289**, 1324 (2000)
114. A.K.Ivanov-Shitz. *Crystallogr. Rep.*, **52**, 302 (2007)
115. J.Krug, L.Sieg. *Phys. Chem.*, **7**, 739 (1952)
116. Н.А.Киселев, Р.М.Закалюкин, А.С.Кумсков, А.Л.Васильев, А.В.Крестинин, М.В.Чернышева, А.А.Елисеев. 2-я Школа «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и микроиндустрии. Пространственные характеристики наноматериалов и наноструктур». (Тез. докл.). Черноголовка, 2009
117. R.N.Schock, J.C.Jamieson. *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1527 (1969)
118. P.W.Bridgman. *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **76**, 1 (1945)
119. J.Sloan, S.J.Grosvenor, S.Friedrichs, A.I.Kirkland, J.L.Hutchison, M.L.H.Green. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1156 (2002)
120. J.J.Zhao, R.H.Xie. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **3**, 459 (2003)
121. L.Grigorian, K.A.Williams, S.Fang, G.U.Sumanasekera, A.L.Loper, E.C.Dickey, S.J.Pennycook, P.C.Eklund. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5560 (1998)
122. H.Hongo, F.Nihey, M.Yudasaka, T.Ichihashi, S.Iijima. *Physica B*, **323**, 244 (2002)
123. Y.Guo, Y.Kong, W.Guo, H.Gao. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, **1**, 93 (2004)
124. Y.J.Kang, J.Choi, C.Y.Moon, K.J.Chang. *Phys. Rev. B*, **71**, 115441 (2005)
125. В.В.Хвостов, Л.А.Чернозатонский, З.Я.Косаковская, В.В.Бабаев, М.Б.Гусева. *Письма в ЖЭТФ*, **56**, 280 (1992)
126. Е.Г.Гальперн, А.Р.Сабиров, И.В.Станкевич, А.Л.Чистяков, Л.А.Чернозатонский. *Физика тв. тела*, **44**, 599 (2002)
127. N.Caudal, A.M.Saitta, M.Lazzeri, F.Mauri. *Phys. Rev. B*, **75**, 115423 (2007)
128. A.M.Rao, E.Richter, S.Bandow, B.Chase, P.C.Eklund, K.A.Williams, S.Fang, K.R.Subbaswamy, M.Menon, A.Thess, R.E.Smalley, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *Science*, **275**, 187 (1997)

129. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, A.Jorio, A.G.Souza, R.Saito. *Carbon*, **40**, 2043 (2002)
130. A.Jorio, M.A.Pimenta, A.G.Souza, R.Saito, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus. *New J. Phys.*, **5**, 157 (2003)
131. A.M.Rao, P.C.Eklund, S.Bandow, A.Thess, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **388**, 257 (1997)
132. S.Gupta, M.Hughes, A.H.Windle, J.Robertson. *J. Appl. Phys.*, **95**, 2038 (2004)
133. N.Bendiab, E.Anglaret, J.L.Bantignies, A.Zahab, J.L.Sauvajol, P.Petit, C.Mathis, S.Lefrant. *Phys. Rev. B*, **64**, 245424 (2002)
134. N.Bendiab, A.Righi, E.Anglaret, J.L.Sauvajol, L.Duclaux, F.Beguín. *Chem. Phys. Lett.*, **339**, 305 (2001)
135. J.L.Sauvajol, N.Bendiab, E.Anglaret, P.Petit. *C. R. Phys.*, **4**, 1035 (2003)
136. P.Puech, A.Bassil, J.Gonzalez, C.Power, E.Flahaut, S.Barrau, P.Demont, C.Lacabanne, E.Perez, W.S.Bacsa. *Phys. Rev. B*, **72**, 155436 (2005)
137. M.Sendova, E.Flahaut, B.DeBono. *J. Appl. Phys.*, **98**, (2005)
138. K.R.Kissell, K.B.Hartman, P.A.W.Van der Heide, L.J.Wilson. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 17425 (2006)
139. A.Jorio, C.Fantini, M.A.Pimenta, R.B.Capaz, G.G.Samsonidze, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, J.Jiang, N.Kobayashi, A.Gruneis, R.Saito. *Phys. Rev. B*, **71**, 075401 (2005)
140. M.S.Dresselhaus, P.C.Eklund. *Adv. Phys.*, **49**, 705 (2000)
141. S.D.M.Brown, P.Corio, A.Marucci, M.S.Dresselhaus, M.A.Pimenta, K.Kneipp. *Phys. Rev. B*, **61**, R5137 (2000)
142. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus. In *Carbon Nanotubes*. (Ed. Ph.Avouris). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2001
143. M.V.Chernysheva, E.A.Kiseleva, N.I.Verbitskii, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Y.D.Tretyakov, S.V.Savilov, N.A.Kiselev, O.M.Zhigalina, A.S.Kumskov, A.V.Krestinin, J.L.Hutchison. *Physica E*, **40**, 2283 (2008)
144. М.В.Харламова, М.М.Бржезинская, А.С.Виноградов, И.П.Суздалев, Ю.В.Максимов, В.К.Ишменник, С.В.Новичихин, А.В.Крестинин, Л.В.Яшина, А.В.Лукашин, Ю.Д.Третьяков, А.А.Елисеев. *Рос. нанотехнол.*, **4**, (2009) (в печати)
145. M.V.Chernysheva, A.A.Eliseev, A.V.Lukashin, Y.D.Tretyakov, S.V.Savilov, N.A.Kiselev, O.M.Zhigalina, A.S.Kumskov, A.V.Krestinin, J.L.Hutchison. *Physica E*, **37**, 62 (2007)
146. A.A.Eliseev, L.V.Yashina, M.V.Kharlamova, N.I.Verbitsky, M.V.Chernysheva, M.Brzhazinskaya, A.S.Vinogradov, A.V.Krestinin, N.A.Kiselev. *Carbon*, **47** (2009) (in the press)
147. M.Kalbac, L.Kavan, L.Dunsch, M.S.Dresselhaus. *Nano Lett.*, **8**, 1257 (2008)
148. Z.Zhou, J.J.Zhao, Z.F.Chen, X.P.Gao, J.P.Lu, P.V.Schleyer, C.K.Yang. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2529 (2006)
149. G.Lota, E.Frackowiak, J.Mittal, M.Monthieux. *Chem. Phys. Lett.*, **434**, 73 (2007)
150. А.А.Жуков, А.А.Елисеев, М.В.Чернышева, В.К.Гартман, Д.Н.Борисенко. *Письма в ЖЭТФ*, **90** (2009) (в печати)

PREPARATION METHODS AND PROPERTIES OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES FILLED BY INORGANIC COMPOUNDS

A.A.Eliseev, M.V.Kharlamova, M.V.Chernysheva, A.V.Lukashin, Yu.D.Tretyakov, A.S.Kumskov, N.A.Kiselev

*Department of Materials Science, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)939-0998
A.V.Shubnikov Institute of Crystallography, Russian Academy of Sciences
59, Leninsky prosp., 119333 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-1011*

Systematic analysis of modern methods for filling of internal channels of single-walled carbon nanotubes (SWNT) are analyzed systematically. *In situ* and *ex situ* strategies based on the incorporation of inorganic material from gaseous and liquid phases, as well as the methods for nanocrystal formation *via* chemical reactions in SWNT channels are described. The comparative assessment of the considered methods is performed and the basic requirements for successful formation of nanocomposites «1D-crystal@SWNT» are formulated. The functional properties of intercalated single-walled carbon nanotubes and possibilities of their application in modern nanotechnology are considered.

Bibliography — 150 references.

Received 14th May 2009