

Кумсков Андрей Сергеевич

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

Специальность 01.04.07 — физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013 г.

Работа выполнена в лаборатории электронной микроскопии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук.

Научный руководитель: Киселев Николай Андреевич, доктор биологических наук, профессор, член-корр. РАН

Официальные оппоненты: Гутаковский Антон Константинович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ИФП СО РАН

Имамов Рафик Мамедович, доктор физико-математических наук, профессор, научный советник, ИК РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук.

Защита диссертации состоится «__» _____ 2013 года в __ ч. __ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр-т. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук.

Автореферат разослан «__» _____ 2013г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.114.01

кандидат физико-математических наук

В.М. Каневский

Общая характеристика работы

Актуальность темы

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

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

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

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

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

Впервые получены следующие результаты:

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

Практическая значимость работы

Мета-нанотрубки X@ОСНТ рассматриваются потенциально перспективными материалами для применения в качестве элементов в наноэлектронике, как полевые эмиттеры и конденсаторы [1]. Внедрение неорганических соединений во внутренний канал ОСНТ позволяет направленно изменять электрофизические свойства ОСНТ. Поэтому исследование таких нанокompозитов вполне обосновано. Представляет интерес исследование 1D кристаллов и их отличие от соответствующих 3D кристаллов.

Личный вклад диссертанта

Автором лично выполнены следующие этапы работы:

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

Основные положения, выносимые на защиту

- Атомные модели 1DCuBr@ОСНТ, 1DAgBr@ОСНТ и 1DCuI@ОСНТ.
- Структурные различия 1D кристаллов по сравнению с 3D кристаллами.
- Расположение катионов в 1D кристаллах.
- Фазовый переход структуры анионной подрешетки 1Dгекс↔1Dкуб во

внутреннем канале.

- Явление вращения и осцилляции 1D CuI во внутреннем канале ОСНТ, выход из канала через микродефекты с образованием нанокристаллов: наблюдение и интерпретация.
- Методика исследования радиационно-чувствительных X@ОСНТ.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на молодежном конкурсе Института кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН 2009, 2012 г. На международных и национальных конференциях: XXI, XXII, XXIII, XXIV РКЭМ, Черноголовка 2006, 2008, 2010, 2012 гг.; РСНЭ-2007, Москва, 2007 г.; ЕМММ–2007, Moscow, 2007; XIV НКРК-2010, Москва, 2008, 2010 гг.; ММПСН-2008, Москва, 2008 г.; Microscience-2010, London, UK, 2010 г.; Intermatic-2010, Москва 2010 г.; EMC-2012, Manchester, UK, 2012.

Публикации

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

Структура и объем диссертации

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

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

Содержание работы

Во введении приводится общая характеристика диссертационной работы: показана актуальность темы исследований, сформулированы цели, представлены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна работы, показана практическая ценность полученных результатов, приведены сведения об апробации работы.

В первой главе представлены сведения об истории открытия ОСНТ, методах получения, их структурных и электрофизических свойствах. Рассмотрены области возможного применения ОСНТ и проблемы с этим связанные. Также предложены методы изменения их электронной структуры, методом кристаллизации различных веществ во внутреннем канале, для получения нанокompозитов (мета-нанотрубок) 1D кристалл@ОСНТ. Рассмотрены сами методы кристаллизации и физические свойства композитов (мета-нанотрубок) 1D кристалл@ОСНТ. Особое внимание уделено *ex-situ* методу заполнения и кристаллизации – заполнению из расплава. В заключительной части данной главы рассмотрены электрофизические свойства однослойного, двухслойного графена и их поведение под электронным пучком.

Во второй главе приведены экспериментальные методы получения ОСНТ, нанокompозитов (мета-нанотрубок) 1D кристалл@ОСНТ и методы их структурных исследований. ОСНТ получали электродуговым синтезом в присутствии катализатора (Ni) в ИПХФ РАН. Заполнение нанотрубок из жидкой фазы с последующей кристаллизацией выполнялось в ФНМ МГУ. Мета-нанотрубки X@ОСНТ являются радиационно-чувствительными материалами. Изображения 1D кристаллов может быть получено только на приборах с экстремально малым значением C_s . В этой связи первоначально использовали приборы JEM 4000EX (400 кВ), JEM 3000 F (100 кВ) (Департамент материаловедения Оксфордского университета), а в дальнейшем, после разработки корректора сферической абберации, на приборе FEI Titan 80-300 и 60-300 с $C_s \approx 0,005$ мм (FEI Нидерланды). С корректором атомарное

разрешение достигается и при 60 кВ, что было использовано при исследовании нанокompозита 1D $\text{SnTe}@$ ОСНТ, особенно чувствительного к облучению электронами. Снимки делались на CCD камере со временем экспозиции 0,25 с и 0,5 с.

Обработку изображений и моделирование производили в следующей последовательности:

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

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

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

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

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

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

7) По рабочей атомной модели всего нанокompозита 1D кристалл@ОСНТ получали расчетное изображение в широком диапазоне дефокусировки ($\pm\Delta f$) с учетом индексов (n,m) ОСНТ, параметров электронного микроскопа (ускоряющее напряжение, коэффициент сферической аберрации, расходимость

пучка, астигматизм) и передаточной функции микроскопа. Использовалась программа Diamond (3,0a) совместно с программами Родригеса и Белтрана [2] simulaTEM.

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

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

В третьей главе представлены результаты электронно-микроскопических исследований и моделирования нанотрубок и трех типов нанокompозитов на их основе (мета-нанотрубок X@ОСНТ). Анализ изображений и моделирование проводились в порядке, указанном в предыдущей главе.

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ).

Исследованы микрофотографии пустых (незаполненных) нанотрубок и сделаны выводы об их хиральности, так как она принимается во внимание при построении расчетных изображений. Трубки имели структуру типа «зиг-заг» $(n,0)$ и хиральную $(n \neq m)$. Средний диаметр нанотрубок D_m находился 1,3-1,4 нм. На **Рис. 1** показан фрагмент пустой ОСНТ и компьютерное моделирование изображения нанотрубки с параметрами $(17,0)$. На «виде сбоку» стенки нанотрубки обнаруживается периодичность кластеров углерода 0,2 нм. На **Рис. 1 (в)** показан фрагмент слоя графена $d_c=0,206-0,208$ нм (расчетное). Вертикальная стрелка показывает «вид сбоку» вдоль стенки нанотрубки с хиральностью $(n,0)$. По измерениям на микрофотографиях $d_c=0,2$ нм. На **Рис. 1 (г)** показана нанотрубка с хиральностью (n,m) . Наблюдается сложная картина наложения стенок нанотрубки.

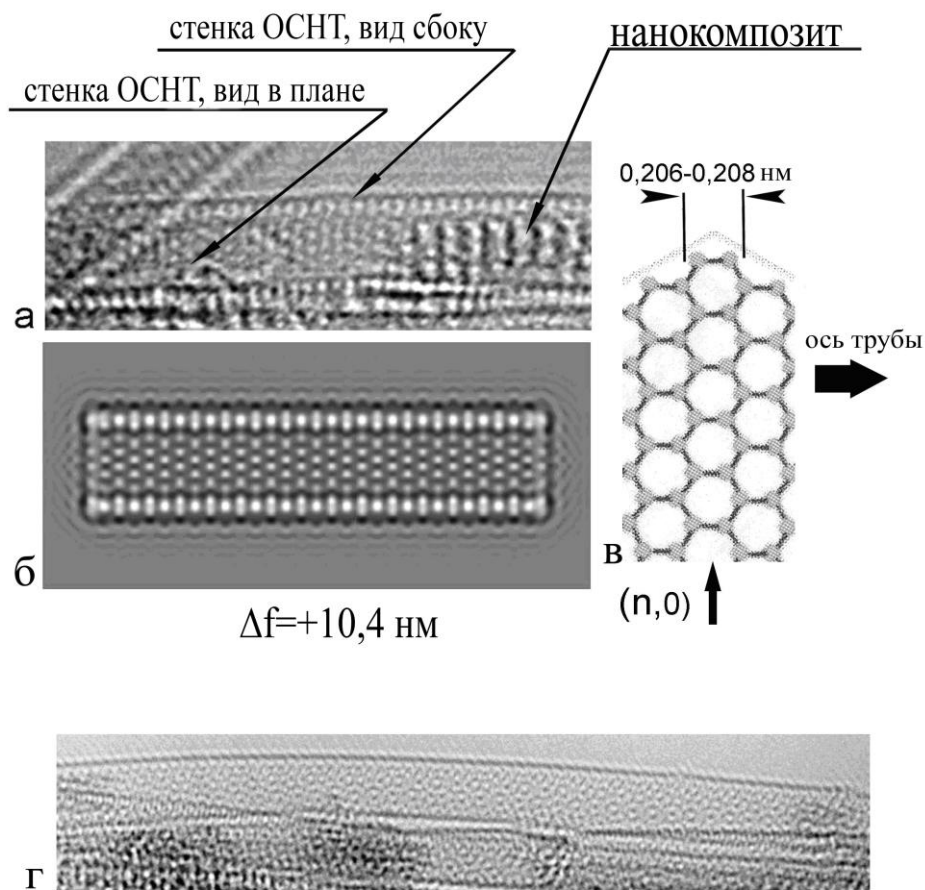


Рис. 1. ОСНТ.

(а) ОСНТ (17,0).

(б) Компьютерное моделирование.

(в) Схематическое изображение слоя графена.

(г) Нанотрубка с хиральностью

(n,m).

Наноккомпозит 1DCuBr@ОСНТ.

На ВРЭМ изображениях наноккомпозита 1DCuBr@ОСНТ выявлена гексагональная (hex) и кубическая (cubic) анионная подрешетка с октаэдрическим (o) и тетраэдрическим (t) расположением катионов (**рис. 2**). Моделирование с гексагональной подрешеткой производилось на основе структуры CuBr с параметрами решетки $a=0,409$ нм, $c=0,666$ нм (**рис. 3**), пространственная группа $R\bar{6}_3MC$ [3]. Размерные характеристики 1DCuBr@ОСНТ приведены в **таблице 1**.

Моделирование кубической анионной подрешетки наноккомпозита 1DCuBr@ОСНТ производилось на основе кубической модификации 3D CuBr пространственная группа $Fm\bar{3}m$, с октаэдрически расположенными катионами. Этот тип структуры наблюдался на диаграмме состояния при высоком давлении [5].

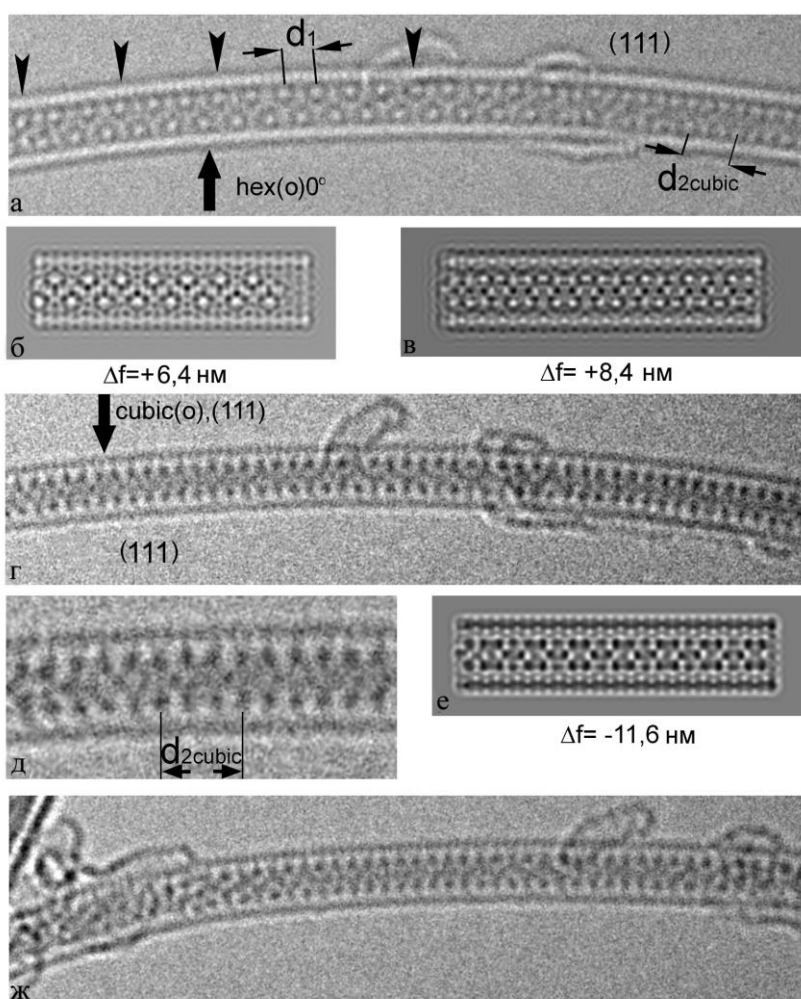


Рис. 2. Наноккомпозит 1D CuBr@ОСНТ. (а) В левой части наноккомпозита показан 1D кристалл с гексагональной анионной подрешеткой ($\text{hex}(o)0^\circ$). Каждая третья колонка двойного брома контактирует с каждым десятым кластером углерода (помечено стрелками). В правой части наблюдается проекция (111) искаженной кубической структуры ($\text{cubic}(o),(111)$). (б) Компьютерное моделирование ($\text{hex}(o)0^\circ$) подрешетки с катионами в октаэдрическом положении в трубке (17,0). (в) Компьютерное моделирование искаженной кубической подрешетки. (г) В левой части вместо гексагональной анионной подрешетки наблюдается искаженная кубическая подрешетка в проекции (111). (д) Увеличенное изображение части искаженной кубической подрешетки. (е) Компьютерное моделирование кубической подрешетки. (ж) Нанотрубка с гексагональной анионной подрешеткой ($\text{hex}(o)0^\circ$).

шетки с катионами в октаэдрическом положении в трубке (17,0). (в) Компьютерное моделирование искаженной кубической подрешетки. (г) В левой части вместо гексагональной анионной подрешетки наблюдается искаженная кубическая подрешетка в проекции (111). (д) Увеличенное изображение части искаженной кубической подрешетки. (е) Компьютерное моделирование кубической подрешетки. (ж) Нанотрубка с гексагональной анионной подрешеткой ($\text{hex}(o)0^\circ$).

Тип изображений на **рис. 2.(а,ж)** состоит из двух рядов темных (при $-\Delta f$) или ярких (при $+\Delta f$) “субъединиц”, расположенных с периодичностью $d_1=0,69$ вдоль оси ОСНТ (см **Таблицу (1)**). Между этими субъекциями зигзагообразно располагаются менее темные (или менее яркие) субъекции. Бром формирует анионную подрешетку, в ней катионы меди могут находиться в октаэдрическом и в тетраэдрическом положении [4].

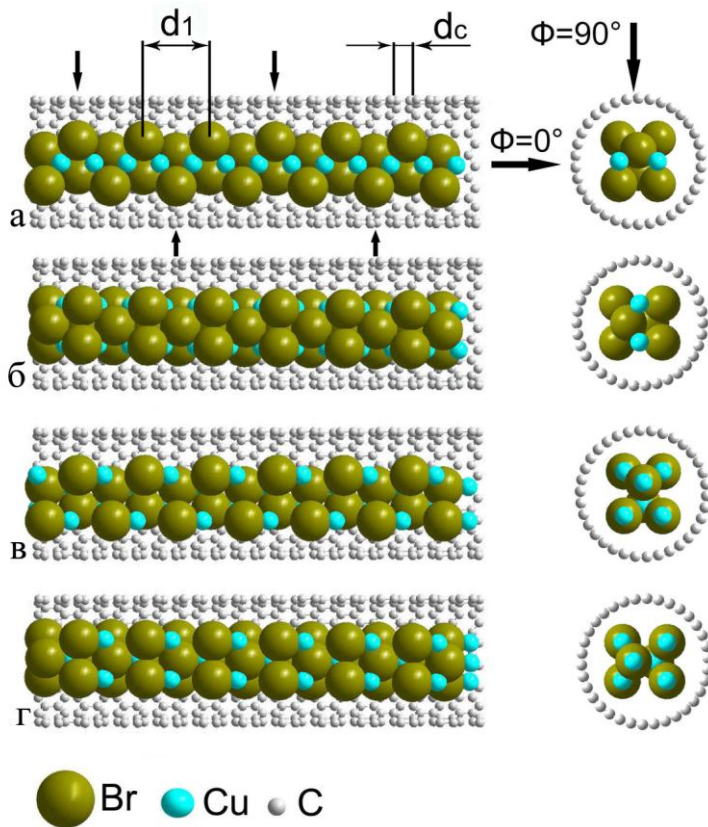


Рис. 3. Атомная модель 1D CuBr@ОСНТ с гексагональной анионной подрешеткой, соответствующей направлению $\langle 001 \rangle$ в 3D CuBr. (а) 1D CuBr@ОСНТ (hex(o), 0°). Маленькие вертикальные стрелки показывают точки контакта Br-C. (б) 1D CuBr@ОСНТ (hex(o), 90°). (в) 1DCuBr@ОСНТ(hex(t), 0°). (г) 1DCuBr@ОСНТ (hex(t), 90°).

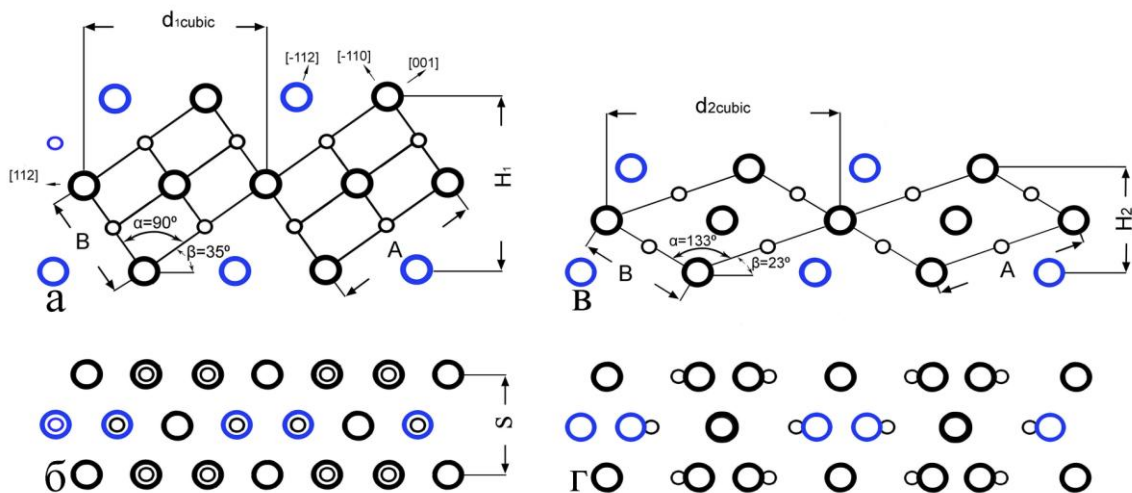


Рис. 4. Схематическое представление кубической анионной подрешетки 1D CuBr. Катионы в октаэдрических позициях. Размеры приведены в **таблице 1**. (а) Кубическая решетка в проекции (110). $H_1=0,66$ нм, $A=0,57$ нм, $V=0,40$ нм, $\alpha=90^\circ$, $\beta=35^\circ$. Часть анионов (отмечены голубым) может быть удалена для сохранения стехиометрии. (б) В проекции (111) видна цепочка гексагонов. $S=0,40$ нм. (в,г) Решетка после радиального сжатия в канале нанотрубки с диаметром $D_m=1,33$ нм, $d_{2cubic}=0,9$ нм, $H_2=0,38$ нм.

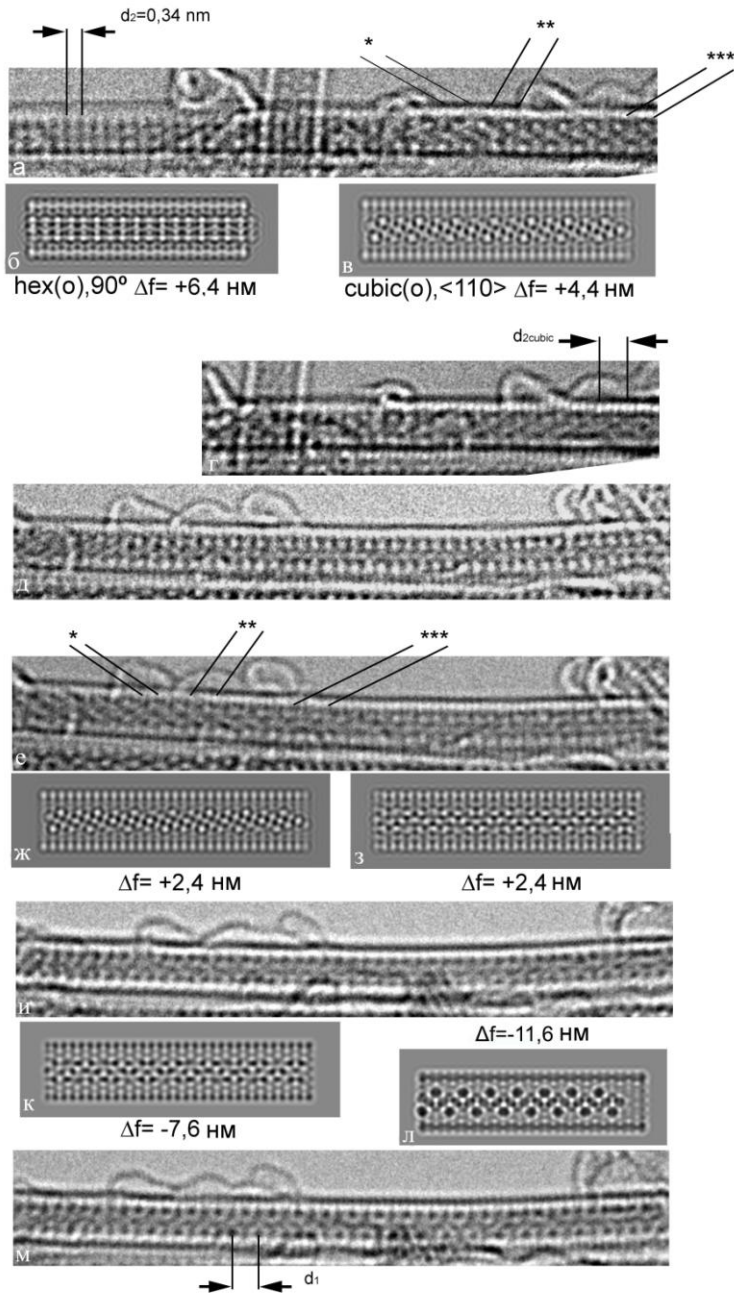


Рис.5. 1DCuBr@ОСНТ(17,0).

(а) В левой части нанокompозита наблюдается боковая проекция гексагональной анионной подрешетки (hex(o),90°). Справа проекция (110) Деформированной кубической структуры. Набор линий обозначаемых *,**,*** соответствует кристаллографическим направлениям $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}12]$, $[001]$, (б) Компьютерное моделирование для (hex(o),90°).(в) Компьютерное моделирование для (cubic(o),(110)). (г) Проекция (110) (cubic(o),(110)). (д) Проекция (111) деформированной кубической подрешетки (cubic(o),(111)). (е) В левой части нанокompозита наблюдалась проекция (cubic(o),(110)) и

в правой—(cubic(o),(111)). (ж) Компьютерное моделирование для (cubic(o),(110)). (з) Компьютерное моделирование для (cubic(o),(111)).(и) Проекция (cubic(o),(111)). (к) Компьютерное моделирование для проекции (cubic(o),(111)).(л) Компьютерное моделирование для проекции (hex(o),0°) гексагональной анионной подрешетки. (м) Структура гексагональной анионной подрешетки $d_1=0,69$ нм.

Принимая во внимания ионный радиус Br^{-1} (0,196 нм) в трубке (17,0) с диаметром $D_m=1,33$ нм такой кристалл может быть сформирован только с

радиальной деформацией, в данном случае с сжатием вдоль направления $\langle 111 \rangle$. При анализе серии микрофотографий был выявлен обратимый фазовый переход гексагональной фазы в кубическую **Рис. 5**. Решетка на **Рис. 4 (в,г)** может рассматриваться как моноклинная структура.

Последовательность изменения структуры такова: $\text{hex}(o), 90^\circ \rightarrow \text{cubic}(o)(110) \rightarrow \text{cubic}(o)(111) \rightarrow \text{cubic}(o)(110) \rightarrow \text{cubic}(o)(111) \rightarrow \text{hex}(o), 0^\circ$

Таблица 1. Некоторые характеристики нанокompозитов $1\text{DCuI}@O\text{CHT}$, $1\text{DCuBr}@O\text{CHT}$ и $1\text{DAgBr}@O\text{CHT}$. (Вюрцит соответствует гексагональной структуре, галит-кубической).

Структурный тип:	Тип кристалла								
	CuBr			AgBr			CuI		
3D кристалл	Вюрцит	Галит		Галит	Галит		Вюрцит	Галит	
1D кристалл	Вюрцит	Галит	мон окл	Вюрцит	Галит	мон окл	Вюрцит	Галит	мон окл
Тип изображений \ параметр	Периодичность вдоль оси (нм)								
C (3D рентген)	0,666	0,696		0,751	0,703		0,718	0,751	
$\text{hex}(o)0^0 d_1$	0,68–0,69			0,74–0,76			0,72–0,73		
$\text{cubic}(110)d_{\text{cubic}}$		0,7			0,7			0,75	
монокл 1D $d_{\text{монокл}}(d_{2\text{cubic}})$			0,9			0,9			0,8
$\text{cubic}(111)$ S(3Dx-ray data)		0,40			0,40			0,40	
$\text{cubic}(111)$ S(1D э.м.)		0,49	0,49		0,49	0,49		0,49	0,49
d_c (углеродные кластеры)(расч)	0,206–0,208								
Диаметр OCHT D_m	1,32±0,03; 1,41±0,03; 1,49 нм								

Нанокompозит $1\text{DAgBr}@O\text{CHT}$.

3D AgBr гексагональная структура на фазовой диаграмме наблюдалась только при высоком давлении [6,7]. Это можно объяснить ограниченным пространством внутреннего канала трубки и силами взаимодействия AgBr со стенкой трубки. В этом случае моделирование производилось на основе

гексагональной структуры с параметрами $a=0,4$ нм, $c=0,751$ нм [7,8]. С осью ОСНТ совпадало кристаллографическое направление $\langle 001 \rangle$, как и в случае 1D CuBr. Наряду с этим наблюдались и изображения, которые можно интерпретировать с помощью кубической модификации 3D AgBr с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Кристаллографическое направление $\langle 112 \rangle$ совпадает с осью ОСНТ.

Для 1DAgBr@ОСНТ(17,0;18,0) наблюдается характерный только для этого нанокompозита тип изображения **Рис. 6**. В этом случае ряды «субъединиц», ориентированные почти перпендикулярно к оси нанотрубки, периодически формирующие дефект изображения (ДИ) и квази-одномерную «сверхрешетку». Наличие дефекта можно объяснить как результат свертки волновых функций трубки (n,0) и кубического 1D AgBr_{cubic}.

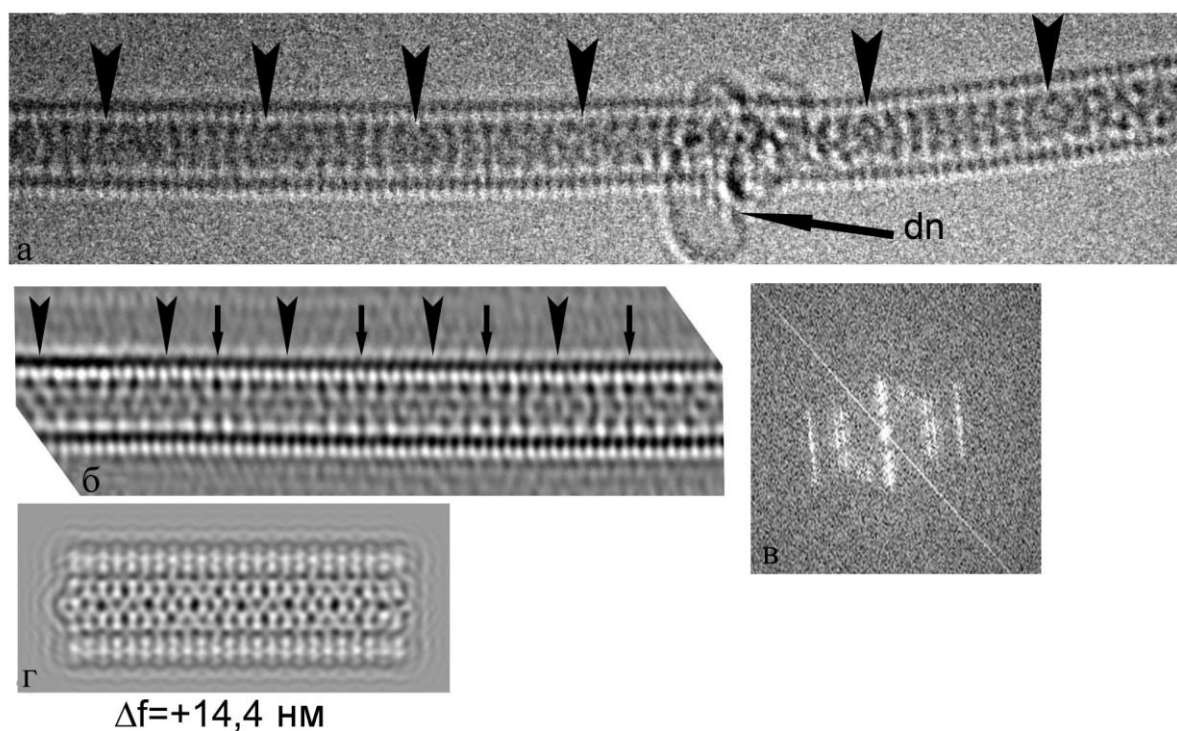


Рис. 6. Нанокompозит 1DAgBr@ОСНТ (19,0). (а) дефект изображения отмечен стрелками, «dn» - обозначает повреждение нанотрубки. (б) Отфильтрованное Фурье-изображение. (в) Преобразование Фурье. (г) Компьютерное моделирование для (а) и (б).

Наноккомпозит 1DCuI@OCNT.

Для наноккомпозита 1DCuI@OCNT характерны два типа подрешетки меди: гексагональная с октаэдрическим и тетраэдрическим расположением катионов **Рис. 7,8**, и кубическая **Рис. 8**.

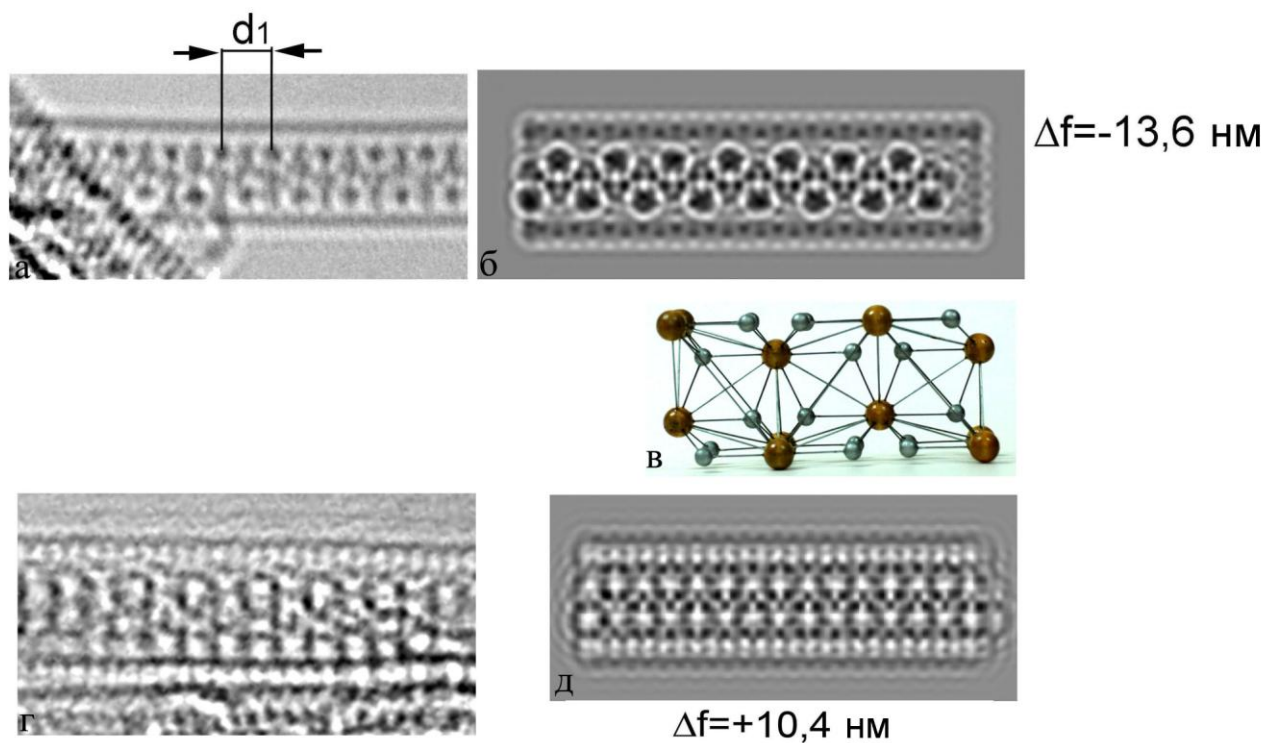


Рис. 7. Наноккомпозит 1DCuI@OCNT(17,0) в гексагональной модификации. (а) Изображение типа (hex(o),0°) (б) компьютерное моделирование, соответствующее октаэдрическому заполнению катионов, (в) Шариковая модель для тетраэдрически расположенных катионов. (г) 1DCuI@OCNT. Изображение (hex(t),0°) типа соответствует структуре с тетраэдрически расположенными катионами. (д) Компьютерное моделирование с учетом пар катионов в тетраэдрических пустотах.

Кубическая решетка деформирована и может быть описана как моноклинная решетка с пространственной группой $c2/m$. На **рис. 8** представлена серия микрофотографий наноккомпозита 1DCuI@OCNT(17,0) где наблюдался фазовый переход.

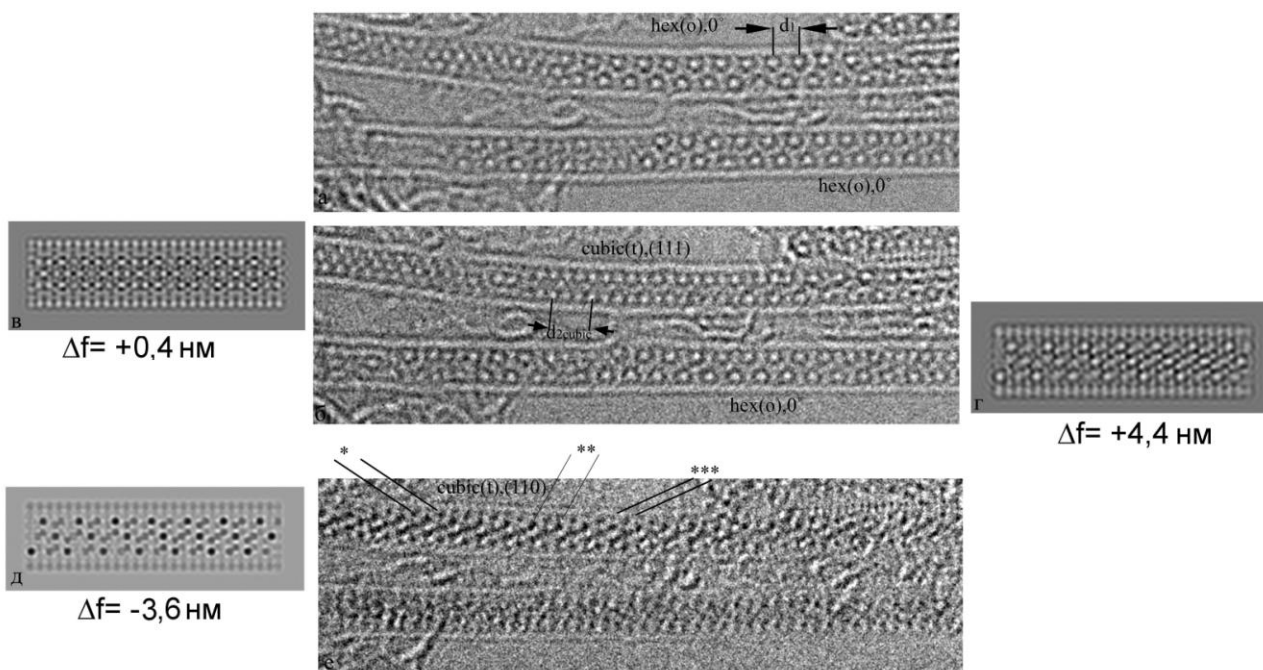


Рис. 8. 1DCuI@OCNT(17,0). Наблюдается трансформация 1D CuI: $(\text{hex}(o),0^\circ) \rightarrow (\text{cubic}(t),(111)) \rightarrow (\text{cubic}(t),(110))$ и соответствующие картины компьютерного моделирования.

Наряду с кристаллической решеткой наблюдали одиночные анионы в нестехиометрической позиции, локализованные в ограниченном пространстве между цилиндрическим слоем графена и одномерным кристаллом, такие анионы могут создавать точечные дефекты в графене с радиусом кривизны 0,35-0,36 нм, приблизительно равным ионному радиусу аниона. Атомы в таком положении препятствуют осцилляции 1D кристалла внутри OCNT.

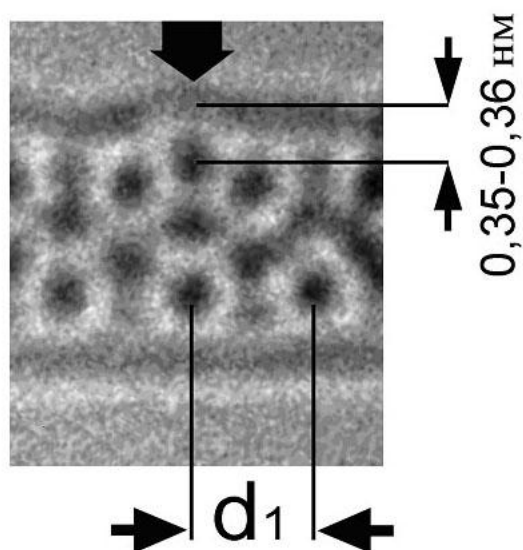


Рис. 9. 1DCuI@OCNT (17,0), (микроскоп Titan 80-300, 80кВ) Деформация стенки нанотрубки нестехиометрическим анионом.

В четвертой главе представлены результаты исследований поведения нанотрубок и нанокомпозитов на их основе (мета-нанотрубок X@ОСНТ) под пучком электронов. Серия из 50 микрофотографий была сделана на микроскопе JEM 3000F 100 кВ с полным временем съемки 25с. В качестве объекта была одиночная ОСНТ соединяющая два пучка нанотрубок. Во время экспозиции 1D кристалл совершал осциллирующие движения и вращался внутри нанотрубки, сохраняя до определенного момента свою длину и количество атомных рядов.

Материал 1D кристалла может выходить из нанотрубки через дефекты. Этот процесс наблюдался на микроскопе JEM 3000F 100 кВ. Было получено 183 изображения с экспозицией 0,5 с. После 18-20 секунд облучения наблюдался выход CuI с последующим испарением йода и кристаллизацией меди в фасетированные кластеры атомов, по всей вероятности, кубооктаэдра. В дальнейшем, после 40 с, образовывались 3D нанокристаллы меди с гранецентрированной решеткой, с расчетным количеством 400-500 атомов меди. По оценке количество вышедших атомов ~ 476-500. Таким образом, основная часть атомов переходит в нанокристалл.

В пятой главе приведены результаты исследования нанокомпозитов 1D кристалл@ОСНТ при пониженном ускоряющем напряжении и влияния теплоотвода.

Существенным для снижения радиационных повреждений оказался переход к ускоряющему напряжению 80 кВ и 60 кВ. Другим фактором, оказывающим влияние на успех работы с нанокомпозитами, является теплоотвод от исследуемого участка образца. Тем не менее при исследовании 1DSnTe@ОСНТ (Titan 60-300) в котором кристалл не связан с нанотрубкой («free standing»), выявилась его экстремальная радиационная чувствительность: даже при 60 кВ и экспозиции CCD камеры 0,25 с этот нанокомпозит моментально разрушается. В случае открытого конца нанотрубки, нанокомпозит выбрасывается из ОСНТ. При исследовании нанокомпозитов иногда наблюдаются тонкие графитовые слои. Мы обнаружили, что когда нанокомпозит находится на таких слоях, его структура сохраняется

существенно лучше (**рис. 10**). Как известно, графен и тонкий графит обладает высокой теплопроводностью. По всей вероятности, непосредственный контакт с слоем графита позволяет обеспечить понижение температуры нанокompозита при облучении электронным пучком. Изображение структуры такого кристалла может быть отделено от структуры графита путем Фурье-фильтрации.

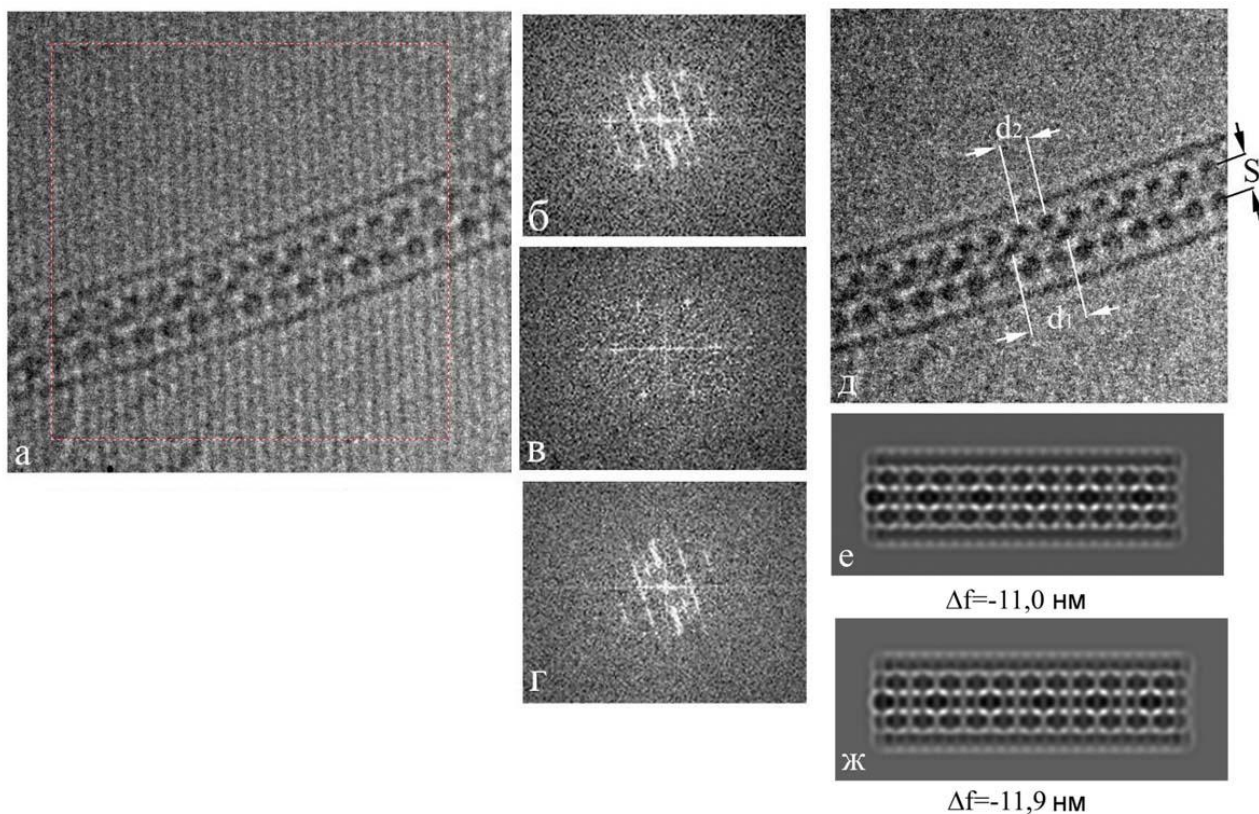


Рис. 10. Нанокompозит 1DSnTe@OСНТ.

(а) Нанокompозит на поверхности тонкого слоя графита. (б,в,г) Преобразование Фурье: (б) преобразование от (а), (в) от соседнего графита, (г) закрыты рефлекссы от графита. (д) Профильрованное изображение (а). $d_1=0,88-0,89$ нм, $d_2=0,44$ нм, $S=0,61-0,63$ нм. (е,ж) расчетные изображения 1DSnTe@OСНТ(17,0) проекция $(1\bar{1}0)$.

Исходное и профильрованное изображение характеризуется тремя рядами субъединиц. Два периферийных ряда следуют с периодичностью $d_2=0,44$ нм, в то время как периодичность плотных субъединиц в среднем ряду $d_1=0,88-0,9$ нм. Плотные субъединицы в нем чередуются со слабо

выраженными через 0,44 нм. Расстояние S между периферийными рядами в поперечном направлении составляет 0,615-0,63 нм.

На основании профильтрованных изображений и других микрофотографий структура может быть интерпретирована с помощью модели SnTe с гранецентрированной кубической ячейкой структурного типа NaCl ($Fm\bar{3}m$) [9], если принять, что ячейки контактируют друг с другом по ребру $[001]$ и направление $\langle 110 \rangle$ совпадает с осью ОСНТ.

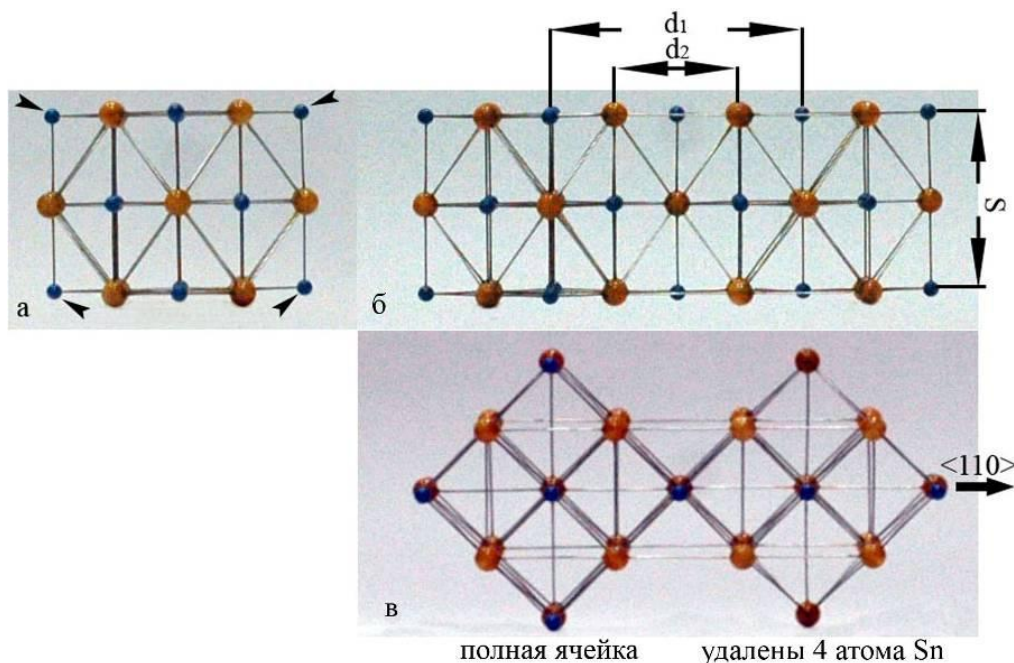


Рис. 11. Шариковая модель 1D SnTe.

(а) Проекция (110) , (б) Проекция $(1\bar{1}0)$, (в) Проекция (001) . В проекции (110) видно, что крайние атомы олова не помещаются во внутреннем канале ОСНТ $(17,0)$. Поэтому они были удалены из модели **Рис. 11 (в)**.

ВЫВОДЫ

1. В нанокompозитах (мета-нанотрубках) $1DCuBr@OCHT$, $1DAgBr@OCHT$ и $1DCuI@OCHT$ наблюдаются гексагональная плотноупакованная и кубическая анионные подрешетки, таким образом, 1D AgBr может иметь модификацию анионной подрешетки, которая для 3D кристалла формируется лишь при высоком давлении. Гексагональная

подрешетка была также обнаружена для $1D\text{CoI}_2\text{ОСНТ}$. Она может оказаться характерной и для $1D$ кристаллов других соединений.

2. В $1D$ кристаллах с гексагональной плотной упаковкой анионной подрешетки наблюдаются неполные координационные полиэдры.

3. Кубическая модификация кристаллической решетки в ОСНТ с $D_m < 1,4$ нм формируется в виде цепочки неполных кубических ячеек, соединенных по ребрам $[001]$. Она может претерпевать очень существенное радиальное сжатие и удлинение вдоль оси нанотрубки под воздействием размерного фактора внутреннего канала.

4. Одна модификация может переходить в другую непосредственно в канале ОСНТ, возможно, под влиянием нагрева электронным пучком (наблюдается обратимый фазовый переход $1D$ гекс \leftrightarrow $1D$ куб).

5. Выявлено расположение катионов в октаэдрических и тетраэдрических пустотах $1D$ кристаллов. При построении расчетных изображений с катионами в тетраэдрических пустотах необходимо учитывать их статистическое распределение.

6. Можно предположить, что $1D$ $\text{CuBr}(\text{AgBr})$ дополнительно незначительно деформируются, чтобы «эпитаксиально» соответствовать периодичности цилиндрического графенового слоя. Радиальная проекция $1D\text{CuBr}(\text{AgBr})@\text{ОСНТ}(17,0)$ показывает, что расстояние углерод – бром лежит в пределах $0,35 - 0,55$ нм. В пределах периода повторения структуры имеются шесть зон, где это расстояние составляет $0,35$ нм.

7. Исследована динамика поведения $1D\text{CuI}@\text{ОСНТ}$ под пучком электронов при $D_m < 1,4$ нм. Показано, что кристалл осциллирует и вращается во внутреннем канале. При наличии микродефектов CuI выходит наружу, где происходит образование нанокластеров и нанокристаллов меди.

8. Экстремальным примером чувствительности к электронам является наноккомпозит (мета-нанотрубки) $1D\text{SnTe}@\text{ОСНТ}$, структура которого немедленно разрушается под электронным пучком даже при 60 кВ. Однако в том случае, когда наноккомпозит находится на тонком слое графита

(высокая электропроводность и теплопроводность) структуру удавалось сохранить. Предположительно $1\text{DSnTe}@O\text{СНТ}$ характеризуется цепочкой неполных ГЦК ячеек.

Цитируемая литература

1. Monthieux M. (2012) Introduction to the Meta-Nanotube Book In: Carbon Meta-Nanotubes. Synthesis, Properties and Applications, Wiley-Blackwell, pp. 1-5. Introduction to carbon nanotubes, pp. 7-39.
2. Rodríguez A. G. and Beltrán L. M. (2001) SimulaTEM: a program for the multislice simulation of images and diffraction patterns of non-crystalline objects. *Rev. Latin Am. Met. Mat.* 21, pp. 46 – 50.
3. Buehrer W., Haelg W. (1977) Crystal structure of high temperature cuprous iodide and cuprous bromide. *Electrochimica Acta* 22, pp.701-704.
4. Ivanov-Shitz A.K. (2007) Computer simulation of superionic conductors: II. Cationic conductors. *Crystallogr. Rep.* 52, pp. 302-315.
5. Hull S., Keen D.A. (1994) High-pressure polymorphism of the copper (I) halides: A neutron-diffraction study to ~ 10 GPa. *Phys. Rev. B* 50, pp. 5868–5885.
6. Bridgman P.W. (1945) *Am. Acad. Arts Sci.* 76, pp. 1-7
7. Schock R.N., Jamieson J.C. (1969) Pressure-induced phase transformations in the B1 Ag-halides. *J. Phys. Chem. Solids.* 30, pp. 1527-1533.
8. Merrill L. (1977) Behavior of the AB-Type compounds at high pressure and high temperatures. *J. phys. Chem. ref. data* 6 (4), pp. 1205-1252.
9. Littlewood P. B. (1980) The crystal structure of IV-VI compounds. I. Classification and description. *Journal of Physics C Solid State Physics*, Volume 13, Issue 26, pp. 4855–4873.

Список публикаций по теме диссертации в рецензируемых журналах:

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

7. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А. В. (2011) Моделирование структуры одномерного кристалла COI₂ во внутреннем канале ОСНТ. Научные технологии, N 7, с. 21–24
8. Eliseev A. A., Yashina L. V., Verbitskii N. I., Kharlamova M. V., Chernysheva M. V., Lukashin A. V., Kiselev N. A., Kumskov A. S., Freitag B., Brzhezinskaya M. M., Vinogradov A. S., Zubavichus Y. V., Kleimenov E.V., Nachtegaal M. (2012) Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X=Cl, Br, I) nanostructures. Carbon, Volume 50, Issue 11, pp.4021 – 4039.
9. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyukin R.M., Vasiliev A.L., Chernisheva M.V., Eliseev A.A., Krestinin A.V., Freitag B., Hutchison J.L. (2012) The structure of nanocomposites 1Dcationic conductor crystal@SWNT. Journal of Microscopy, Volume 246, Issue 3, pp.309–321.
10. Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Chuvilin A.L., Verbitskiy N.I., Ryabenko A.G., Zaytsev D.D., Eliseev A.A., Kiselev N.A. (2012) The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5-2.5 nm single wall carbon nanotubes obtained by catalysed chemical vapour deposition. Carbon, Volume 50, Issue 12, pp.4696 – 4704.
11. Kumskov A.S., Eliseev A.A., Freitag B., Kiselev N.A. (2012) HRTEM of 1DSnTe@SWNT nanocomposite located on thin layers of graphite. Journal of Microscopy, Volume 248, Issue 2, pp.117–119.

Список тезисов конференций:

1. Киселев Н.А., Хатчисон Дж., Демьянец Л.Н., Жигалина О.М., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Елисеев А.А., Чернышева М.В., Фрайтаг Б., Крестинин А.В. Структура одномерных кристаллов, выращенных во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок. Тезисы докладов XXI Российской конференции по электронной микроскопии. Черноголовка 5-10 июня 2006 г, с.14.

2. Hutchison J.L., Grobert N., Zakalyukin R. M., Eliseev A. A., Chernisheva M. V., Kumskov A. S., Grigoriev Yu. V., Krestinin A. V., Freitag B., Kiselev N. A. The behaviour of 1D CuI crystal@SWNT nanocomposite under electron irradiation. Proceedings of the EMMM–2007, Moscow, September 3-7, 2007, pp. 79–92.
3. Киселев Н.А., Закалюкин Р.М., Жигалина О.М., Демьянец Л.Н., Гроберт Н., Кумсков А.С., Григорьев Ю.В., Чернышова М.В., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Третьяков Ю.Д., Фрейтаг Б., Хатчисон Д. Структура и свойства нанокompозитов 1Дкристалл@ОСНТ. Тезисы докладов VI Национальной конференции по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов. РСНЭ-2007. Москва, 12-17 ноября, 2007, с.28.
4. Киселев Н.А., Закалюкин Р.М., Жигалина О.М., Демьянец Л.Н., Гроберт Н., Кумсков А.С., Григорьев Ю.В., Чернышова М.В., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Третьяков Ю.Д., Васильев А.Л., Фрейтаг Б., Хатчисон Д. Электронная микроскопия и моделирование атомной структуры одномерных кристаллов, выращенных во внутреннем канале ОСНТ. Тезисы докладов на I Всероссийскую конференцию Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях ММПСН-2008, Москва, 12-14 марта, 2008, с.2.
5. Киселев Н.А., Закалюкин Р.М., Елисеев А.А., Васильев А.Л., Кумсков А.С., Чернышева М.В., Крестинин А.В., Фрейтаг Б. Структура нанокompозита 1DCuBr@ОСНТ. Материалы XXII Российской конференции по электронной микроскопии. Черногoловка 2-6 июня, 2008, с.31.
6. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А. В. Структура нанокompозита 1DCoI₂@ОСНТ. Материалы XXIII Российской конференции по электронной микроскопии. Черногoловка 2-6 июня, 2010, с.10.

7. Киселев Н.А., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Фрейтаг Б. Структура нанокompозитов 1D катионный кристалл@ОСНТ. Тезисы докладов НКРК-2010, Москва, 6-10 декабря 2010, с. 243.
8. Kiselev N.A., Zakalyukin R.M., Kumskov A.S., Vasiliev A.L., Eliseev A.A., Freitag B., Hutchison J.L. The structure of nanocomposites 1DCuBr@SWNT and 1DAgBr@SWNT. Microscience-2010, 28th June-1st July, London, 2010, # 0035 M3.2
9. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В. Моделирование структуры одномерного кристалла CoI_2 во внутреннем канале ОСНТ. Intermatic-2010(VII Международная научно-техническая конференция), 23-27 ноября 2010, Москва, с. 40.
10. Киселев Н.А., Кумсков А.С., Закалюкин Р.М., Васильев А.Л., Елисеев А.А., Крестинин А.В., Фрейтаг Б. Структура нанокompозитов 1D катионный кристалл@ОСНТ. 5-я Международная школа молодых физиков (ISYP-V) «Космос, наука, нанотехнологии»: 18 – 20 апреля 2011, Алматы, Республика Казахстан.
11. Кумсков А.С., Жигалина В.Г., Вербицкий Н.И., Чувилин А.Л., Рябенко А.Г., Елисеев А.А., Киселев Н.А. Структура нанокompозитов 1DCuI@SWNT (CVD) и 3DCuI@SWNT (CVD). Материалы XXIV Российской конференции по электронной микроскопии. Черногoловка 29 мая-6 июня, 2012, с.34.
12. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Vasiliev A.L., Chuvilin A.L., Eliseev A.A., Zaytsev D.D., Verbitsky N.I., Ryabenko A.G. The structure of 1D and 3D CuI nanocrystals grown within 1.5 – 2.5 nm SWNTs (CCVD). Proceedings of the EMC–2012, Manchester, UK, September 16-21, 2012, pp. 871–872.