

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок и их производных

М.В. Харламова

Представлен обзор современного состояния исследований электронных свойств заполненных одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ). Рассматриваются атомная структура, электронные свойства ОСНТ и их взаимосвязь со структурой нанотрубок. Обсуждаются способы модификации электронных свойств ОСНТ. Систематизируются вещества, используемые для заполнения каналов ОСНТ. Анализируются данные работ, посвящённых изучению электронных свойств заполненных нанотрубок с использованием экспериментальных и теоретических методов. Обсуждаются возможные области применения заполненных ОСНТ.

PACS numbers: 61.46.Np, 61.48.De, 77.22.-d, 85.35.Kt

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201311a.1145

Содержание

1. Введение (1145).
 2. Атомная структура ОСНТ (1146).
 3. Зонная структура и электронные свойства ОСНТ (1147).
 4. Способы модификации электронных свойств ОСНТ (1150).
 - 4.1. Химическая модификация внешней поверхности ОСНТ с использованием функциональных групп.
 - 4.2. Модификация внешней поверхности ОСНТ с помощью молекул без формирования химических связей.
 - 4.3. Замещение атомов углерода стенок нанотрубок на другие атомы.
 - 4.4. Интеркалирование пучков нанотрубок.
 - 4.5. Электрохимическое легирование.
 - 4.6. Заполнение внутренних каналов ОСНТ.
 5. Исследование электронных свойств заполненных нанотрубок (1157).
 - 5.1. Изучение электронных свойств заполненных ОСНТ с использованием экспериментальных методов.
 - 5.2. Моделирование электронных свойств заполненных нанотрубок.
 6. Применение заполненных ОСНТ (1169).
 7. Заключение (1170).
- Список литературы (1170).

1. Введение

Углерод — шестой элемент периодической системы Д.И. Менделеева — имеет несколько аллотропных модификаций, некоторые из них (алмаз, графит, аморфный углерод) были известны человеку с давних времён,

тогда как другие (фуллерены, углеродные нанотрубки, графен) имеют сравнительно более короткую историю. Первые упоминания о существовании трубчатых форм углерода появились в 1889 г. в патенте Ч. Чемберса (C. Chambers) [1], а в 1892 г. Т. Эдисон (T. Edison) впервые использовал углеродное волокно в модели электрической лампочки [2]. В 1952 г. советским учёным Л.В. Радужкевичу и В.М. Лукьяновичу удалось синтезировать полые углеродные волокна диаметром 100 нм путём термического разложения монооксида углерода на железном катализаторе [3]. В 1976 г. группа японских исследователей под руководством А. Оберлина (A. Oberlin) осуществила синтез углеродных волокон диаметром менее 10 нм путём термического разложения бензола [4, 5].

Детальное описание структуры полых углеродных волокон, получивших название многостенных углеродных нанотрубок (МСНТ), было осуществлено в 1991 г. С. Ииджимой (S. Iijima), который опубликовал в журнале *Nature* работу, посвящённую синтезу новой аллотропной модификации углерода электродуговым методом [6]. В связи с этим именно 1991 год считается датой открытия МСНТ. В 1992 г. российским учёным З.Я. Косаковской, Л.А. Чернозатонскому и Е.А. Фёдорову также удалось синтезировать многостенные углеродные нанотрубки [7]. Через два года после открытия МСНТ, в 1993 г., две независимые исследовательские группы под руководством Ииджимы и Д. Бетюна (D. Bethune) впервые синтезировали одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ) с помощью электродугового метода с использованием металлического катализатора [8, 9].

Открытые ровно 20 лет назад одностенные углеродные нанотрубки привлекли внимание специалистов по всему миру, и свойства этой новой аллотропной модификации углерода стали предметом исследования многих научных групп. Более того, можно с уверенностью сказать, что в 1990–2000-х годах (вплоть до открытия

М.В. Харламова. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 119991 Москва, Российская Федерация
Тел. (495) 939-59-31. Факс (495) 939-09-98
E-mail: mv.kharlamova@gmail.com

Статья поступила 9 февраля 2013 г.,
после доработки 5 апреля 2013 г.

графена — ещё одной аллотропной модификации углерода с sp^2 -гибридизацией атомов) тема изучения физических свойств исходных и модифицированных одностенных углеродных нанотрубок являлась одной из самых популярных в научной среде. Бум исследований ОСНТ был обусловлен интересами не только фундаментальной, но и прикладной науки, поскольку ОСНТ обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами, которые полностью определяются их атомной структурой. Обладающие очень малым диаметром (менее 2 нм) и уникальными физическими характеристиками (высокие значения электрической проводимости, плотности тока и т.д.) одностенные углеродные нанотрубки рассматривались в качестве перспективных элементов наноэлектронных устройств будущего.

Практически сразу после открытия нанотрубок в литературе появились первые работы, посвящённые заполнению их внутренних каналов. В 1993 г. были опубликованы четыре статьи, в которых рассматривалось внедрение во внутренние каналы многостенных углеродных нанотрубок металлов и химических соединений: свинца [10], карбида иттрия [11], оксидов свинца и висмута [12] и никеля [13]. МСНТ обладают большим по сравнению с ОСНТ диаметром каналов (в среднем 5–50 нм), поэтому заполнение внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок (диаметром 1–2 нм) оказалось более сложной задачей. Её удалось решить лишь через пять лет после открытия ОСНТ. В 1998 г. Б. Смит (B. Smith) с коллегами описали в работе [14] синтез ОСНТ, заполненных молекулами фуллеренов C_{60} . В другой работе, опубликованной в том же году, исследовательской группе под руководством Дж. Слоана (J. Sloan) удалось внедрить во внутренние каналы одностенных углеродных нанотрубок молекулы $RuCl_3$ [15]. С тех пор заполнение каналов ОСНТ заинтересовало многих учёных. Каналы нанотрубок были заполнены веществами различной химической природы.

На первом этапе развития представлений о заполнении каналов одностенных углеродных нанотрубок (1990-е годы) исследователи пытались ответить на вопрос: какие вещества можно внедрить в каналы ОСНТ? В работах, опубликованных в это время, заполненные нанотрубки были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и была показана возможность внедрения в каналы ОСНТ конкретного вещества с применением определённого метода заполнения. Было проведено сопоставление эффективности различных методов заполнения каналов одностенных углеродных нанотрубок и их применимости для внедрения веществ различной химической природы.

На втором этапе развития представлений о заполнении каналов ОСНТ (2000-е годы) исследователи пытались ответить на вопрос: какую структуру имеют внедрённые вещества в каналах ОСНТ? В это время проводилось изучение поведения внедрённых веществ под воздействием электронного пучка. Были исследованы процессы димеризации, коалесценции и диффузии молекул фуллеренов в каналах ОСНТ, а также процессы кластеризации кристаллов и вращения кластеров внедрённых химических соединений, наблюдавшиеся в данных условиях. Было проведено исследование структуры одномерных кристаллов внедрённых веществ внутри каналов ОСНТ и осуществлено сопоставление струк-

туры веществ в одномерном и трёхмерном состоянии, а также оценено искажение их кристаллической решётки. Установлено влияние диаметра ОСНТ на структуру формирующихся одномерных кристаллов.

На третьем этапе (с 2007 г. по настоящее время) исследователи пытаются ответить на вопрос: какое влияние оказывают внедрённые вещества на электронные свойства ОСНТ? Это направление является очень молодым, оно начало развиваться около пяти лет назад. Применение различных методов исследования вещества, таких как спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия оптического поглощения (ОП), рентгеновская эмиссионная спектроскопия (РЭС), рентгеновская спектроскопия поглощения (РСП), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС) и фотолюминесцентная спектроскопия (ФЛ) позволило прецизионно изучать модификацию электронных свойств ОСНТ, происходящую при заполнении их каналов веществами различной химической природы, как на качественном, так и на количественном уровне.

Целью данного обзора является анализ, систематизация и обобщение данных, полученных в опубликованных к настоящему времени работах по исследованию электронных свойств заполненных одностенных углеродных нанотрубок.

Обзор имеет следующую структуру. В разделе 2 проведено описание атомной структуры одностенных углеродных нанотрубок. В разделе 3 рассмотрены зонная структура и электронные свойства ОСНТ и выявлена их взаимосвязь со структурой нанотрубок. Раздел 4 посвящён описанию различных способов модификации электронных свойств ОСНТ. В разделе 5 проведена систематизация и обобщение данных работ по изучению электронных свойств заполненных ОСНТ с использованием экспериментальных и теоретических методов. И, наконец, в разделе 6 описаны возможные области применения заполненных ОСНТ.

2. Атомная структура ОСНТ

Структуру идеальной одностенной углеродной нанотрубки можно представить в виде полого цилиндра, боковой поверхностью которого является свёрнутый графеновый лист (гексагональный слой атомов углерода). Каждый атом углерода связан с тремя соседними атомами посредством ковалентных связей, угол между которыми составляет 120° . Конец ОСНТ обычно закрыт фуллереновой полусферой, содержащей, помимо гексагональных фрагментов, углеродные пятиугольники, поэтому минимальный диаметр ОСНТ определяется размером наименьшего стабильного фуллерена C_{60} и равен 0,4 нм, а максимальный диаметр составляет 3 нм [16, 17]. Соотношение длины нанотрубок и диаметра может достигать 10^4 – 10^5 , поэтому их относят к классу одномерных наноструктур [17]. Следует отметить, что обычно в процессе синтеза нанотрубок получают пучки, содержащие сотни гексагонально упакованных ОСНТ [16–19], которые связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса, при этом расстояние между соседними нанотрубками составляет 0,315–0,320 нм [19].

Для описания структуры ОСНТ используют понятие вектора хиральности (C_h), по которому происходит сворачивание графенового листа. Вектор хиральности

соединяет две кристаллографически эквивалентные точки гексагонального слоя атомов углерода (точку начала координат и точку с координатами (n, m) , носящими название индексов хиральности), поэтому модуль вектора хиральности равен длине окружности ОСНТ. Вектор хиральности \mathbf{C}_h определяет геометрическую структуру нанотрубки (n, m) , при этом он характеризуется углом хиральности θ между направлением вектора хиральности и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

Величина угла хиральности находится в пределах $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ вследствие гексагональной симметрии графенового слоя. Угол хиральности определяет положение углеродных шестиугольников графенового слоя по отношению к оси нанотрубки, поэтому нанотрубки с хиральностью $(n, 0)$, для которых $\theta = 0^\circ$, называют зигзагообразными. В таких нанотрубках углерод-углеродные связи расположены параллельно оси ОСНТ. Нанотрубки с хиральностью (n, n) , для которых $\theta = 30^\circ$, называют креслообразными, в таких нанотрубках связи С–С перпендикулярны оси. Все остальные нанотрубки (n, m) , для которых $0 < \theta < 30^\circ$, относят к классу хиральных [17].

3. Зонная структура и электронные свойства ОСНТ

Поскольку ОСНТ представляют собой свернутый в цилиндр графеновый лист, их электронную структуру обычно описывают исходя из зонной структуры графена [17]. На рисунке 1а представлена элементарная ячейка графена, содержащая два атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, каждый из которых имеет четыре валентных электрона, при этом три из них задействованы в образовании сильных ковалентных σ -связей с тремя соседними атомами, а негибридизованные p_z -орбитали углерода формируют более слабые делокализованные π -связи, расположенные перпендикулярно плоскости графенового листа [17, 18, 20].

Энергетические уровни, относящиеся к σ -связям, располагаются на большом расстоянии от уровня Ферми, поэтому они не влияют на электронные свойства графена, тогда как связывающие и антисвязывающие π -зоны графена пересекают уровень Ферми [18]. Первая зона Бриллюэна графена имеет форму шестиугольника с тремя точками высокой симметрии Γ , K и M (рис. 1б) [17]. Негибридизованные p_z -орбитали углерода образуют зону проводимости и валентную зону, которые имеют форму конусов вблизи уровня Ферми (рис. 1в) [21, 22]. Зонная структура графена уникальна, поскольку в шести углах первой зоны Бриллюэна (точках K) дно зоны проводимости касается потолка валентной зоны на уровне Ферми, поэтому графен обладает полуметаллическими свойствами [21, 22].

Исходя из метода сильной связи формула дисперсии энергии π -зон графенового листа может быть представлена в следующем виде [17, 24]:

$$E_{g2D}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})}, \quad (1)$$

где γ_0 — интеграл переноса ($\gamma_0 > 0$), ε_{2p} — энергия положения $2p$ -атомной орбитали и s — интеграл перекрытия электронных волновых функций соседних положений. Знаки "+" и "-" в числителе и знаменателе

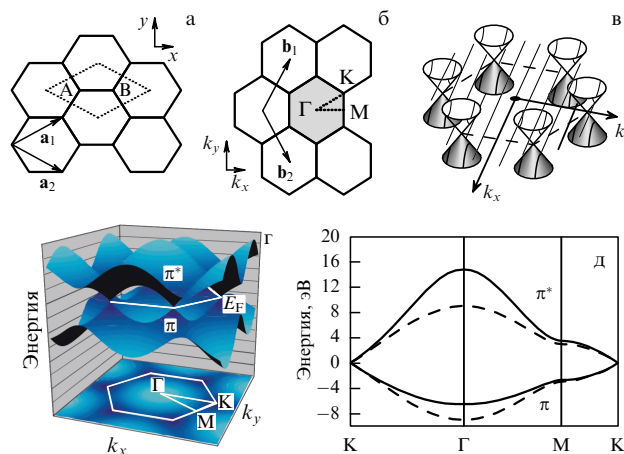


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Элементарная ячейка (обозначена пунктиром) (а) и первая зона Бриллюэна (выделена серым цветом) (б) графена [17]; (в) схема пересечения зоны проводимости и валентной зоны графена, имеющих форму конусов, в шести углах первой зоны Бриллюэна (точках K) на уровне Ферми [21]; (г) схема энергетической диаграммы графенового листа в первой зоне Бриллюэна; (д) сечение энергетической диаграммы графена вдоль периметра треугольника ГМК, для её построения были использованы параметры $\gamma_0 = 3,033$ эВ, $\varepsilon_{2p} = 0$ и $s = 0,129$ (асимметричная дисперсия, сплошная линия) или $s = 0$ (симметричная дисперсия, штриховая линия) [23, 24].

относится соответственно к антисвязывающей π^* -энергетической зоне и связывающей π -зоне графена.

Функция $\omega(\mathbf{k})$ может быть записана в виде [17, 24]

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (2)$$

где a — параметр решётки гексагонального углеродного слоя, $a = \sqrt{3} a_{C-C} \approx 0,246$ нм (a_{C-C} — длина связи С–С, равная $0,142$ нм).

На рисунке 1г представлена схема энергетической диаграммы графенового листа в первой зоне Бриллюэна. На рисунке 1д показано сечение диаграммы вдоль периметра треугольника ГМК, для её построения были использованы параметры $\gamma_0 = 3,033$ эВ, $\varepsilon_{2p} = 0$ и $s = 0,129$ (асимметричная дисперсия, сплошная линия) или $s = 0$ (симметричная дисперсия, штриховая линия). Верхняя кривая на диаграмме соответствует антисвязывающей π^* -энергетической зоне, а нижняя — связывающей π -зоне графена. Эти кривые пересекаются в точках K на уровне Ферми [23, 24].

В случае если интеграл перекрытия равен нулю, то, как следует из уравнения (1), π^* - и π -зоны становятся симметричными вблизи $E = \varepsilon_{2p}$. При использовании этого приближения функция дисперсии энергии π -зон графенового листа принимает следующий вид [24, 25]:

$$E_{g2D}^{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (3)$$

Поскольку ОСНТ представляют собой свернутый в цилиндр графеновый лист, граничные условия, накладываемые на структуру этих объектов, будут различными:

нанотрубки, в отличие от графена, можно рассматривать как бесконечно протяжённые объекты только в направлении их оси. Следовательно, волновой вектор, совпадающий по направлению с вектором трансляции \mathbf{T} , будет меняться непрерывно (в случае ОСНТ бесконечной длины), в то время как волновой вектор, совпадающий по направлению с вектором свёртки \mathbf{C}_h , будет иметь набор дискретных компонент [17]. Поэтому дисперсия энергии в одномерном случае может быть выражена как [17, 24]

$$E_{\text{ID}}^{\pm}(k) = E_{\text{g2D}}^{\pm} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right), \quad (4)$$

где k — одномерный волновой вектор, направленный вдоль оси ОСНТ ($-\pi/T < k < \pi/T$ и $\mu = 1 \dots N$), \mathbf{b}_1 и \mathbf{b}_2 — векторы обратной решётки графенового листа,

$$\mathbf{K}_1 = 2 \frac{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2}{N_C N_R}, \quad \mathbf{K}_2 = 2 \frac{(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)}{N_C},$$

N_C — число атомов углерода в элементарной ячейке ОСНТ, $N_C = [4(n^2 + nm + m^2)/N_R]$, N_R — наибольший общий делитель чисел $(2m+n)$ и $(2n+m)$.

В случае креслообразных нанотрубок (n, n) после применения периодических граничных условий для вывода формулы дисперсии энергии получаем небольшое число разрешённых волновых векторов $k_{x,q}$, совпадающих по направлению с вектором свёртки \mathbf{C}_h , удовлетворяющих следующему выражению [17]:

$$n\sqrt{3}k_{x,q}a = 2\pi q, \quad (q = 1 \dots 2n). \quad (5)$$

На рисунке 2 представлены схемы части элементарной ячейки (а) и первой зоны Бриллюэна (б) креслообразной ОСНТ (n, n) .

После подстановки соответствующего выражения для $k_{x,q}$ в формулу (3) получаем зависимость энергии от волнового вектора для креслообразных нанотрубок

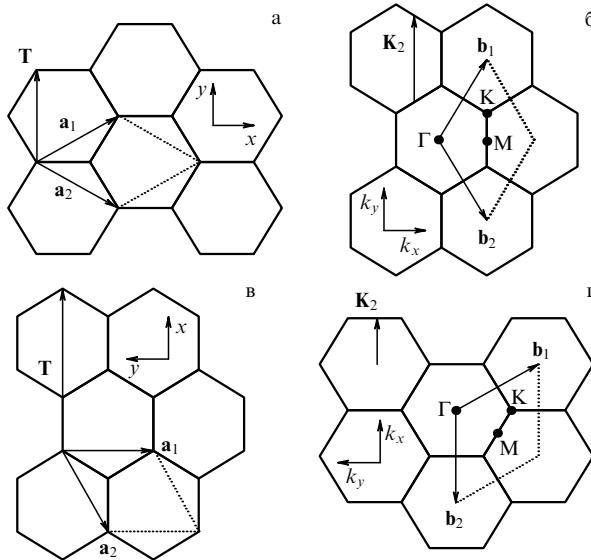


Рис. 2. Часть элементарной ячейки и первая зона Бриллюэна креслообразной ОСНТ (n, n) (а, б) и зигзагообразной нанотрубки $(n, 0)$ (в, г) [17].

(n, n) [17]:

$$E_q^{\text{armchair}}(k) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) \cos \left(\frac{ka}{2} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{ka}{2} \right)}, \quad (6)$$

где $-\pi < ka < \pi$ и $q = 1 \dots 2n$, а вектор k параллелен вектору $\mathbf{K}_2 = (\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2)/2$.

В точке $k = 2\pi/3a$ формула дисперсии принимает следующий вид:

$$E_q^{\text{armchair}} \left(k = \frac{2\pi}{3a} \right) = \pm \gamma_0 \sqrt{2 + 2 \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right)}. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что в точке $k = 2\pi/3a$ происходит вырождение энергетических зон при $q = n$ при всех значениях n . Таким образом, все креслообразные нанотрубки (n, n) обладают металлическим типом проводимости.

Для вывода формулы дисперсии энергии зигзагообразных нанотрубок применим периодические граничные условия на волновой вектор k_y [17]:

$$nk_{y,q}a = 2\pi q \quad (q = 1 \dots 2n). \quad (8)$$

На рисунке 2 показаны схемы части элементарной ячейки (в) и первой зоны Бриллюэна (г) зигзагообразной ОСНТ $(n, 0)$.

В результате после подстановки соответствующего выражения для $k_{y,q}$ в формулу (3) получаем [17]:

$$E_q^{\text{zigzag}}(k) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \left(\frac{\sqrt{3}ka}{2} \right) \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) + 4 \cos^2 \left(\frac{q\pi}{n} \right)}, \quad (9)$$

где $-\pi/\sqrt{3} < ka < \pi/\sqrt{3}$ и $q = 1 \dots 2n$.

В центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) формула дисперсии принимает следующий вид:

$$E_q^{\text{zigzag}}(k = 0) = \pm \gamma_0 \left(1 + 2 \cos \left(\frac{q\pi}{n} \right) \right). \quad (10)$$

Из выражения (10) следует, что при $q = 2n/3$ происходит пересечение валентной зоны с зоной проводимости, и, таким образом, зигзагообразные нанотрубки $(n, 0)$ будут обладать металлическим типом проводимости при $n = 3l$ (где l — целое число) и полупроводниковым при $n \neq 3l$. Экспериментальные данные подтверждают теоретические расчёты [26].

На рисунке 3 показана карта распределения металлических и полупроводниковых нанотрубок в зависимости от вектора свёртки \mathbf{C}_h [22]. В целом у нанотрубок с произвольным значением индексов n и m металлические свойства проявляются при $n - m = 3l$ (l — целое число), тогда как при $n - m = 3l \pm 1$ нанотрубки обладают полупроводниковыми свойствами [18, 27, 28]. В образце не разделённых по типу проводимости ОСНТ 1/3 нанотрубок будет обладать металлическими свойствами, а оставшиеся 2/3 — полупроводниковыми [28].

Плотность электронных состояний ОСНТ, выведенная из уравнения (4), выражается как [24]

$$D(E) = \frac{T}{\pi N_C} \sum_{\pm} \sum_{v=1}^N \int \left| \frac{dE_{\text{ID}}^{\pm}(k)}{dk} \right|^{-1} \delta(E_{\text{ID}}^{\pm}(k) - E) dE, \quad (11)$$

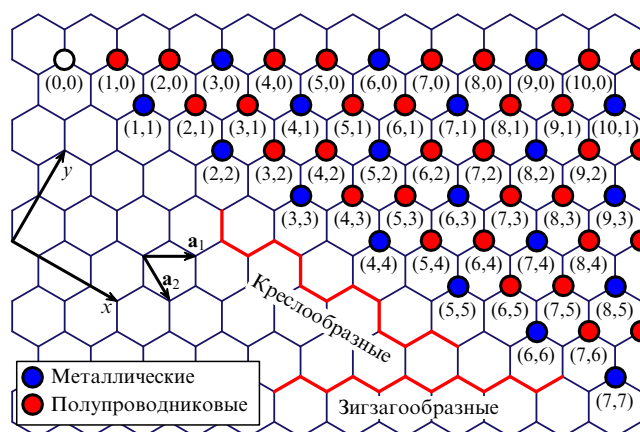


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Карта распределения металлических и полупроводниковых нанотрубок в зависимости от вектора свёртки C_h [22].

где суммирование производится по числу N одномерных зон проводимости (+) и валентных зон (–). В случае металлических нанотрубок плотность электронных состояний постоянна при энергии, равной энергии Ферми, и обратно пропорциональна диаметру нанотрубки d_t [24]:

$$D(E_F) = \frac{a}{2\pi^2\gamma_0 d_t}. \quad (12)$$

Следует отметить, что важной особенностью плотности электронных состояний ОСНТ является наличие сингулярностей Ван Хова. Когда функция дисперсии энергии для энергетических зон проходит через локальные максимумы и минимумы, знаменатель выражения (11) становится равным единице, в результате наблюдается резкий скачок плотности электронных состояний.

Для иллюстрации на рис. 4 представлены зонные структуры креслообразной (5, 5) (а), зигзагообразных (9, 0) (б) и (10, 0) (в) и хиральной (8, 2) (г) нанотрубок, а также соответствующие им плотности электронных состояний [24]. Как следует из рис. 4, нанотрубки (5, 5), (9, 0) и (8, 2) ($n - m = 3l$) имеют ненулевую плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми, поэтому для них характерен металлический тип проводимости, тогда как ОСНТ (10, 0) ($n - m = 3l \pm 1$) — нулевую, поэтому они обладают полупроводниковыми свойствами.

Наличие сингулярностей Ван Хова является важным характерным признаком ОСНТ, который используется при исследовании свойств нанотрубок методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ) [29–32], спектроскопии оптического поглощения [33–35] и комбинационного рассеяния [36–40].

Энергии электронных переходов между соответствующими сингулярностями Ван Хова валентной зоны и зоны проводимости связаны с диаметром ОСНТ d_t следующим выражением [41]:

$$\Delta E_{ii} = \frac{2k\gamma_0 a_0}{d_t}, \quad (13)$$

где k — целое число, a_0 — расстояние между соседними атомами углерода ($\sim 0,14$ нм). Таким образом, энергии электронных переходов обратно пропорциональны диаметру ОСНТ. Согласно теоретическим расчётам, для полупроводниковых нанотрубок наблюдаются по крайней мере четыре электронных перехода ($k = 1, 2, 4, 8$), а для металлических нанотрубок — два перехода ($k = 3, 6$) [42, 43]. Теоретические зависимости энергий электронных переходов между сингулярностями Ван Хова от диаметра ОСНТ, носящие название графика Катауры, являются очень полезными для определения диаметра и хиральности ОСНТ по данным оптических измерений [44].

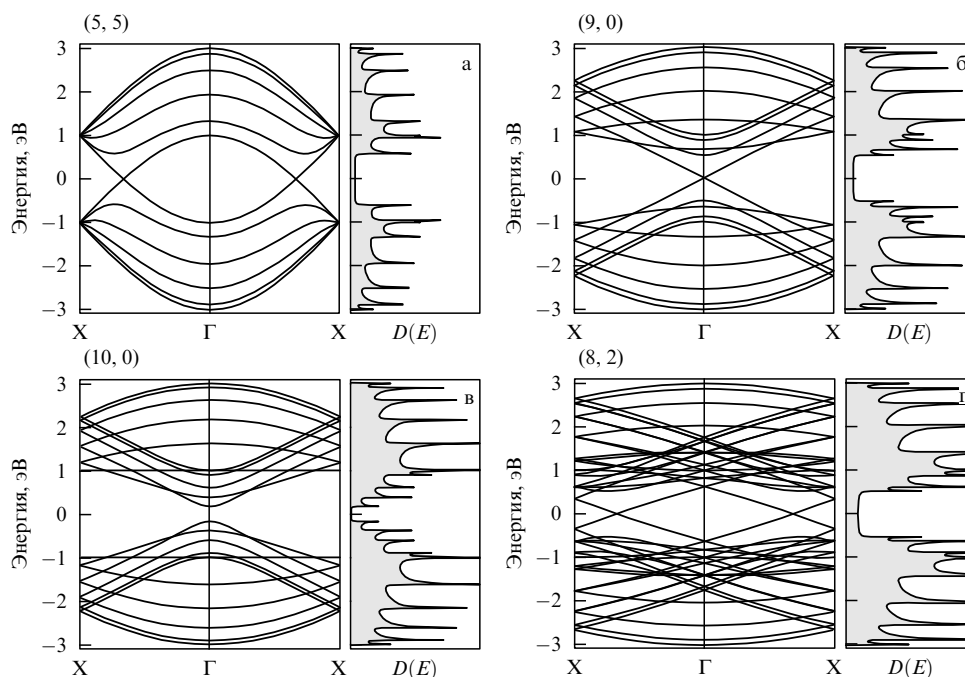


Рис. 4. Зонные структуры и соответствующие им плотности электронных состояний для креслообразной (5, 5) (а), зигзагообразной (9, 0) (б) и (10, 0) (в) и хиральной (8, 2) (г) одностенных углеродных нанотрубок [24].

До сих пор электронная структура ОСНТ рассматривалась исходя из зонной структуры графенового листа с применением периодических граничных условий на волновой вектор, совпадающий по направлению с вектором свёртки C_h . В этом модельном случае мы пренебрегали эффектами кривизны графенового листа: не было учтено, что в нанотрубках длина углерод-углеродных связей, параллельных и перпендикулярных оси ОСНТ, будет несколько различаться. В связи с этим базисные векторы гексагонального слоя атомов углерода будут иметь различную длину, а p_z -орбитали углерода будут располагаться не строго параллельно оси ОСНТ. Кроме того, связывание атомов углерода рассматривалось без учёта вклада sp^3 -гибридизации орбиталей, которая может возникать при пересечении π - и σ -зон нанотрубок [18].

Однако в реальности при учёте этих эффектов в расчётах зонной структуры ОСНТ оказывается, что только креслообразные нанотрубки (n, n) обладают металлическими свойствами. Нанотрубки, для которых $n - m = 3l$ (l — целое число), являются узкозонными полупроводниками, а все остальные ОСНТ — широкозонными полупроводниками [18]. Для узкозонных полупроводниковых нанотрубок ширина так называемой вторичной запрещённой зоны (возникающей вследствие кривизны графенового слоя) обратно пропорциональна квадрату диаметра [18, 45]. Так, для квазиметаллических зигзагообразных ОСНТ ($\theta = 0^\circ$) эта зависимость выражается в виде [18]

$$\Delta E_g^2 = \frac{3\gamma_0 a_0^2}{4d_t^2}. \quad (14)$$

Однако эта величина является настолько малой, что для большинства практических целей можно полагать, что нанотрубки, для которых $n - m = 3l$, обладают металлическими свойствами при комнатной температуре [18].

Выше была рассмотрена зонная структура единичных одностенных углеродных нанотрубок, но обычно синтезированные ОСНТ упакованы в пучки, состоящие из 10–100 нанотрубок, причём в состав пучка могут входить ОСНТ различного диаметра и хиральности. При этом даже идеальная упаковка идентичных нанотрубок в пучок может приводить к изменению их электронной структуры. Так, с помощью расчётов методом "из первых принципов" было показано, что нарушение зеркальной симметрии креслообразных нанотрубок (10, 10), обусловленное их взаимодействием в пучке, приводит к образованию псевдозапрещённой зоны шириной 0,1 эВ [18, 46] (рис. 5). Это было также подтверждено экспериментально с помощью метода низкотемпературной СТМ в

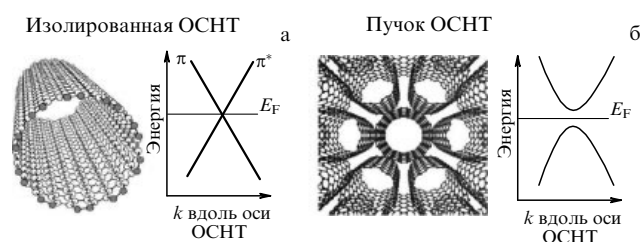


Рис. 5. (а) Схема пересечения двух линейных зон (связывающей π -зоны и антисвязывающей π^* -зоны) для изолированной ОСНТ (n, n) и (б) схема отталкивания зон для пучка нанотрубок вследствие потери зеркальной симметрии [18].

работе [47]. Одновременно было показано, что для креслообразных ОСНТ (6, 6), упакованных в гексагональный пучок, так же как и для единичных ОСНТ (6, 6), характерен металлический тип проводимости [48, 49].

Таким образом, учёт эффектов кривизны графенового листа и взаимодействия нанотрубок в пучке при расчётах зонной структуры ОСНТ может привести к значительной модификации результатов расчётов.

Кроме того, до сих пор рассматривалась зонная структура бездефектных нанотрубок, тогда как в реальности стенки ОСНТ могут содержать дефекты, наиболее распространёнными среди которых являются пятичленные и семичленные углеродные циклы, что может приводить к изменению вектора свёртки и электронной структуры ОСНТ [18, 50, 51]. Следует отметить, что направленное внедрение дефектов в стенки ОСНТ является перспективным способом модификации их электронных свойств и открывает новые возможности для дальнейшего применения нанотрубок в устройствах наноэлектроники [18, 52]. Поскольку ОСНТ в зависимости от их структуры могут обладать металлическим или полупроводниковым типом проводимости, направленное внедрение в стенку нанотрубки пары дефектов пятичленный–семичленный углеродный цикл может привести к созданию переходов металл–полупроводник, полупроводник–полупроводник или металл–металл, что было продемонстрировано путём теоретических расчётов [53–57] и подтверждено экспериментально [58, 59].

4. Способы модификации электронных свойств ОСНТ

Существует несколько подходов, использование которых приводит к модификации электронных свойств ОСНТ (рис. 6). К ним относятся:

- 1) химическая модификация внешней поверхности нанотрубок с использованием функциональных групп;
- 2) модификация внешней поверхности ОСНТ с помощью молекул без формирования химических связей;
- 3) замещение атомов углерода стенок нанотрубок на другие атомы;
- 4) интеркалирование пучков нанотрубок;
- 5) электрохимическое легирование;
- 6) заполнение внутренних каналов ОСНТ.

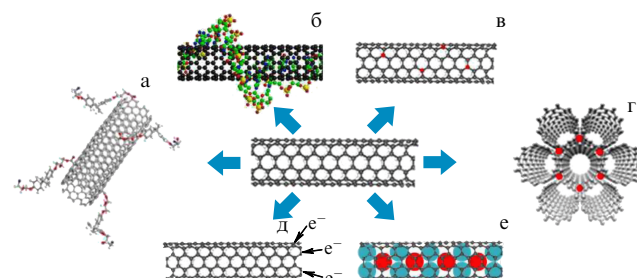


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Способы модификации электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок: (а) химическая модификация внешней поверхности нанотрубок с использованием функциональных групп, (б) модификация внешней поверхности ОСНТ с помощью молекул без формирования химических связей, (в) замещение атомов углерода стенок нанотрубок на другие атомы, (г) интеркалирование пучков нанотрубок, (д) электрохимическое легирование и (е) заполнение внутренних каналов ОСНТ.

Каждое из этих направлений представляет собой отдельную область исследования ОСНТ, имеет свою историю развития, характерные особенности, преимущества и недостатки, которые, по большому счёту, зависят от конкретной научной задачи. При этом каждый способ настолько оригинален и по методике проведения процесса, и по свойствам получаемых материалов, что развивается отдельно от других методов, не конкурируя с ними, и в будущем может найти своё конкретное применение. Поэтому было бы некорректно сравнивать эти методы с целью выявления преимуществ и недостатков, в связи с чем далее будет проведено просто краткое описание каждого из них.

4.1. Химическая модификация внешней поверхности ОСНТ с использованием функциональных групп

Химическая модификация внешней поверхности ОСНТ подразумевает прикрепление к ней различных функциональных групп с помощью химических (обычно ковалентных) связей [60]. Изначально развитие данной области было обусловлено необходимостью создания методов растворения и диспергирования нанотрубок, поскольку чистые ОСНТ нерастворимы во всех известных органических растворителях и водных растворах [60, 61]. Нанотрубки можно диспергировать под действием ультразвука, но при завершении этого процесса происходит быстрое осаждение ОСНТ [60]. Одновременно было продемонстрировано, что нанотрубки могут взаимодействовать с различными классами соединений [16, 62–85]. Способ формирования супрамолекулярных комплексов на основе нанотрубок открывает новые возможности для их использования в наноустройствах. Нанотрубки могут вступать в химические реакции, приводящие к повышению их растворимости, что является важным условием для внедрения нанотрубок в неорганические, органические и биологические системы [60]. Кроме того, прикрепление функциональных групп к стенкам ОСНТ может вызывать изменение электронных свойств нанотрубок [61].

Методы химической модификации внешней поверхности ОСНТ можно классифицировать в зависимости от химической природы прикрепляемых функциональных групп. *Фторирование* нанотрубок элементарным фтором при температуре 25–600 °С [86–92] приводит к прикреплению фтора к атомам углерода, в результате чего последние переходят в состояние sp^3 -гибридизации. При этом происходит перестройка зонной структуры и металлических, и полупроводниковых нанотрубок с образованием материала с большой запрещённой зоной [60]. Процесс фторирования нанотрубок в настоящее время активно изучается с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии [88], сканирующей туннельной микроскопии [93], рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [94–98], рентгеновской абсорбционной спектроскопии [95, 99], а также теоретических расчётов [100–107]. Согласно данным элементного анализа, максимальная степень фторирования нанотрубок соответствует эмпирической формуле C_2F [60]. Следует отметить, что атомы фтора могут быть удалены с поверхности нанотрубок путём обработки раствором гидразина в пропанол-2 [87, 88, 91] с последующей термической обработкой [108, 109].

В работе [110] было проведено *иодирование* ОСНТ и было показано, что ковалентное прикрепление иода к

внешней поверхности ОСНТ не приводит к изменению электронных свойств нанотрубок.

Одновременно было показано, что *циклическое присоединение органических молекул* к поверхности ОСНТ может приводить к переносу заряда между функциональными группами и стенками ОСНТ [60, 111–116]. Например, в работе [113] был описан метод прикрепления к стенкам ОСНТ дихлоркарбена, при этом 2 % атомов углерода оказались ковалентно связанными с этими группами, что вызвало значительное изменение электронной структуры металлических ОСНТ.

Перенос заряда между стенкой ОСНТ и функциональной группой наблюдали также в продуктах *радикального присоединения солей диазония* [117–123]. Кроме того, удалось разработать методы избирательного присоединения водорастворимых солей диазония к металлическим нанотрубкам [118, 122, 123].

4.2. Модификация внешней поверхности ОСНТ с помощью молекул без формирования химических связей

Модификация внешней поверхности ОСНТ может осуществляться не только с помощью ковалентного прикрепления функциональных групп, но также путём оборачивания нанотрубок различными молекулами, например полимерами [62, 85], полициклическими ароматическими соединениями [124–128], поверхностно-активными веществами [129–131] и биологическими молекулами [76], или путём адсорбции молекул на стенках ОСНТ без формирования химических связей. Взаимодействие нанотрубок с молекулами осуществляется посредством сил Ван-дер-Ваальса и путём π – π -стекинга (т.е. нековалентного взаимодействия между молекулами, содержащими ароматические компоненты, обусловленного межмолекулярным перекрытием p -орбиталей в π -сопряжённых системах) [60]. Применение определённого метода модификации внешней поверхности ОСНТ зависит от конкретных научных задач, однако следует отметить, что этот способ модификации стенок ОСНТ не всегда приводит к изменению электронных свойств нанотрубок, что в некоторых случаях считается его преимуществом [60].

Модификация электронных свойств нанотрубок может происходить под действием растворителей и диспергаторов [60, 132]. Так, было продемонстрировано, что использование даже таких традиционных диспергаторов, как додецилсульфат натрия (SDS) и полистирол, может приводить к изменению электронной структуры ОСНТ [133, 134]. В работе [135] было исследовано влияние ароматических и алифатических растворителей, содержащих электрон-донорные и электрон-акцепторные группы, на электронные свойства нанотрубок. Было показано, что молекулы растворителей адсорбируются на внешней поверхности ОСНТ, при этом между стенками ОСНТ и этими молекулами возникает перенос заряда и сдвиг уровня Ферми нанотрубок, т.е. происходит легирование нанотрубок. При этом использование анилина и бутиламина, молекулы которых содержат группу $-NH_2$, приводит к донорному легированию ОСНТ, использование нитробензола и нитрометана, содержащих группу $-NO_2$, — к акцепторному, тогда как бензол и гексан не влияют на электронные свойства нанотрубок.

В работах [136, 137] изучалось влияние газов, адсорбированных на поверхности ОСНТ, на электронные

свойства нанотрубок. Было обнаружено, что результаты измерений электрического сопротивления, термоэлектродвижущей силы и локальной плотности электронных состояний, проведённых в вакууме и на воздухе, резко различались [136]. Кроме того, эти параметры обратимо изменялись при незначительных изменениях концентрации адсорбированных газов, при этом даже наблюдался переход полупроводниковых ОСНТ в металлическое состояние [136]. Авторы работы [137] зафиксировали увеличение или уменьшение величины электрического сопротивления ОСНТ при проведении измерений в атмосфере NO_2 или NH_3 по сравнению с данными измерений в вакууме. На основании полученных результатов было заявлено о возможности использования ОСНТ в качестве газовых сенсоров [136, 137].

4.3. Замещение атомов углерода стенок нанотрубок на другие атомы

Очевидно, что прямым следствием замещения атомов углерода стенок ОСНТ на другие атомы будет изменение электронных свойств нанотрубок [61], причём при замещении углеродных атомов электронная структура ОСНТ будет определяться химической природой легирующих атомов и их концентрацией, а не структурой нанотрубки [138]. Поэтому данный метод даёт возможность направленной модификации электронных свойств ОСНТ. Кроме того, замещение атомов углерода может повысить устойчивость ОСНТ к окислению, а также увеличить реакционную способность в химических реакциях с участием легирующих атомов [61].

Первая работа [139], посвящённая модификации электронных свойств нанотрубок путём замещения атомов углерода, появилась в 1993 г., практически сразу после открытия ОСНТ [8, 9]. С тех пор было опубликовано множество работ по синтезу и исследованию ОСНТ, легированных азотом [140–150] и бором [147, 151–158].

Очевидно, что в данном методе можно варьировать два параметра: вид легирующего элемента и его концентрацию. Азот и бор — соседние с углеродом элементы в периодической системе Д.И. Менделеева, поэтому выбор этих близких по химическим свойствам элементов для замещения углерода в нанотрубках кажется логичным. При этом атом углерода имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^2$, азота — $1s^2 2s^2 2p^3$, а атом бора — $1s^2 2s^2 2p^1$, т.е. прямое замещение атомов углерода на атомы азота должно приводить к донорному легированию, а на атомы бора — к акцепторному.

Действительно, в работе [139] было теоретически показано, что при легировании нанотрубок с хиральностью (8, 0) бором ($\text{B}:\text{C} = 1:80$) в зонной структуре ОСНТ возникает акцепторный примесный уровень, расположенный на 0,16 эВ выше уровня Ферми ОСНТ. Позднее электронные свойства одностенных углеродных нанотрубок, легированных бором, были подробно изучены в работах [147, 153, 154, 156, 158]. Одновременно было показано, что прямое замещение атомов углерода на атомы азота приводит к донорному легированию нанотрубок [138, 159–162].

Однако атомы азота могут встраиваться в гексагональную решётку атомов углерода стенки ОСНТ не только этим способом. При внедрении атома азота может также происходить образование дефекта в стенке ОСНТ, что приводит к перестройке атомов углерода, в результате которой атом азота оказывается связанным

только с двумя атомами углерода [138, 159, 162, 163]. При таком типе замещения примесные уровни могут возникать и ниже, и выше уровня Ферми ОСНТ в зависимости от концентрации азота, приводя соответственно к донорному или акцепторному легированию нанотрубок, что было продемонстрировано теоретически [160, 164] и исследовано экспериментально [144, 147, 149, 150].

Как было указано ранее, вторым параметром метода является концентрация легирующих элементов. Действительно, при низких степенях легирования (например, 0,2 ат.% N [140] или 0,3 ат.% N [141]) изменение электронных свойств ОСНТ может быть рассмотрено в модели жёсткой зонной структуры, как это было сделано выше [138, 159, 165]. Однако при высоких степенях легирования происходит образование так называемых гетеронанотрубок, и эта модель оказывается неприменимой [138, 159]. Следует отметить, что вопрос о величине пограничной концентрации всё ещё остаётся открытым [138].

В работе [156], посвящённой исследованию гетеронанотрубок с эмпирической формулой BC_3 , теоретически было показано, что при очень высоких степенях легирования бором в нанотрубках возникает запрещённая зона шириной 0,4 эВ, при этом на 0,1 эВ выше уровня Ферми формируется дополнительный энергетический уровень. Одновременно в работе [166] с помощью теоретических расчётов было продемонстрировано, что азотсодержащие гетеронанотрубки с эмпирической формулой C_3N_4 являются полупроводником с шириной запрещённой зоны $\sim 3,0$ эВ.

Фосфор и кремний тоже могут замещать атомы стенок ОСНТ [167–169]. С помощью теоретических расчётов было продемонстрировано, что внедрение атомов кремния в гексагональную решётку атомов углерода приводит к деформации цилиндрической поверхности нанотрубок, что повышает реакционную способность ОСНТ [167, 168].

4.4. Интеркалирование пучков нанотрубок

Модификация электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок может быть проведена путём интеркалирования пучков ОСНТ простыми веществами (реже — соединениями) с акцепторными или донорными свойствами. Это процесс аналогичен исследованному ранее процессу интеркалирования графита [170] и фуллеренов [171]. Однако, в отличие от фуллеренов, ОСНТ могут быть легированы как донорами, так и акцепторами электронов.

Первые две работы, посвящённые интеркалированию ОСНТ калием (донором электронов) и бромом (акцептором электронов) и исследованию полученных наносистем с помощью спектроскопии КР [172] и измерений электрического сопротивления [173], были опубликованы в 1997 г. Позднее было показано, что донорное легирование нанотрубок, сопровождающееся увеличением энергии Ферми ОСНТ и переносом заряда с внедрённых веществ на стенки нанотрубок, может быть проведено путём интеркалирования ОСНТ щелочными металлами: Li, Na, K, Rb, Cs, а также Ba [71, 113, 174–200]. Акцепторное легирование ОСНТ, при котором происходит сдвиг уровня Ферми нанотрубок вниз и перенос заряда со стенок ОСНТ на интеркалированные вещества, может быть достигнуто путём внедрения молекул брома, иода,

FeCl_3 , AuCl_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl [35, 113, 133, 174, 180, 186, 192, 201–212].

При интеркалировании внедряемые вещества заполняют треугольные полости между нанотрубками в пучке, при этом обычно не происходит формирования химических связей между введенными атомами (молекулами) и стенками нанотрубок, хотя в работе [189] было показано, что при интеркалировании ОСНТ барьером между внедренным металлом и нанотрубками возникает локальное взаимодействие.

Процесс интеркалирования обычно не приводит к изменению структурных свойств единичных ОСНТ. Одновременно, согласно данным рентгеновской и электронной дифракции, этот процесс приводит к разупорядочению гексагональной упаковки нанотрубок в пучке, поскольку расстояние между ОСНТ увеличивается [175, 176, 180, 181, 187, 191]. При этом было продемонстрировано, что структурное разупорядочение пучка увеличивается с увеличением радиуса внедряемого щелочного элемента [180]. Кроме того, было обнаружено, что процесс интеркалирования является селективным по отношению к диаметру ОСНТ в случае внедряемого соединения как с донорными (K), так и с акцепторными (FeCl_3) свойствами [213].

Было продемонстрировано, что максимальная степень легирования при интеркалировании щелочных металлов (K, Rb, Cs) соответствует эмпирической формуле MC_8 [180], что совпадает с максимальным уровнем легирования графита калием (KC_8) [170, 214] и несколько отличается от величины в случае фуллеренов (K_6C_{60}) [215]. При легировании литием в зависимости от способа синтеза максимальная концентрация металла в нанотрубках соответствует эмпирической формуле LiC_6 [183, 190] или $\text{Li}_{1,2}\text{C}_6$ [178].

Показано, что при интеркалировании азотной кислоты в пучок ОСНТ происходит увеличение расстояния между нанотрубками на 0,185 нм после обработки концентрированным раствором в течение 2 ч [201]. Кроме того, было установлено, что этот процесс является обратимым. После длительной обработки нанотрубок кислотой (более 12 ч) было выявлено их разрушение [201], вероятно, вследствие окисления и появления дефектов в стенках ОСНТ [79, 216]. В работах [133, 201, 204, 206, 210, 212] проведено исследование модификации электронной структуры ОСНТ при их обработке концентрированными растворами серной, азотной и соляной кислот. Установлено, что интеркалирование приводит к акцепторному легированию ОСНТ [204], при этом вблизи уровня Ферми ОСНТ появляется примесный уровень [217] и возникает перенос заряда [201, 212].

В работе [35] было показано, что максимальная степень легирования ОСНТ бромом соответствует эмпирической формуле BrC_7 , что значительно превышало результат Br_2C_{52} , описанный в работе [173], хотя даже во втором случае авторы наблюдали значительную модификацию спектра комбинационного рассеяния ОСНТ при интеркалировании бромом и связывали это с переносом заряда с нанотрубок на внедренные молекулы [172].

В случае интеркалирования расплавленного иода была достигнута степень легирования, соответствующая эмпирической формуле IC_{12} [205]. При интеркалировании происходило разупорядочение гексагональной упаковки нанотрубок в пучке, при этом после деинтерка-

лирования иода не наблюдалось восстановления исходной упаковки ОСНТ [205]. Было отмечено, что газообразный иод заполняет только треугольные полости между нанотрубками в пучке, тогда как при интеркалировании расплавленного иода происходило также формирование спиралей из полииодидных цепочек внутри каналов ОСНТ, причём их ориентация по отношению к стенке ОСНТ зависела от вектора свёртки нанотрубки [203]. Авторы объяснили этот факт большей реакционной способностью иода в расплавленном состоянии [203].

Электронные свойства и явление возникновения переноса заряда в ОСНТ, интеркалированных донорами и акцепторами электронов, были изучены методами спектроскопии КР [113, 172–174, 186, 192, 202, 205, 210, 213, 218–220], оптической спектроскопии [35, 113, 183, 190, 209, 221, 222], спектроскопии потерь энергии электронов [177, 188, 189, 191, 198, 209, 222, 223], электронного спинового резонанса [181, 182, 197, 224, 225], РФЭС [184, 185, 194, 195, 199, 200], а также с помощью измерений транспортных свойств [173, 176, 178, 187, 222, 226]. Было показано, что при интеркалировании ОСНТ уровень Ферми нанотрубок может смещаться на величину до 1,3 эВ [193]. Следует отметить, что процесс легирования обычно является обратимым, что было продемонстрировано при интеркалировании K и Cs уже в 1998 г. [177, 198], однако этот процесс может быть затруднён ввиду нестабильности полученных систем в определённых условиях, например на воздухе [61]. В случае оптимизации методов обратимого интеркалирования ОСНТ такие системы могут оказаться перспективными для создания устройств хранения энергии [61].

4.5. Электрохимическое легирование

Легирование ОСНТ может осуществляться путём заряжения в электрохимической ячейке. Этот процесс позволяет направленно модифицировать электронную структуру нанотрубок и точно контролировать уровень легирования [227]. Электрохимическое легирование приводит к изменению положения уровня Ферми ОСНТ, которое пропорционально приложенному напряжению [227]. В работе [228] было показано, что коэффициент пропорциональности составляет 0,4–0,7 эВ В^{-1} . Электрохимический подход позволяет проводить легирование ОСНТ в условиях, исключающих химическую модификацию или разрушение нанотрубок, путём подбора соответствующего электролита, диапазона прикладываемых напряжений, материалов электродов и других параметров эксперимента [227].

Первая работа, в которой проводили электрохимическое исследование ОСНТ, была опубликована в 1999 г. [229]. Позднее было проведено подробное изучение свойств нанотрубок при электрохимическом заряжении с помощью метода вольтамперометрии [230–234] и спектроскопического подхода [210, 225, 228, 233–255]. Первый метод позволяет проводить донорное и акцепторное легирование ОСНТ в течение одного эксперимента, а полученные циклические вольтамперограммы позволяют оценивать обратимость этих процессов [227]. Спектроскопический подход является мощным методом исследования электронных свойств ОСНТ, поскольку соединяет в себе возможности электрохимии и спектроскопии и позволяет детально исследовать модификацию спектров нанотрубок, соответствующую изме-

нению их электронных свойств, происходящему при электрохимическом легировании [256].

Электрохимический подход обычно комбинируют со спектроскопией комбинационного рассеяния или оптической спектроскопией (в видимой и ближней инфракрасной областях). В обоих случаях в *in situ* эксперименте используют трёхэлектродную электрохимическую ячейку, в которой ОСНТ выступают в качестве рабочего электрода.

Впервые измерение спектров КР нанотрубок при электрохимическом заряде было проведено в 1999 г. [210]. В действительности в описанном процессе наряду с электрохимическим легированием нанотрубок происходило также интеркалирование в них серной кислоты, использованной в качестве электролита [227]. В 2000 г. измерения были проведены в традиционных растворах электролитов: водном [233] и апротонном (тетрагидрофуран) [225]. Позже появилось множество работ, посвящённых изучению свойств ОСНТ в растворах электролитов в воде [228, 235–241, 249–255], ацетонитриле [234, 242, 243, 245, 246], ионных жидкостях [244]. ОСНТ обычно использовали в виде тонкой плёнки, нанесённой на инертный металлический носитель (Au, Hg, Pt) [233, 234, 236, 237, 243–245, 249–251], или в виде углеродной бумаги [235, 240, 252–254, 257].

В 2000 г. впервые были измерены спектры оптического поглощения нанотрубок при электрохимическом заряде [233]. В отличие от ранее описанного процесса с использованием спектроскопии КР, при проведении оптической спектроскопии требуется нанесение нанотрубок на оптически прозрачный проводящий носитель, например оксид индия–олова (ITO) [233, 234, 243, 244] или тонкую полупрозрачную плёнку платины [247, 248]. При этом используют растворы электролитов в воде [233], ацетонитриле [234, 243, 247, 248] или ионных жидкостях [244]. Было показано, что данные этих измерений согласуются с результатами, полученными при исследовании ОСНТ, интеркалированных акцепторами и донорами электронов [35, 190, 218, 221].

В целом процесс электрохимического легирования может найти применение в различных областях [258–262]. В частности, электрохимическое исследование нанотрубок обусловлено возможностью применения ОСНТ

для хранения водорода [263, 264], создания аккумуляторов [265–267], суперконденсаторов [230, 231], сенсоров [258, 262] и устройств нанoeлектроники [228, 268–270]. Однако следует отметить, что в настоящее время для реализации описанных электрохимических исследований требуется высокая чувствительность аппаратуры, длительное время для подготовки экспериментальной установки, проведения эксперимента и обработки полученных данных [256]. Кроме того, для проведения спектроскопии при электрохимическом заряде требуется создание специальных электрохимических ячеек, при этом выбор электролита, материалов электродов и других параметров зачастую ограничен требованиями спектроскопии, что может обуславливать выбор материалов с менее выгодными электрохимическими свойствами [256].

4.6. Заполнение внутренних каналов ОСНТ

Этот метод основан на внедрении простых веществ и соединений различной химической природы во внутренние каналы ОСНТ. На сегодняшний день были проведены эксперименты по заполнению каналов более чем 150 различными веществами. На рисунке 7 представлена их классификация по химической природе, а в табл. 1 проведено обобщение результатов около 100 работ, опубликованных в течение последних 15 лет, и указаны конкретные примеры внедрённых веществ.

Вещества, используемые для заполнения каналов ОСНТ, можно подразделить на атомы, молекулы, элементы (внедрённые в виде нанонитей, кластеров или нанокристаллов) и химические соединения. Внедрение в канал ОСНТ *атомов* является сложной экспериментальной задачей, и в литературе существует лишь несколько подобных примеров. Одним из них является формирование спиралей из полииодидных цепочек, продемонстрированное в работах [203, 271, 272]. Кроме того, было показано, что металлический цезий [273, 274] и углерод [275] также могут образовывать цепи атомов внутри каналов ОСНТ.

Первой *молекулой*, внедрённой в канал ОСНТ, была молекула фуллера C_{60} [14]. В дальнейшем многие научные группы синтезировали подобные наноструктуры, а также провели заполнение каналов нанотрубок

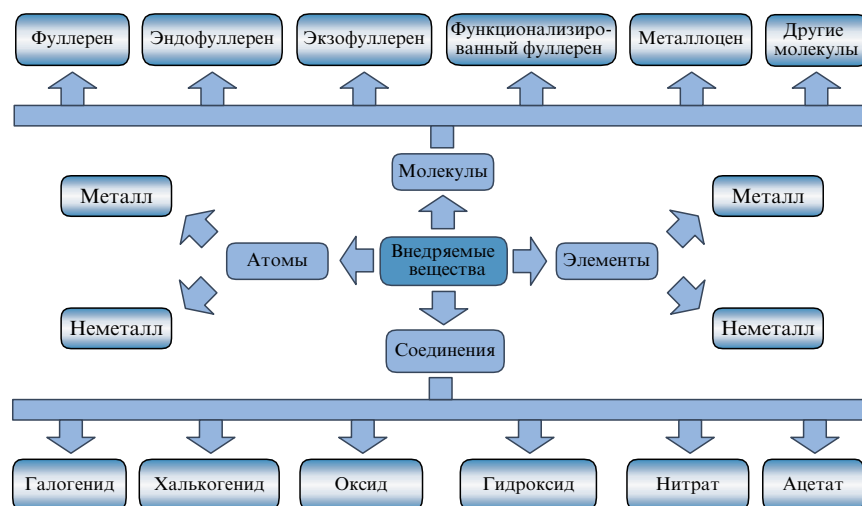


Рис. 7. Классификация по химической природе веществ, внедряемых в каналы ОСНТ.

Таблица 1. Классификация по химической природе веществ, используемых для заполнения внутренних каналов ОСНТ

Тип вещества	Химическая природа вещества		Примеры	Литература
Атомы	Неметалл		I ₂	[203, 271, 272]
			C ₁₀ H ₂	[275]
	Металл		Cs	[273, 274]
	Металл/неметалл		Cs/I	[408]
Молекулы	Фуллерен		C ₆₀ , C ₇₀ , C ₇₈ , C ₈₀ , C ₈₂ , C ₉₀	[14, 216, 276–294]
	Азафуллерен		C ₅₉ N	[409]
	Легированный фуллерен		C ₆₀ /K	[410–412]
			C ₆₀ /FeCl ₃	[412]
	Эндоздральный фуллерен	M@C ₈₂	Ca@C ₈₂ , La@C ₈₂ , Ce@C ₈₂ , Sm@C ₈₂ , Gd@C ₈₂ , Dy@C ₈₂	[279, 284, 287, 295–302]
			M ₂ @C ₈₀	La ₂ @C ₈₀ , Ti ₂ @C ₈₀
		M ₂ @C ₈₄	Sc ₂ @C ₈₄	[305]
		M ₂ @C ₉₂	Gd ₂ @C ₉₂	[306]
		M ₃ N@C ₈₀	Sc ₃ N@C ₈₀ , Dy ₃ N@C ₈₀ , Er ₃ N@C ₈₀ , Er _x Sc _{3–x} N@C ₈₀	[283, 307–309]
		X@C ₆₀	N@C ₆₀	[289]
	Экзоэдральный фуллерен		C ₆₀ O	[310]
			C ₆₀ Cs	[311]
			Комплекс C ₆₀ с карбонилами Re, Os	[312–314]
	Фуллерен, содержащий функциональную группу		C ₆₁ (COOH) ₂ , C ₆₁ (COOC ₂ H ₅) ₂	[283, 315]
			C ₆₀ с алкильными цепями	[316]
			C ₆₀ с органическим комплексом Cd	[317]
	Эндоздральный фуллерен, содержащий функциональную группу		Sc ₃ N@C ₈₀ с органическими группами	[307]
Металлоцен		Ферроцен (C ₅ H ₅) ₂ Fe	[318–329]	
		Кобальтоцен (C ₅ H ₅) ₂ Co, (C ₅ H ₄ C ₂ H ₅) ₂ Co	[330]	
		Цероцен (C ₅ H ₅) ₃ Ce	[331, 332]	

Таблица 1. (Продолжение)

Тип вещества	Химическая природа вещества		Примеры	Литература		
Молекулы	Ацетилацетонат металла		Pt(асас) ₂	[329, 333]		
			Co(асас) ₂	[334]		
	Другие органические молекулы		Ортокарборан	[335]		
			Порфириновые комплексы Zn (II), Pt (II)	[282, 336]		
			Родамин 6Ж, хлорофилл	[336]		
			β-каротин	[337, 338]		
			TDAE ¹ , TMTSF ² , TTF ³ , DNBN ⁴ , TCNQ ⁵ , F ₄ TCNQ ⁶	[339]		
			Пентацен, антрацен	[339]		
Элементы (в виде нанонитей, кластеров или нанокристаллов)	Неметалл		S, Se, Te	[340, 341]		
	Металл	Щелочной		K	[342]	
		р-металл		Bi	[343]	
		d-металл	3d	Fe	[344, 345]	
				Co	[334]	
				Cu	[347, 353]	
			4d	Ru	[15]	
				Pd	[346]	
				Ag	[346 – 352]	
			5d	Re	[354 – 356]	
				Au, Pt	[346]	
				W, Os	[354, 356]	
		Лантаноид		Eu	[357, 358]	
				Er	[359]	
	Соединения	Галогенид	Фторид		SnF ₂	[360]
			Хлорид	<i>M</i> ^I Cl	(Na/Cs/Cu/Ag/Tl)Cl	[61, 351, 361 – 364]
(Fe/Co/Ni/Mn/Pd/Zn/Cd)Cl ₂					[61, 346, 364 – 370]	
<i>M</i> ^{III} Cl ₃				(Fe/Y/Ru/Au/La/Nd/Sm/Eu/Gd/Tb/Ho/Er/Yb)Cl ₃ , Al ₂ Cl ₆	[15, 61, 344 – 346, 359, 364, 365, 370 – 373]	
				<i>M</i> ^{IV} Cl ₄	(Zr/Hf/Pt/Th)Cl ₄	[346, 364, 370, 374 – 377]

Таблица 1. (Продолжение)

Тип вещества	Химическая природа вещества			Примеры	Литература
Соединения	Галогенид	Хлорид	$M^V Cl_5$	$MoCl_5$	[61]
			$M^{VI} Cl_6$	WCl_6	[61, 364]
			Смесь	$(KCl)_x(UCl_4)_y$	[351, 378]
		Бромид	$M^I Br$	$(Cs/Cu/Ag)Br$	[351, 361, 362, 364]
			$M^{II} Br_2$	$(Fe/Co/Ni/Mn/Zn)Br_2$	[366–369, 379]
		Иодид	$M^I I$	$(Li/Na/K/Rb/Cs/Cu/Ag)I$	[361, 362, 364, 375–378, 380–387]
			$M^{II} I_2$	$(Ca/Sr/Ba/Fe/Co/Zn/Cd/Pb)I_2$	[368, 369, 375–377, 388–390]
			$M^{III} I_3$	LaI_3, Al_2I_6	[370, 391, 392]
			$M^{IV} I_4$	SnI_4	[61, 364]
		Смешанный	$AgCl_{0.2}Br_{0.8}$		[351]
			$AgCl_{1-x}I_x$		[364, 378, 393]
			$AgCl_xBr_yI_z$		[61, 351, 375, 380]
	Халькогенид	$A^{II}B^{VI}$	$HgTe$		[394, 395]
			$CdS, ZnTe$		[396]
		$A^{IV}B^{VI}$	$PbTe$		[396]
			$SnSe$		[376]
			$SnTe$		[397, 398]
		$A^{IV}B_2^{VI}$	MoS_2		[399]
		$A^{VII}B_2^{VI}$	$MnTe_2$		[400, 401]
	Галогенид/халькогенид			$CdBr_{2-x}Te_x$	[375]
	Оксид	PbO			[402]
		Sb_2O_3			[403, 404]
		Cr_2O_3			[405]
		UO_2			[406]
		CrO_3			[350, 407]
		Re_xO_y			[355]
	Гидроксид			$CsOH, KOH$	[406]
	Нитрат	$AgNO_3$			[346–350, 352]
		$Cu(NO_3)_2$			[347, 353]
		$Bi(NO_3)_3$			[343]
		$UO_2(NO_3)_2$			[406]

Таблица 1. (Окончание)

Тип вещества	Химическая природа вещества	Примеры	Литература
Соединения	Ацетат	$UO_2(CH_3COO)_2$	[406]
Смешанный	Атомы/молекулы	Cs/C_{60}	[408]
		C_{60}/FeI_2	[364]
	Молекулы/соединения	$C_{60}/ThCl_4$	[364]
¹ TDAE — тетраакис(диметиламино)этилен, ² TMTSF — тетраметил-тетраселенфулвален, ³ TTF — тетратиафулвален, ⁴ DNBN — 3,5-динитробензонитрил, ⁵ TCNQ — тетрациано-р-квинодиметан, ⁶ F ₄ TCNQ — тетрафтортетрациано-р-квинодиметан.			

другими фуллеренами (C_{70} , C_{78} , C_{80} , C_{82} , C_{90} [216, 276–294]), эндоэдральными фуллеренами ($M@C_{82}$, где $M = Ca, La, Ce, Sm, Gd$ и Dy [279, 284, 287, 295–302], $M_2@C_{80}$, где $M = La$ и Ti [303, 304], $Sc_2@C_{84}$ [305], $Gd_2@C_{92}$ [306], $M_3N@C_{80}$, где $M = Sc, Dy$ и Er [283, 307–309] и $N@C_{60}$ [289]), экзоэдральными фуллеренами ($C_{60}O$ [310], $C_{60}Cs$ [311], комплекс C_{60} с карбонилами Re , Os [312–314]), фуллеренами, модифицированными функциональными группами ($C_{61}(COOH)_2$, $C_{61}(COOC_2H_5)_2$ [283, 315], C_{60} с алкильными цепями [316], C_{60} с органическим комплексом Cd [317]), металлоценами (ферроцен $(C_5H_5)_2Fe$ [318–329], кобальтоцен $(C_5H_5)_2Co$, $(C_5H_4C_2H_5)_2Co$ [330], цероцен $(C_5H_5)_3Ce$ [331, 332]), а также другими органическими молекулами, такими как ацетилацетонаты Pt (II) [329, 333] и Co (II) [334], ортокарборан [335], порфириновые комплексы Zn (II), Pt (II) [282, 336], родамин 6Ж [336], хлорофилл [336], β -каротин [337, 338], тетрацен, пентацен, антрацен [339] и др.

В отличие от иода, цезия и углерода, другие элементы обычно формируют в каналах ОСНТ нанониты, кластеры и/или нанокристаллы. В каналы нанотрубок были внедрены неметаллы (элементарные S, Se, Te [340, 341]) и металлы, в том числе щелочные (K [342]), р-металлы (Bi [343]), переходные металлы (Fe [344, 345], Co [334], Ru [15], Pd [346], Ag [346–352], Cu [347, 353], Re [354–356], Au [346], Pt [346], W [354, 356], Os [354, 356]) и лантаноиды (Eu [357, 358] и Er [359]).

Химические соединения являются наиболее обширной группой внедряемых в каналы нанотрубок веществ. Особый интерес к ним обусловлен, во-первых, тем, что возможность варьирования химической природы катиона и аниона в составе солей значительно расширяет их список и диапазон химических и физических свойств. Кроме того, заполнение каналов ОСНТ соединениями с их последующей химической модификацией позволяет внедрять химические элементы, которые невозможно ввести в каналы нанотрубок путём одностадийного процесса.

Наиболее широко представленной группой химических соединений, вводимых в каналы нанотрубок, являются галогениды. Каналы одностенных углеродных нанотрубок были заполнены различными фторидами (SnF_2 [360]), хлоридами ($M^I Cl$, где $M = Na, Cs, Cu, Ag, Ti$ [61, 351, 361–364], $M^{II} Cl_2$, где $M = Fe, Co, Ni, Mn, Pd, Zn, Cd$ [61, 346, 364–370], $M^{III} Cl_3$, где $M = Fe, Y, Ru, Au$,

La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb, Al_2Cl_6 [15, 61, 344–346, 359, 364, 365, 370–373], $M^{\text{IV}}\text{Cl}_4$, где $M = \text{Zr, Hf, Pt, Th}$ [346, 364, 370, 374–377], $M^{\text{V}}\text{Cl}_5$, где $M = \text{Mo}$ [61], $M^{\text{VI}}\text{Cl}_6$, где $M = \text{W}$ [61, 364], $(\text{KCl})_x(\text{UCl}_4)_y$ [351, 378]), бромиды ($M^{\text{I}}\text{Br}$, где $M = \text{Cs, Cu, Ag}$ [351, 361, 362, 364], $M^{\text{II}}\text{Br}_2$, где $M = \text{Fe, Co, Ni, Mn, Zn}$ [366–369, 379]), иодидами ($M^{\text{I}}\text{I}$, где $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag}$ [361, 362, 364, 375–378, 380–387], $M^{\text{II}}\text{I}_2$, где $M = \text{Ca, Sr, Ba, Fe, Co, Zn, Cd, Pb}$ [368, 369, 375–377, 388–390], $M^{\text{III}}\text{I}_3$, где $M = \text{La, Al}_2\text{I}_6$ [370, 391, 392], $M^{\text{IV}}\text{I}_4$, где $M = \text{Sn}$ [61, 364]) и их смесями ($\text{AgCl}_{0.2}\text{Br}_{0.8}$ [351], $\text{AgCl}_{1-x}\text{I}_x$ [364, 378, 393] и $\text{AgCl}_x\text{Br}_y\text{I}_z$ [61, 351, 375, 380]).

Второй по популярности группой внедряемых соединений являются халькогениды: $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (HgTe [394, 395], CdS [396], ZnTe [396]), $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (PbTe [396], SnSe [376], SnTe [397, 398]), $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ (MoS_2 [399]) и $\text{A}^{\text{VII}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ (MnTe_2 [400, 401]). Кроме того, каналы одностенных углеродных нанотрубок были заполнены оксидами (PbO [402], Sb_2O_3 [403, 404], Cr_2O_3 [405], UO_2 [406], CrO_3 [350, 407], Re_xO_y [355]), гидроксидами (KOH , CsOH [406]), нитратами (AgNO_3 [346–350, 352], $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [347, 353], $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ [343], $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ [406]) и ацетатами ($\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [406]). В литературе встречаются также работы, посвящённые заполнению каналов ОСНТ одновременно атомами и молекулами (Cs/C_{60} [408]), а также молекулами и химическими соединениями ($\text{C}_{60}/\text{FeI}_2$, $\text{C}_{60}/\text{ThCl}_4$ [364]).

Очевидно, что химическая природа внедряемого соединения и способ его введения в каналы ОСНТ взаимосвязаны. В целом вещества могут быть внедрены в каналы нанотрубок в газообразном, жидком или твёрдом состоянии. В зависимости от этого важными оказываются определённые физические свойства вещества, такие как растворимость в конкретном растворителе, температура плавления, температура кипения, температура разложения, коэффициент поверхностного натяжения и вязкость расплава, давление пара при заданной температуре. Выбор вещества для заполнения каналов нанотрубок определяется, с одной стороны, целями исследования и ограничен перечисленными свойствами вещества и возможностями конкретного метода заполнения каналов ОСНТ. С другой стороны, разработка новых способов внедрения веществ во внутренние каналы нанотрубок открывает возможности для синтеза новых наноструктур.

Вопрос заполнения каналов углеродных нанотрубок с применением различных методов был подробно изучен в литературе. Работы [61, 413–417] содержат детальный обзор способов внедрения веществ различной химической природы во внутренние каналы нанотрубок.

5. Исследование электронных свойств заполненных нанотрубок

Взаимодействие между внедрённым веществом и стенкой нанотрубки может осуществляться путём формирования локальных химических связей или нелокальных эффектов (например, переноса заряда) [413]. Во втором случае влияние вводимых веществ на электронные свойства ОСНТ может быть рассмотрено в модели жёсткой зонной структуры как легирование нанотрубок с соответствующим увеличением (донорное легирование) или уменьшением (акцепторное легирование) энергии Ферми ОСНТ. При этом модификация электронной структуры нанотрубок, происходящая вследствие пере-

носа заряда, изменения работы выхода ОСНТ и сдвига уровня Ферми нанотрубок, приводит к изменению оптических, транспортных и электрических свойств ОСНТ.

Исследование электронных свойств нанотрубок, а именно установление наличия переноса заряда и определение его направления, выявление локальных взаимодействий атомов внедрённых веществ со стенками нанотрубок, измерение работы выхода заполненных ОСНТ и определение величины сдвига уровня Ферми нанотрубок может быть осуществлено с использованием таких экспериментальных методов, как уже упоминавшиеся во введении спектроскопия КР, РФЭС, РЭС, спектроскопия ОП, РСП, УФЭС и спектроскопия ФЛ, причём четыре последних метода позволяют получать информацию непосредственно о модификации сингулярностей Ван Хова, наличие которых является отличительной особенностью зонной структуры одностенных углеродных нанотрубок (см. раздел 3). Кроме того, изучение электронных свойств ОСНТ может быть проведено с помощью квантово-химического моделирования. В таблице 2 дано обобщение результатов работ, посвящённых изучению электронных свойств заполненных нанотрубок с использованием экспериментальных и теоретических методов.

5.1. Изучение электронных свойств заполненных ОСНТ с использованием экспериментальных методов

В литературе присутствуют работы, посвящённые изучению модификации электронных свойств ОСНТ с помощью экспериментальных методов на качественном (установление факта переноса заряда и его направления) и на количественном (измерение работы выхода, определение положения уровня Ферми и его сдвига относительно исходного положения) уровне. Рассмотрим примеры исследования электронных свойств заполненных ОСНТ с использованием современных экспериментальных методов.

5.1.1. Регистрация переноса заряда и определение его направления. Определение наличия переноса заряда и его направления на качественном уровне может быть осуществлено с помощью спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния, фотолуминесцентной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения.

Спектроскопия оптического поглощения. В спектре ОП одностенных углеродных нанотрубок присутствуют характерные пики в диапазоне энергий от 0,5 до 3 эВ, соответствующие переходам электронов между сингулярностями Ван Хова полупроводниковых и металлических ОСНТ (рис. 8а). Поскольку расстояние между сингулярностями Ван Хова зоны проводимости и валентной зоны обратно пропорционально диаметру ОСНТ, то энергетическое положение пиков будет разным для нанотрубок различных диаметров [418]. В соответствии с графиком Катауры (рис. 8б), для ОСНТ диаметром 1,4–1,6 нм наличие пика в области 0,6–0,8 эВ соответствует переходу E_{11}^S между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок, в области 1,0–1,4 эВ — переходу E_{22}^S между вторыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок, в области 1,7–2,0 эВ — переходу E_{11}^M между первыми сингулярностями Ван Хова металлических нанотрубок и в области 2,3–2,5 эВ — переходу E_{33}^S между третьими

Таблица 2. Исследование электронных свойств заполненных ОСНТ с использованием экспериментальных и теоретических методов

Наблюдаемый эффект	Внедрённое вещество	Методы исследования	Результаты	Литература
Перенос заряда со стенки ОСНТ	C ₆₀	РСП	Незначительная модификация формы C1s-спектра и изменение интенсивности компонент свидетельствуют об очень малом переносе заряда со стенок ОСНТ на внедрённые молекулы C ₆₀ .	[432]
		УФЭС	Спектры ОСНТ до и после заполнения практически идентичны.	[288]
		Квантово-химические расчёты	Изменение электронных свойств ОСНТ зависит от их диаметра. Например, при внедрении молекулы в ОСНТ диаметром более 1,18 нм в полученных наноструктурах наблюдался малый перенос заряда со стенок ОСНТ, а при заполнении нанотрубок диаметром менее 1,18 нм происходил перенос заряда с молекул C ₆₀ на стенки нанотрубок.	[437–442]
	C ₇₀ , C ₇₈ , C ₈₂	Квантово-химические расчёты	Изменение электронных свойств ОСНТ зависит от их диаметра. В случае ОСНТ (17, 0), заполненных молекулами C ₈₂ , наблюдался перенос заряда со стенок ОСНТ.	[439–441]
	CrO ₃	Спектроскопия КР	Сдвиг пиков G-моды в высокоэнергетическую сторону, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид.	[350]
		Квантово-химические расчёты	Расчёт зонной структуры свидетельствует об акцепторном легировании ОСНТ.	[454]
	CuI	Спектроскопия КР	Сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую сторону, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид.	[381]
		Спектроскопия КР	Сдвиг пиков G-моды в высокоэнергетическую сторону, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид.	[385]
	S, Se, Te	Спектроскопия КР	Сдвиг пиков G-моды в высокоэнергетическую сторону.	[341]
	SnF ₂	Спектроскопия КР	Сдвиг пиков G-моды в высокоэнергетическую сторону.	[360]
	Органические молекулы (тетрацен, пентацен, антрацен, TDAE ¹ , TMTSF ² , TTF ³ , DNBN ⁴ , TCNQ ⁵ , F ₄ TCNQ ⁶)	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР	Изменение соотношения интенсивностей компонент пиков G-моды в спектрах КР, уменьшение интенсивности пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых трубок в спектрах ОП свидетельствуют о переносе заряда. Перенос заряда со стенок ОСНТ на внедрённые молекулы наблюдается для TCNQ.	[339]
		Квантово-химические расчёты	Внедрение электрофильных молекул TCNQ и F ₄ TCNQ приводит к акцепторному легированию ОСНТ.	[443]
	Gd@C ₈₂	РФЭС, УФЭС, РСП	Сдвиг C1s-пика РФЭС в высокоэнергетическую область и его уширение, что обусловлено переносом заряда со стенок ОСНТ. При нагревании наноструктур Gd@C ₈₂ @ОСНТ происходит формирование металлического Gd внутри ОСНТ, при этом C1s-спектр РФЭС сдвигается в низкоэнергетическую область, а в C1s-спектре РСП пропадает сигнал сингулярностей Ван Хофа. В спектре УФЭС этого образца наблюдается увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми, что свидетельствует о донорном легировании ОСНТ.	[301]
	La@C ₈₂ , K@C ₆₀ , Ca@C ₆₀ , Y@C ₆₀	Квантово-химические расчёты	Эффективность переноса заряда со стенок ОСНТ на внедрённые молекулы больше, чем для молекулы C ₆₀ .	[437, 439]
	KI	Квантово-химические расчёты	Наблюдается очень малый перенос заряда со стенки ОСНТ на нанокристалл.	[456]
	AgCl, AgBr, AgI	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, спектроскопия КР с электрохимическим заряджением, РСП, РФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хофа полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. Согласно данным спектроскопии КР с электрохимическим заряджением, уровень Ферми ОСНТ, заполненных AgI, сдвинут вниз на 0,6 эВ. В C1s-спектре РСП появляется дополнительный пик с низкоэнергетической стороны π*-резонанса, что соответствует появлению нового незаполненного уровня вследствие переноса заряда со стенок ОСНТ. В спектре РФЭС	[361]

Таблица 2. (Продолжение)

Наблюдаемый эффект	Внедрённое вещество	Методы исследования	Результаты	Литература
Перенос заряда со стенки ОСНТ	AgCl, AgBr, AgI		присутствуют дополнительные компоненты. Перенос заряда увеличивается в ряду AgI – AgBr – AgCl. Указана возможность наличия локального взаимодействия, но его природа не изучена.	[361]
	FeCl ₂ , FeBr ₂ , FeI ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РСП, РФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. В C1s-спектре РСП появляется дополнительный пик с низкоэнергетической стороны π^* -резонанса, что соответствует появлению нового незаполненного уровня вследствие переноса заряда со стенок ОСНТ. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[369]
	CoBr ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[379]
	NiCl ₂ , NiBr ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РСП, РФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. В C1s-спектре РСП появляется дополнительный пик с низкоэнергетической стороны π^* -резонанса, что соответствует появлению нового незаполненного уровня вследствие переноса заряда со стенок ОСНТ. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[366]
	MnCl ₂ , MnBr ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[367]
	ZnCl ₂ , ZnBr ₂ , ZnI ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РСП, РФЭС, измерения работы выхода, УФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. В C1s-спектре РСП появляется дополнительный пик с низкоэнергетической стороны π^* -резонанса, что соответствует появлению нового незаполненного уровня вследствие переноса заряда со стенок ОСНТ. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты. Согласно данным измерения работы выхода, эта величина составляет 4,76 эВ для ОСНТ и 5,14 эВ для нанотрубок, заполненных ZnBr ₂ . В спектре УФЭС нанотрубок, заполненных ZnBr ₂ , наблюдается сдвиг π^* -резонанса в низкоэнергетическую сторону на 0,26 эВ, что соответствует смещению уровня Ферми заполненных ОСНТ.	[368]
	TbCl ₃ , ZnCl ₂ , CdCl ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РФЭС	В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[365]
Перенос заряда на стенку ОСНТ	Ag	Спектроскопия КР	Сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую сторону, уширение пика G-моды, профиль G-моды приобретает металлический вид.	[350]
		Спектроскопия ОП, спектроскопия КР, РФЭС	Сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую сторону, уширение пика G-моды, профиль G-моды приобретает металлический вид. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[347, 348]
		Квантово-химические расчёты	Расчёт зонной структуры свидетельствует о донорном легировании ОСНТ.	[454, 455]

Таблица 2. (Продолжение)

Наблюдаемый эффект	Внедрённое вещество	Методы исследования	Результаты	Литература
Перенос заряда на стенку ОСНТ	Cu	Спектроскопия КР, РФЭС	Сдвиг пиков G-моды в низкоэнергетическую сторону, уширение пика G-моды, профиль G-моды приобретает металлический вид. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты.	[347, 353]
	Органические молекулы (тетрацен, пентацен, антрацен, TDAE, TMTSF, TTF, DNBN, TCNQ, F ₄ TCNQ)	Спектроскопия ОП, спектроскопия КР	Изменение соотношения интенсивностей компонент пиков G-моды в спектрах КР, уменьшение интенсивности пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых трубок в спектрах ОП свидетельствуют о переносе заряда. Перенос заряда с молекул на стенки ОСНТ наблюдается для TMTSF и TTF.	[339]
		Квантово-химические расчёты	Введение в каналы ОСНТ нуклеофильных молекул TDAE и TTF приводит к донорному легированию нанотрубок.	[443]
	Co(C ₅ H ₅) ₂ , Co(C ₅ H ₄ C ₂ H ₅) ₂	Спектроскопия ОП, спектроскопия ФЛ	Сдвиг пиков в спектрах ФЛ заполненных ОСНТ в низкоэнергетическую сторону по оси энергии испускаемого излучения свидетельствует о формировании примесных уровней ниже дна зоны проводимости. Увеличение интенсивности пиков, расположенных при энергиях менее 1 эВ, в спектрах ОП.	[330]
		Квантово-химические расчёты	При заполнении нанотрубок (17, 0) и (12, 0) наблюдается перенос заряда с молекул Co(C ₅ H ₅) ₂ на стенки ОСНТ.	[444, 445]
	Fe(C ₅ H ₅) ₂	УФЭС	Сдвиг пиков первой и второй сингулярностей Ван Хова полупроводниковых ОСНТ и первой сингулярности Ван Хова металлических ОСНТ на 0,1 эВ в высокоэнергетическую сторону.	[328]
		РФЭС, УФЭС, РСП, квантово-химические расчёты	C1s-спектр РФЭС уширенный и более асимметричный. В C1s-спектре РСП наблюдается уменьшение интенсивности π*-резонанса. В спектре УФЭС пики сингулярностей Ван Хова сдвинуты в сторону больших энергий связи, что свидетельствует о переносе заряда на стенки ОСНТ. При нагревании образца происходит разложение ферроцена, это сопровождается сдвигом пиков сингулярностей Ван Хова в обратную сторону до значений, меньших, чем в случае исходных ОСНТ, т.е. происходит изменение типа легирования с донорного на акцепторное. Рассчитанная плотность переноса заряда для ОСНТ, заполненных ферроценом, составляет 0,0067 е ⁻ Å ⁻¹ , а для образца после отжига при 600 °С в течение 8 ч — 0,001 е ⁻ Å ⁻¹ . Согласно данным квантово-химических расчётов, плотность переноса заряда для заполненных ферроценом ОСНТ (9, 9) составляет 0,002 и 0,0029 е ⁻ Å ⁻¹ при соответственно перпендикулярной и линейной ориентации молекул в канале нанотрубки.	[326]
		РФЭС, УФЭС, РСП	Уширение C1s-спектра РФЭС. В C1s-спектре РСП происходит уменьшение интенсивности компоненты первой сингулярности Ван Хова, что соответствует донорному легированию ОСНТ. Форма Fe 2р-спектра РСП свидетельствует об изменении степени окисления железа до Fe ^{2,1+} вследствие переноса заряда. При этом в спектре УФЭС не наблюдается изменений в связи с низкой степенью заполнения каналов ОСНТ.	[324]
		Спектроскопия ОП, ФЛ спектроскопия, квантово-химические расчёты	В спектре ОП происходит увеличение интенсивности пика, соответствующего электронным переходам между первыми сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектре ФЛ наблюдается увеличение интенсивности сигнала для ОСНТ (8, 6) и (9, 5) (d ≈ 0,9 нм) вследствие переноса заряда на стенки ОСНТ. Согласно данным квантово-химических расчётов, плотность переноса заряда составляет 0,0119 е ⁻ Å ⁻¹ для ОСНТ (8, 6), 0,0124 е ⁻ Å ⁻¹ для ОСНТ (9, 5) и 0,0106 е ⁻ Å ⁻¹ для ОСНТ (16, 0).	[322]
		Квантово-химические расчёты	При заполнении нанотрубок (17, 0) и (12, 0) наблюдается перенос заряда с молекул Fe(C ₅ H ₅) ₂ на стенки ОСНТ.	[444, 445]
	Ce(C ₅ H ₅) ₃	РФЭС, УФЭС, РСП	Уменьшение интенсивности компоненты первой сингулярности Ван Хова полупроводниковых ОСНТ в C1s-спектре РСП. C1s-спектр РФЭС уширенный и более асимметричный, что свидетельствует о донорном легировании ОСНТ. В спектре УФЭС образца после отжига цероцен-содержащих нанотрубок наблюдается увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми, что свидетельствует об увеличении степени донорного легирования.	[331, 332]

Таблица 2. (Продолжение)

Наблюдаемый эффект	Внедрённое вещество	Методы исследования	Результаты	Литература
Перенос заряда на стенку ОСНТ	$M(C_5H_5)_2$, где $M = V, Cr, Mn, Ni$	Квантово-химические расчёты	Расчёты зонных структур свидетельствуют о донорном легировании ОСНТ при заполнении их каналов.	[444]
	Eu	РФЭС, УФЭС, РСП	Уменьшение интенсивности компонент сингулярностей Ван Хова полупроводниковых ОСНТ в C1s-спектре РСП. Сдвиг пика C1s в спектре РФЭС в сторону больших энергий связи и его уширение. Сдвиг пиков сингулярностей Ван Хова в спектре УФЭС в высокоэнергетическую сторону на 0,1 эВ. Увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми в спектре УФЭС, что свидетельствует о донорном легировании ОСНТ. Число передаваемых электронов составляет 1,79 на один атом европия.	[358]
		Квантово-химические расчёты	Расчёт зонной структуры заполненных нанотрубок (10,0) и (6,6) свидетельствует о донорном легировании ОСНТ.	[451]
	Li, K	Квантово-химические расчёты	Расчёт зонных структур заполненных тубуленов $[Li@C_{24}]_n$ и $[K@C_{36}]_n$ свидетельствует о переносе заряда со стенок тубуленов на внедрённые металлические атомы.	[436]
	Ti, Zn, Co, Ni, Fe, Mo, Gd, Cu	Квантово-химические расчёты	Расчёт зонной структуры и плотности электронных состояний заполненных нанотрубок с различными векторами свёртки свидетельствует о донорном легировании ОСНТ.	[446–453]
Локальное взаимодействие и перенос заряда	Ag	РСП	Появление дополнительного пика между π^* - и σ^* -резонансами в C1s-спектре свидетельствует о гибридизации валентных орбиталей углерода и серебра. Уменьшение интенсивности π^* -пика может косвенно указывать на перенос заряда с атомов серебра на атомы углерода стенок нанотрубок.	[345]
	ErCl ₃	РФЭС, УФЭС, РСП	Уширение C1s-спектра РФЭС до 0,2 эВ, его сдвиг в сторону меньших энергий связи, появление дополнительного пика с низкоэнергетической стороны, что свидетельствует о гибридизации 5d-орбиталей эрбия и π -орбиталей углерода. При отжиге образца с образованием кластеров Er в канале ОСНТ наблюдается обратный сдвиг C1s-пика и его сужение. При этом в C1s-спектре РСП наблюдается увеличение интенсивности компонент сингулярностей Ван Хова, расположенных с низкоэнергетической стороны от π^* -резонанса, что свидетельствует об увеличении переноса заряда. Это подтверждается данными резонансной УФЭС для Er 3d- и 4d-уровней.	[359]
	CuCl, CuBr, CuI	РСП, РЭС, спектроскопия ОП, спектроскопия КР, спектроскопия КР с электрохимическим заряджением, РФЭС, измерение работы выхода, УФЭС	Появление дополнительных пиков в C1s- и Cu2p-спектрах РСП и модификация Cu K β_3 -спектра РЭС свидетельствуют о возникновении нового локализованного уровня вследствие гибридизации 2p, π -орбиталей углерода и 3d-орбиталей меди. Энергетическое положение этого уровня практически не зависит от природы атома галогена, при этом плотность электронных состояний на этом уровне увеличивается в ряду CuI–CuBr–CuCl. В спектрах ОП происходит исчезновение пика, соответствующего электронным переходам между первыми и вторыми (в случае CuCl) сингулярностями Ван Хова полупроводниковых ОСНТ. В спектрах КР наблюдается сдвиг пиков G-моды в высокочастотную область, профиль G-моды приобретает полупроводниковый вид. Согласно данным спектроскопии КР с электрохимическим заряджением, происходит сдвиг коновской аномалии, что соответствует смещению уровня Ферми ОСНТ (на –0,3 эВ для CuI и –0,75 эВ для CuCl). Поскольку галогениды меди не могут принимать электроны, перенос заряда происходит со стенок ОСНТ на новый локализованный уровень. Согласно данным измерения работы выхода, эта величина составляет 4,6 эВ для исходных ОСНТ, 4,8 эВ для нанотрубок, заполненных CuI, 5,2 эВ для CuBr и 5,25 эВ для CuI. В спектре УФЭС наблюдается сдвиг π^* -резонанса в низкоэнергетическую сторону на 0,2 эВ в случае CuI, 0,6 эВ для CuBr и 0,7 эВ для CuI, эти значения соответствуют смещению уровня Ферми заполненных ОСНТ. В спектре РФЭС присутствуют дополнительные компоненты, их сдвиг увеличивается в ряду CuI–CuBr–CuCl. Таким образом, перенос заряда осуществляется с участием образованных локализованных уровней, кроме того, осуществляется акцепторное легирование ОСНТ вследствие разницы работ выхода ОСНТ и внедрённых галогенидов меди.	[362]

Таблица 2. (Окончание)

Наблюдаемый эффект	Внедрённое вещество	Методы исследования	Результаты	Литература
Нет влияния на электронные свойства	SnTe	Спектроскопия КР, спектроскопия ОП, РФЭС	Спектры ОСНТ до и после заполнения не различаются.	[397]
	β -каротин	Спектроскопия КР, спектроскопия ОП	Спектры ОСНТ до и после заполнения не различаются.	[338]

¹ TDAE — тетраakis(диметиламино)этилен, ² TMTSF — тетраметил-тетраселенфулвален, ³ TTF — тетратиафулвален, ⁴ DNBN — 3,5-динитробензонитрил, ⁵ TCNQ — тетрациано-р-квинодиметан, ⁶ F₄TCNQ — тетрафтортетрациано-р-квинодиметан.

сингулярностями Ван Хова полупроводниковых нанотрубок [44].

Модификация спектров ОП, а именно изменение интенсивности пиков или их положения, может свидетельствовать об изменении электронных свойств ОСНТ. В литературе сообщается об исследованиях спектров ОП ОСНТ, заполненных органическими [339] и металлоорганическими [322, 330] молекулами, а также галогенидами железа [369], кобальта [379], никеля [366], марганца [367], цинка [368], серебра [361] и меди [362]. В этих работах авторы наблюдали уменьшение [339] или увеличение [322, 330] интенсивности пика первой сингулярности Ван Хова полупроводниковых ОСНТ или её полное исчезновение [361, 362, 366–369, 379], на основании чего был сделан вывод о наличии переноса заряда (его направление этим методом определить невозможно) в заполненных нанотрубках (см. табл. 2). На рисунке 8в представлены спектры ОП исходных и заполненных галогенидами серебра ОСНТ [361].

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектр КР одностенных углеродных нанотрубок характеризуется наличием трёх особенностей: радиальной дышащей моды (RBM) при частотах $< 200 \text{ см}^{-1}$, соответствующей синхронным радиальным колебаниям атомов углерода (A_{1g}), высокочастотной G-полосы между 1500 и 1600 см^{-1} , связанной с колебаниями связи C–C (колебание E_{2g} графенового слоя), и D-линии в области $1300–1350 \text{ см}^{-1}$, относящейся к структурным дефектам и разупорядочению, а также мод второго порядка в области $2400–3000 \text{ см}^{-1}$ [419].

Положение пиков RBM-моды спектра КР обратно пропорционально диаметру ОСНТ [36, 419–422], при этом при использовании лазеров с различной энергией происходит детектирование ОСНТ разных диаметров, поэтому анализ RBM-моды позволяет проводить оценку распределения нанотрубок по диаметрам [420, 422].

G-область спектра КР ОСНТ характеризуется двумя наиболее интенсивными модами G^- и G^+ [421]. Для полупроводниковых нанотрубок мода G^- при низких частотах ($\sim 1540–1575 \text{ см}^{-1}$) связана с тангенциальными колебаниями (по касательной вдоль периметра нанотрубки) атомов углерода, а мода G^+ при высоких частотах ($\sim 1590 \text{ см}^{-1}$) связана с продольными (вдоль оси ОСНТ) колебаниями, тогда как для металлических нанотрубок эта взаимосвязь обратна вследствие электрон-фононного взаимодействия [423]. Поэтому профили G-моды полупроводниковых и металлических нанотрубок сильно отличаются. В первом случае G-мода представляет собой узкий симметричный пик, описываемый функцией Лоренца. В случае металлических нанотрубок G-мода приобретает широкую асимметричную форму, которая описывается функцией BWF (Брайта – Вигнера – Фано) [419, 424].

Модификация спектров КР, а именно сдвиг пиков G-моды и изменение её профиля, может свидетельствовать об изменении электронных свойств ОСНТ. Поэтому измерение спектров КР заполненных ОСНТ при разных энергиях лазера, позволяющее достигать резонансных условий возбуждения нанотрубок разных диаметров и типа проводимости, является важным инструментом при

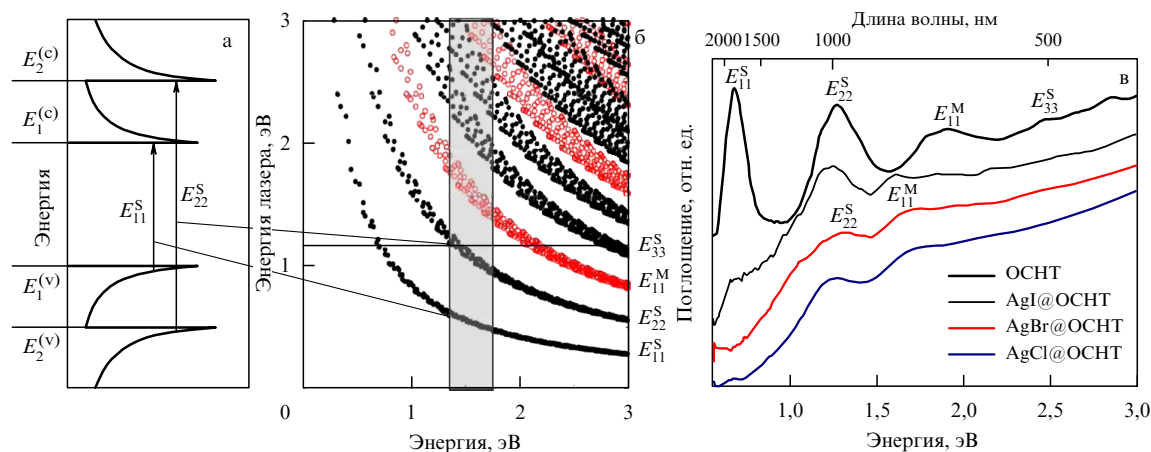


Рис. 8. (а) Схема зонной структуры полупроводниковой ОСНТ, (б) график Катауры: зависимость энергии электронных переходов между сингулярностями Ван Хова от диаметра нанотрубок (на графике обозначена область, соответствующая ОСНТ диаметром $1,4–1,6 \text{ нм}$) [44], (в) спектры оптического поглощения исходных и заполненных галогенидами серебра нанотрубок [361].

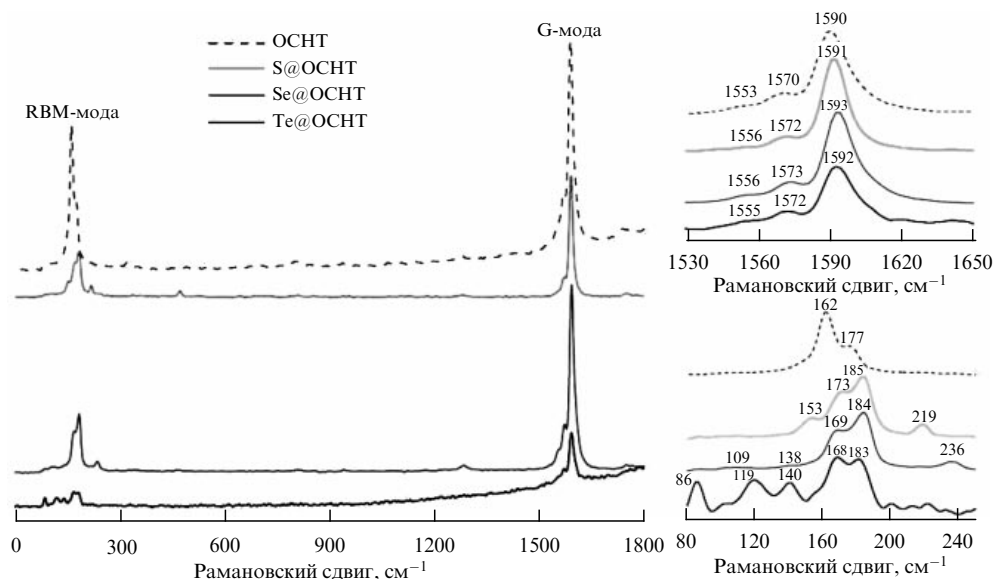


Рис. 9. Данные спектроскопии КР для ОСНТ, заполненных элементарными серой, селеном и теллуром [341].

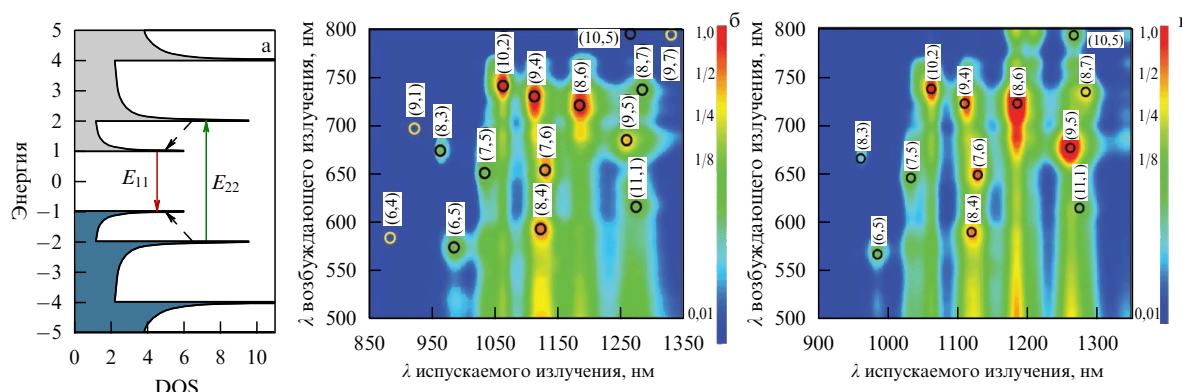


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Схема процесса фотолюминесценции (а) [426] и карты фотолюминесценции незаполненных нанотрубок (б) и ОСНТ, заполненных молекулами ферроцена (в) [322].

исследовании электронных свойств заполненных ОСНТ. В литературе были исследованы спектры КР нанотрубок, заполненных CrO_3 [350], CuCl , CuBr , CuI [362, 381, 385], S , Se , Te [341], SnF_2 [360], органическими молекулами [339], FeCl_2 , FeBr_2 , FeI_2 [369], CoBr_2 [379], NiCl_2 , NiBr_2 [366], MnCl_2 , MnBr_2 [367], ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 [365, 368], CdCl_2 [365], TbCl_3 [365], AgCl , AgBr , AgI [361], Ag [347, 348, 350], Cu [347, 353], SnTe [397], β -каротином [338] (см. табл. 2).

Авторы наблюдали модификацию пиков RBM-моды, а также сдвиги пиков G-моды и изменение её профиля. В ранних работах [341, 350, 360, 381] сдвиг пиков G-моды в область более высоких частот приписывался переносу заряда со стенок нанотрубок, а низкочастотный сдвиг — переносу электронной плотности на стенки ОСНТ, из чего был сделан вывод о том, что CrO_3 [350], S , Se , Te [341], CuI [381, 385] и SnF_2 [360] являются акцепторами электронов, а Ag [350] — донором. И хотя авторы работы [350] отмечают, что такие выводы подтверждаются данными измерения спектров КР ОСНТ при электрохимическом заряде [236], в 2008 г. была опубликована работа [425], в которой было продемонстрировано, что при приложении к ОСНТ положительных потенциалов (что аналогично случаю донорного легирования нанотрубок) может происходить сдвиг пиков G-моды в высо-

кочастотную область спектра КР. Вероятно, именно поэтому авторы более поздних работ [347, 348, 353, 361, 362, 365–369, 379, 397] не делали выводов о направлении переноса заряда только из данных спектроскопии КР. На рисунке 9 представлены спектры комбинационного рассеяния ОСНТ, заполненных S , Se и Te [341].

Фотолюминесцентная спектроскопия. При облучении полупроводниковой ОСНТ лазером с энергией, достаточной для инициирования электронного перехода между вторыми сингулярностями Ван Хофа валентной зоны и зоны проводимости, электрон попадает в зону проводимости. При его возвращении в валентную зону путём перехода между первыми сингулярностями Ван Хофа происходит испускание энергии (рис. 10а) [426–428].

Карты фотолюминесценции, представляющие собой двумерную зависимость интенсивности ФЛ от длины волны возбуждающего и испускаемого излучения, характеризуются наличием отдельных точек (рис. 10б, в). Поскольку ширина запрещённой зоны ОСНТ зависит от её структуры и обратно пропорциональна диаметру нанотрубки, каждая из этих точек соответствует ОСНТ определённой хиральности [426, 427].

Модификация спектров ФЛ, а именно изменение интенсивности фотолюминесценции для нанотрубок опре-

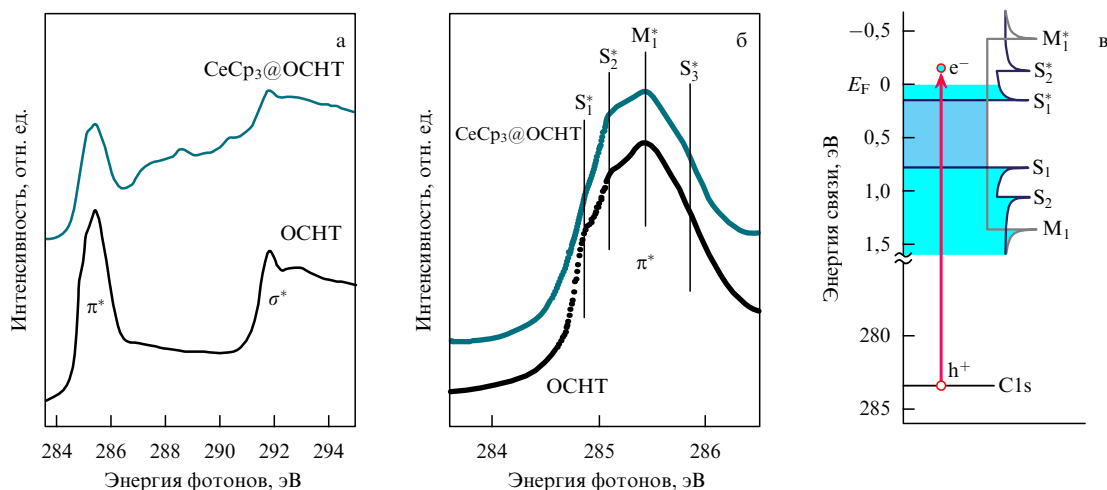


Рис. 11. (а, б) C1s-рентгеновские спектры поглощения незаполненных и заполненных цероцем нанотрубок [332], (в) схема электронного перехода с остоного уровня C1s в зону проводимости легированных ОСНТ [331].

делённой хиральности и смещение точек, соответствующих этим трубкам по осям длин волн возбуждающего и испускаемого излучения, может свидетельствовать об изменении электронных свойств ОСНТ. Кроме того, на основании полученных данных можно сделать вывод об эффективности заполнения ОСНТ определённой хиральности выбранным веществом.

В литературе встречается лишь несколько примеров исследования спектров ФЛ заполненных нанотрубок (см. табл. 2). В работе [322] проведено измерение спектров ФЛ ОСНТ, заполненных ферроценом, и было показано, что внедрение молекул происходит только в нанотрубки с векторами свёртки (8, 6), (9, 5), (8, 7), (11, 1) и (10, 5). При сопоставлении карт фотолюминесценции исходных (рис. 10б) и заполненных (рис. 10в) ОСНТ наблюдалось увеличение сигнала, которое достигало 170 % для ОСНТ (8, 6) и 270 % для нанотрубок (9, 5). Кроме того, авторы наблюдали красный сдвиг пиков фотолюминесценции по оси длины волны испускаемого излучения. На основании полученных результатов был сделан вывод о переносе заряда с молекул ферроцена на стенки ОСНТ.

Рентгеновская спектроскопия поглощения. C1s-спектр РСП одностенных углеродных нанотрубок, получаемый при инициировании электронного перехода с остоного уровня C1s в зону проводимости нанотрубок при облучении образца синхротронным излучением, характеризуется наличием двух основных пиков [429], первый из которых — π^* -резонанс, расположенный при энергии 285,5 эВ, — соответствует переходу электронов в π^* -зону ОСНТ, а второй — σ^* -резонанс, расположенный при 291,8 эВ, — переходу электронов в σ^* -зону нанотрубок (рис. 11а). Наличие этих двух пиков характерно для C1s-спектров РСП всех аллотропных модификаций углерода с sp^2 -гибридизацией атомов и было подробно изучено для графита в работе [430].

Проведение измерений с высоким разрешением позволяет исследовать тонкую структуру π^* -резонанса для образца ОСНТ с узким распределением по диаметру [431], при этом каждый пик соответствует электронному переходу с остоного уровня C1s на отдельные сингулярности Ван Хова зоны проводимости ОСНТ [429] (S_1 , S_2 , S_3 — соответственно первая, вторая и третья сингулярности Ван Хова полупроводниковых ОСНТ и M_1 — первая

сингулярность Ван Хова металлических нанотрубок на рис. 11б).

Модификация C1s-спектров РСП, а именно изменение интенсивности компонент π^* -резонанса, соответствующих отдельным сингулярностям Ван Хова, и закономерное изменение профиля π^* -резонанса, исчезновение его тонкой структуры или появление дополнительных пиков вблизи π^* -резонанса могут свидетельствовать об изменении электронных свойств ОСНТ. В литературе были измерены C1s-спектры РСП одностенных углеродных нанотрубок, заполненных молекулами C₆₀ [432], Gd@C₈₂ [301], AgCl, AgBr, AgI [361], CuCl, CuBr, CuI [362], FeCl₂, FeBr₂, FeI₂ [369], NiCl₂, NiBr₂ [366], ZnCl₂, ZnBr₂, ZnI₂ [368], Ag [345], ErCl₃ [359], Eu [358], ферроценом [324, 326] и цероцем [331, 332], причём для последних четырёх соединений авторы изучали тонкую структуру спектров (см. табл. 2).

В случае ОСНТ, заполненных галогенидами серебра [361], меди [362], железа [369], никеля [366] и цинка [368], в спектрах РСП наблюдалось появление дополнительного пика с низкоэнергетической стороны от π^* -резонанса, а в случае Ag — между π^* - и σ^* -резонансами [345], на основании чего был сделан вывод о возникновении нового уровня в энергетическом спектре ОСНТ вследствие переноса заряда. В случае нанотрубок, заполненных европием [358], ферроценом [324, 326] и цероцем [331, 332], авторы наблюдали уменьшение в C1s-спектре РСП интенсивности компоненты, соответствующей первой сингулярности Ван Хова полупроводниковых ОСНТ, что было объяснено донорным легированием нанотрубок внедряемыми веществами. На рисунке 11а, б представлены C1s-спектры РСП нанотрубок, заполненных цероцем, а на рис. 11в — схема электронного перехода с остоного уровня C1s в зону проводимости легированных нанотрубок.

5.1.2. Выявление локальных взаимодействий атомов внедрённых веществ со стенками нанотрубок и исследование их влияния на электронные свойства ОСНТ. Как было отмечено выше, если между внедряемым веществом и стенкой нанотрубки возникает взаимодействие, например путём формирования локальных химических связей, то модификация электронных свойств ОСНТ не может

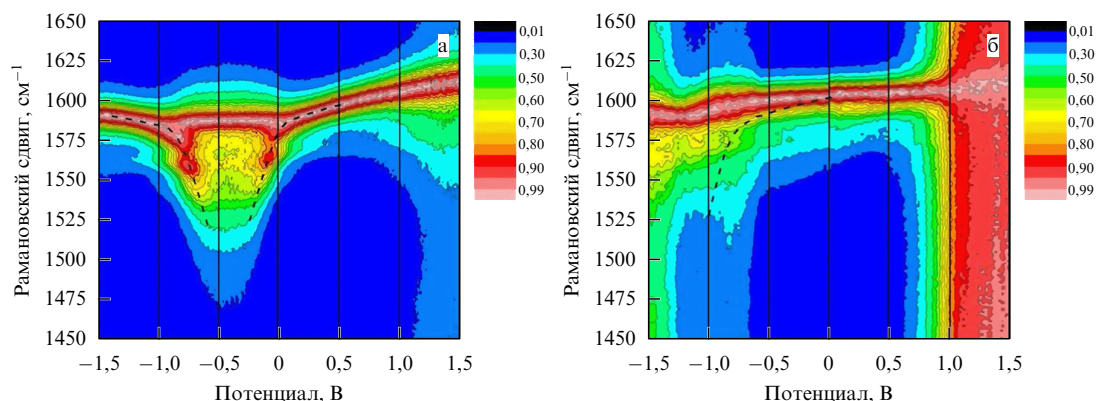


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Карты спектроскопии КР при электрохимическом заряджении в G-области для чистых ОСНТ (а) и нанокompозита CuCl@ОСНТ (б), иллюстрирующие сдвиг коновской аномалии при заполнении каналов ОСНТ хлоридом меди. Для улучшения качества изображения карты были нормированы на максимум интенсивности в области 1450–1650 см^{-1} [362].

быть рассмотрена в рамках модели жёсткой зонной структуры. В литературе сообщается, что локальное взаимодействие присутствует в нанотрубках, заполненных хлоридом эрбия [359], серебром [345] и галогенидами меди [362]. Однако это не означает, что во всех остальных наноструктурах на основе заполненных нанотрубок, рассмотренных выше, оно отсутствует, поскольку этот вопрос не был исследован авторами указанных работ.

В случае серебра, как было отмечено ранее, в C1s-спектре РСП между π^* - и σ^* -резонансами наблюдалось возникновение дополнительного пика, которое авторы работы [345] объяснили гибридизацией валентных орбиталей углерода и серебра и сделали в связи с этим предположение о возможном переносе заряда с атомов серебра на стенку ОСНТ. В случае хлорида эрбия появление дополнительных компонент в C1s-спектре РСП с низкоэнергетической стороны π^* -резонанса свидетельствовало о гибридизации 5d-орбиталей эрбия и π -орбиталей углерода [359]. При отжиге образца с образованием кластеров Er в канале ОСНТ наблюдалось увеличение интенсивности этих компонент, связанное с увеличением степени гибридизации и переноса заряда. Это подтверждалось также данными резонансной УФЭС для 3d- и 4d-уровней Er.

Исследование ОСНТ, заполненных галогенидами меди, методами РСП и РЭС позволило авторам сделать вывод о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедрёнными солями путём гибридизации $2p_z$ π -орбиталей углерода и 3d-орбиталей меди [362]. Об этом свидетельствовали появление дополнительных пиков в C1s- и Cu2p-спектрах РСП и модификация Cu K β_5 спектра РЭС в результате формирования нового локализованного уровня в энергетическом спектре ОСНТ. Энергетическое положение этого уровня практически не зависело от природы атома галогена, тогда как эффективность переноса заряда со стенок нанотрубок на этот локализованный уровень увеличивалась в ряду CuI–CuBr–CuCl.

5.1.3. Определение величины сдвига уровня Ферми ОСНТ при заполнении каналов. В разделах 5.1.1 и 5.1.2 были описаны методы, позволяющие проводить исследование модификации электронных свойств ОСНТ на качественном уровне. Для определения положения уровня Ферми заполненных нанотрубок и его сдвига относительно

исходного положения применяют методы спектроскопии комбинационного рассеяния при электрохимическом заряджении, измерения работы выхода ОСНТ, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Спектроскопия комбинационного рассеяния при электрохимическом заряджении. Как было отмечено в разделе 4.5, электрохимическое заряджение позволяет направленно модифицировать электронную структуру нанотрубок и точно контролировать уровень легирования [227]. Сочетание электрохимического заряджения со спектроскопией КР позволило авторам работ [361, 362] точно определить величину сдвига уровня Ферми при заполнении ОСНТ иодидом серебра [361] и галогенидами меди [362]. В случае AgI эта величина составила $-0,6$ эВ [361], тогда как для иодида меди уровень Ферми был сдвинут на $-0,3$ эВ, а в случае хлорида меди — на $-0,75$ эВ [362]. В обеих работах заряджение проводилось в трёхэлектродной электрохимической ячейке с нанесёнными на платиновый электрод ОСНТ с использованием 0,2М раствора LiClO₄ в 1,2-диметоксигтане в качестве электролита при приложении потенциалов от $-1,5$ до $1,5$ В.

Карты спектроскопии КР, представляющие собой двумерную зависимость интенсивности пиков G-моды от рамановского сдвига и приложенного потенциала, полученные для исходных и заполненных хлоридом меди ОСНТ, представлены на рис. 12. Зависимость положения пика G-моды исходных ОСНТ от приложенного потенциала характеризуется наличием двух ветвей (рис. 12а), одна из которых смещается в сторону больших частот при потенциалах более $-0,35$ В, а другая независима от приложенного потенциала, что характерно для креслообразных трубок [433]. Таким образом, коновская аномалия в случае незаполненных ОСНТ расположена при $-0,35$ эВ, при этом её сдвиг в сторону отрицательных потенциалов (из нулевого положения) авторы работы [362] объяснили взаимодействием ОСНТ с молекулами электролита.

Карта спектроскопии КР, полученная для ОСНТ, заполненных хлоридом меди, иллюстрирует некоторое размытие картины вдоль оси приложенного потенциала (рис. 12б). Тем не менее положение коновской аномалии всё ещё может быть определено и составляет $-1,1$ эВ. Сдвиг коновской аномалии на $-0,75$ эВ был интерпре-

тирован авторами работы [362] как соответствующее изменение положения уровня Ферми ОСНТ.

Измерение работы выхода заполненных нанотрубок.

Сдвиг уровня Ферми может быть напрямую определён путём исследования спектров "истинных" вторичных электронов, т.е. электронов ОСНТ, получивших от первичных электронов энергию, достаточную для выхода в вакуум (превышающую работу выхода), измеренных при исследовании образца с помощью фотоэмиссионной спектроскопии.

В литературе описываются результаты изучения спектров "истинных" вторичных электронов ОСНТ, заполненных галогенидами меди [362] и цинка [368], представляющих собой острые пики, максимумы которых расположены в диапазоне кинетических энергий от 4,5 до 5 эВ. Авторы определяли работу выхода как значение кинетической энергии на полувысоте пика. Согласно полученным в работе [362] данным, её величина составила 4,6 эВ для исходных ОСНТ, 4,8 эВ для нанотрубок, заполненных иодидом меди, 5,2 эВ — бромидом меди и 5,25 эВ — хлоридом меди [362]. Поскольку изменение работы выхода напрямую связано с изменением положения уровня Ферми, из полученных данных был рассчитан сдвиг уровня Ферми заполненных ОСНТ, который составил $-0,2$ эВ в случае CuI, $-0,6$ эВ для CuBr и $-0,65$ эВ для CuCl [362].

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия. Метод УФЭС позволяет исследовать модификацию валентной зоны нанотрубок при их заполнении. Спектр валентной зоны нанотрубок имеет форму, типичную для всех аллотропных модификаций углерода с sp^2 -гибридизацией атомов, и характеризуется наличием двух основных пиков: π - и σ -резонансов, первый из которых расположен при энергии связи 3 эВ и соответствует испусканию фотоэлектронов из π -зоны нанотрубок, а второй расположен при 8 эВ и относится к испусканию фотоэлектронов из σ -зоны ОСНТ (рис. 13а) [434]. Проведение измерений с высоким разрешением для образца ОСНТ высокой чистоты с узким распределением по диаметру позволяет выявить три дополнительных пика со стороны меньших энергий связи от π -резонанса вблизи уровня Ферми, которые соответствуют отдельным сингулярностям Ван Хова ОСНТ [195, 435] (S_1 , S_2 — соответственно

первая и вторая сингулярности Ван Хова полупроводниковых ОСНТ и M_1 — первая сингулярность Ван Хова металлических нанотрубок на рис. 13б).

Модификация спектров валентной зоны, а именно сдвиг π - и σ -резонансов и пиков сингулярностей Ван Хова, изменение их интенсивности или исчезновение, а также изменение плотности электронных состояний на уровне Ферми, может свидетельствовать об изменении электронных свойств ОСНТ. В литературе имеются сведения об измерении спектров валентной зоны нанотрубок, заполненных молекулами $Gd@C_{82}$ [301], хлоридом эрбия [359], галогенидами меди [362] и цинка [368], церроценом [331, 332], молекулами C_{60} [288], ферроценом [324, 326, 328] и европием [358] (см. табл. 2).

В случае нанотрубок, заполненных $Ce(C_5H_5)_3$ [331, 332], Eu [358], и для образцов, полученных в результате термической обработки ОСНТ с предварительно внедрёнными молекулами $Gd@C_{82}$ [301] и $ErCl_3$ [359], авторы наблюдали увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми, что было объяснено переносом электронной плотности на стенки ОСНТ. В случае нанотрубок, заполненных галогенидами меди [362] и цинка [368], наблюдался сдвиг π -резонанса в сторону меньших энергий связи, что было интерпретировано как результат сдвига вниз уровня Ферми нанотрубок.

Для ОСНТ, заполненных европием [358] и ферроценом [326, 328], была исследована модификация пиков сингулярностей Ван Хова. На рисунке 13б представлены спектры валентной зоны исходных и заполненных Eu нанотрубок. Для заполненных ОСНТ наблюдался сдвиг этих пиков в высокоэнергетическую сторону на 0,1 эВ, что соответствовало повышению уровня Ферми на эту величину, т.е. донорному легированию ОСНТ, и согласовывалось с увеличением плотности электронных состояний на уровне Ферми (рис. 13б). Рассчитанное число передаваемых электронов составило 1,79 на один атом европия [358].

В спектре УФЭС нанотрубок, заполненных молекулами ферроцена (рис. 13в), пики сингулярностей Ван Хова также были сдвинуты в сторону больших энергий связи, что свидетельствовало о переносе заряда на стенки ОСНТ. При нагревании образца происходило разложение ферроцена, сопровождавшееся сдвигом пиков сингу-

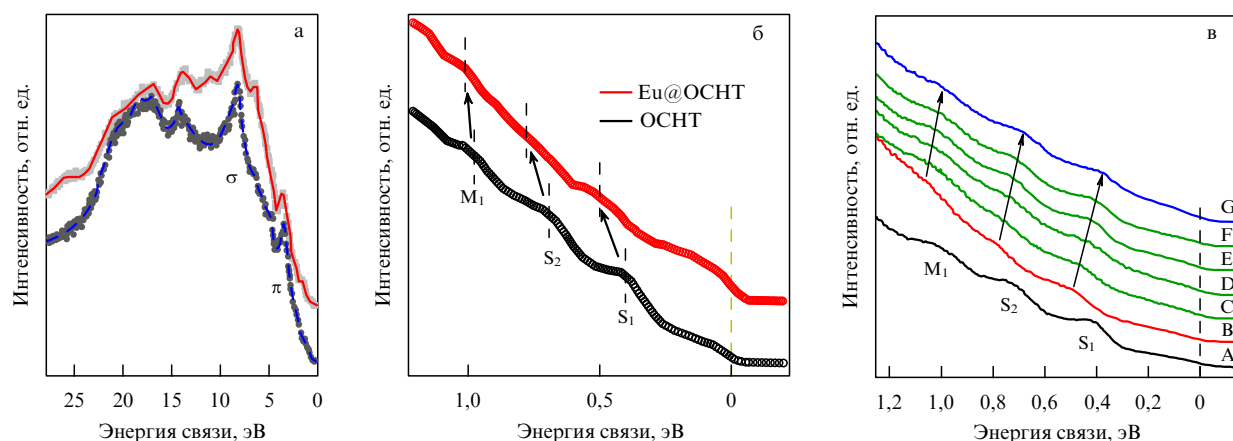


Рис. 13. (В цвете онлайн.) (а) Спектры валентной зоны ОСНТ с металлическим (верхняя кривая) и полупроводниковым (нижняя кривая) типом проводимости [434], (б) данные УФЭС для незаполненных и заполненных европием нанотрубок [358], (в) спектры валентной зоны незаполненных ОСНТ (А), нанотрубок, заполненных молекулами ферроцена (В), и образца (В) после отжига в вакууме при температуре 600 °С в течение 2 ч (С), 8 ч (D), 54 ч (E), 212 ч (F), а также при температуре 1150 °С в течение 1 ч (G) [326].

лярностей Ван Хофа в обратную сторону до значений, меньших, чем в случае исходных ОСНТ, т.е. тип легирования изменялся с донорного на акцепторный. Рассчитанная плотность переноса заряда для ОСНТ, заполненных ферроценом, составила $0,0067 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-1}$, а для образца после отжига при 600°C в течение 8 ч — $0,001 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-1}$ [326].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Исследование C1s -спектров РФЭС заполненных нанотрубок, соответствующих испусканию фотоэлектронов с основного уровня углерода, может дать информацию о модификации электронной структуры ОСНТ. Изменение положения пика, его формы или ширины может свидетельствовать об изменении электронных свойств нанотрубок. В работе [429] был проведён анализ C1s -спектра РФЭС незаполненных нанотрубок со средним диаметром 1,37 нм. Спектр представлял собой узкий пик, максимум которого был расположен при энергии связи 284,65 эВ, его ширина на полувысоте составляла 0,4 эВ, что несколько превышало значение 0,32 эВ для графита в связи с наличием в образце нанотрубок с некоторым распределением по диаметру [429].

В литературе описаны результаты исследований C1s -спектров нанотрубок, заполненных молекулами Gd@C_{82} [301], ферроценом [324, 326], цероценом [331, 332], европием [358], хлоридом эрбия [359], галогенидами серебра [361], меди [362], железа [369], никеля [366], марганца [367], цинка [365, 368], бромидом кобальта [379], хлоридом кадмия [365], хлоридом тербия [365], теллуридом олова [397], серебром [347, 348] и медью [347, 353] (см. табл. 2).

В работах [301, 324, 326, 331, 332, 358, 359] авторы проводили качественный анализ пика C1s и связывали уширение спектра, увеличение его асимметрии и сдвиг максимума с возможным наличием переноса заряда, который был подтверждён также с применением других методов. В случае ОСНТ, заполненных галогенидами серебра [361], меди [362], железа [369], никеля [366], марганца [367], цинка [365, 368], бромидом кобальта [379], хлоридом кадмия [365], хлоридом тербия [365], серебром [347, 348] и медью [347, 353], было проведено выделение отдельных компонент в спектрах. Так, C1s -спектры РФЭС нанотрубок, заполненных галогенидами серебра [361], были описаны с помощью трёх компонент (рис. 14а), первая из которых соответствовала незаполненным нанотрубкам (I на рис. 14а), а вторая и третья — заполненным (II и III на рис. 14а). Возникновение вто-

рой компоненты, сдвинутой относительно первой на $-0,38 \text{ эВ}$ в случае AgCl , $-0,37 \text{ эВ}$ в случае AgBr и $-0,30 \text{ эВ}$ для AgI , было связано с изменением работы выхода нанотрубок при внедрении галогенидов серебра вследствие уменьшения энергии Ферми и соответствующего сдвига компоненты заполненных ОСНТ в сторону меньших энергий связи. Таким образом, величина сдвига пика соответствовала величине смещения уровня Ферми. Появление третьей компоненты было объяснено возможным наличием локального взаимодействия между стенкой ОСНТ и атомами внедрённых соединений (рис. 14а) [361].

В случае галогенидов меди авторы придерживались той же концепции при анализе C1s -спектров заполненных ОСНТ [362], однако исследование спектров с большим разрешением позволило выделить в них компоненты, соответствующие металлическим и полупроводниковым нанотрубкам. Действительно, в работе [429] было показано, что в пике C1s не разделённых по типу проводимости ОСНТ можно выделить отдельно компоненты металлических и полупроводниковых трубок, максимумы которых расположены соответственно при энергиях связи 284,60 и 284,70 эВ, а их ширины на полувысоте составляют 0,31 и 0,39 эВ. Сдвиг компоненты металлических трубок на 0,1 эВ в сторону меньших энергий связи был объяснён различием в работе выхода ОСНТ с разным типом проводимости. Позднее в работе [434] были измерены C1s -спектры РФЭС нанотрубок, разделённых по типу проводимости. Максимумы пиков металлических и полупроводниковых ОСНТ были расположены соответственно при 284,43 и 284,48 эВ, а их ширины на полувысоте составляли 0,26 и 0,32 эВ (рис. 14б). Пик металлических трубок характеризовался параметром асимметрии $\alpha = 0,11$ [434].

С учётом описанных выше различий в спектрах C1s РФЭС нанотрубок с разным типом проводимости авторы работы [362] провели описание спектров нанотрубок, заполненных галогенидами меди, с помощью пяти компонент. На рисунке 14в представлены C1s -спектры ОСНТ, заполненных бромидом меди, описанные с помощью компонент незаполненных металлических и полупроводниковых нанотрубок (I и II на рис. 14в соответственно), заполненных ОСНТ с полупроводниковым и металлическим типом проводимости (IV и V на рис. 14в соответственно) и компоненты, соответствующей локальным взаимодействиям внедрённого бромид меди с атомами стенок ОСНТ (VI на рис. 14в) [362].

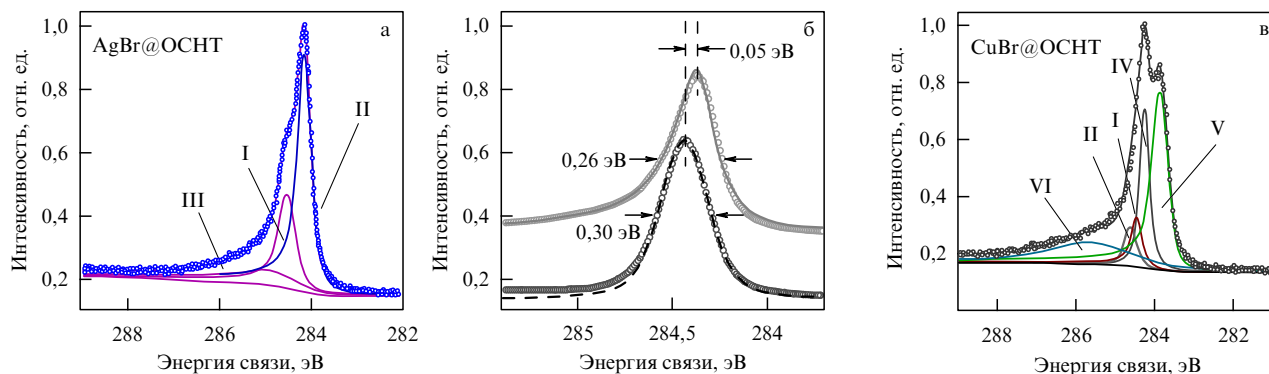


Рис. 14. (В цвете онлайн.) C1s -спектры РФЭС нанотрубок, заполненных бромидом серебра (а) [361], незаполненных металлических (верхняя кривая) и полупроводниковых (нижняя кривая) ОСНТ (б) [434], нанотрубок, заполненных бромидом меди (в) [362].

Сдвиги компонент заполненных металлических и полупроводниковых ОСНТ относительно незаполненных составили соответственно $-0,57$ и $-0,375$ эВ в случае CuCl , $-0,60$ и $-0,365$ эВ в случае CuBr и $-0,35$ и $-0,255$ эВ для CuI .

5.2. Моделирование электронных свойств заполненных нанотрубок

Помимо использования экспериментальных методов, электронная структура заполненных нанотрубок может быть исследована путём квантово-химического моделирования. Теоретические работы, встречающиеся в литературе, посвящены моделированию зонной структуры заполненных нанотрубок с различным вектором свёртки, их плотности электронных состояний, исследованию зависимости электронных свойств ОСНТ от диаметра заполняемой нанотрубки, установлению корреляции между структурой внедряемых веществ и их влиянием на электронные свойства ОСНТ.

Первой работой, посвящённой моделированию электронных свойств заполненных ОСНТ, была работа российских учёных [436], опубликованная в 1993 г., посвящённая расчёту зонных структур заполненных нанотрубок $[\text{Li}@\text{C}_{24}]_n$ и $[\text{K}@\text{C}_{36}]_n$, для которых наблюдался перенос заряда со стенок ОСНТ на внедрённые металлические атомы. Позднее были исследованы электронные свойства креслообразных и зигзагообразных нанотрубок, заполненных молекулами C_{60} [437–442], C_{70} , C_{78} , C_{82} [439–441], эндофуллеренами $\text{La}@\text{C}_{82}$, $\text{K}@\text{C}_{60}$, $\text{Ca}@\text{C}_{60}$, $\text{Y}@\text{C}_{60}$ [437, 439] (см. табл. 2). Было показано, что характер влияния фуллера на электронные свойства ОСНТ зависит от диаметра нанотрубок. При внедрении молекулы в ОСНТ диаметром более 1,18 нм в полученных наноструктурах наблюдался малый перенос заряда со стенок ОСНТ, а при заполнении нанотрубок диаметром менее 1,18 нм происходил перенос заряда с молекул C_{60} на стенки нанотрубок [442]. В работе [437]

было показано, что эффективность переноса заряда со стенок ОСНТ на внедрённые молекулы больше в случае эндодральных фуллеренов $\text{K}@\text{C}_{60}$, $\text{Ca}@\text{C}_{60}$, $\text{Y}@\text{C}_{60}$, чем для молекулы C_{60} .

Авторы работы [443] показали, что внедрение электрофильных органических молекул (TCNQ , F_4TCNQ) приводит к акцепторному легированию ОСНТ, тогда как введение в каналы ОСНТ нуклеофильных органических (ТТФ и ТДАЕ) и металлоорганических (кобальтоцен) молекул приводит к донорному легированию нанотрубок. Донорное влияние на электронные свойства ОСНТ других металлоценов было исследовано в работах [326, 444, 445] для соединений $M(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, где $M = \text{V}$, Cr , Mn , Fe , Co , Ni .

Кроме того, в литературе присутствуют работы, посвящённые исследованию донорного легирования ОСНТ при внедрении в их каналы металлов: Ti , Zn [446], Co , Ni [447], Fe [446, 448, 449], Mo [450], Gd [451, 452], Eu [451], Cu [453], Ag [454, 455] (см. табл. 2). В работе [454] путём расчёта зонных структур заполненных нанотрубок (8, 0) было проведено сравнение влияния Ag и CrO_3 на их электронные свойства. На рисунке 15 показаны полученные зонные структуры, из которых следует, что серебро оказывает донорное влияние, поскольку в запрещённой зоне ОСНТ появляется полузаполненный уровень (рис. 15б), тогда как CrO_3 — акцепторное (рис. 15в), и это согласуется с описанными в работе [350] экспериментальными данными.

Встречаются также работы, посвящённые моделированию электронных свойств ОСНТ, заполненных иодидом калия [456], при внедрении которого наблюдался очень малый перенос заряда со стенки ОСНТ на нанокристалл, и теллуридом ртути [394, 395], для которого было показано, что электронные свойства одномерных нанокристаллов HgTe кардинально отличаются от свойств трёхмерных кристаллов. Согласно полученным расчётным данным, 1D кристалл HgTe является полу-

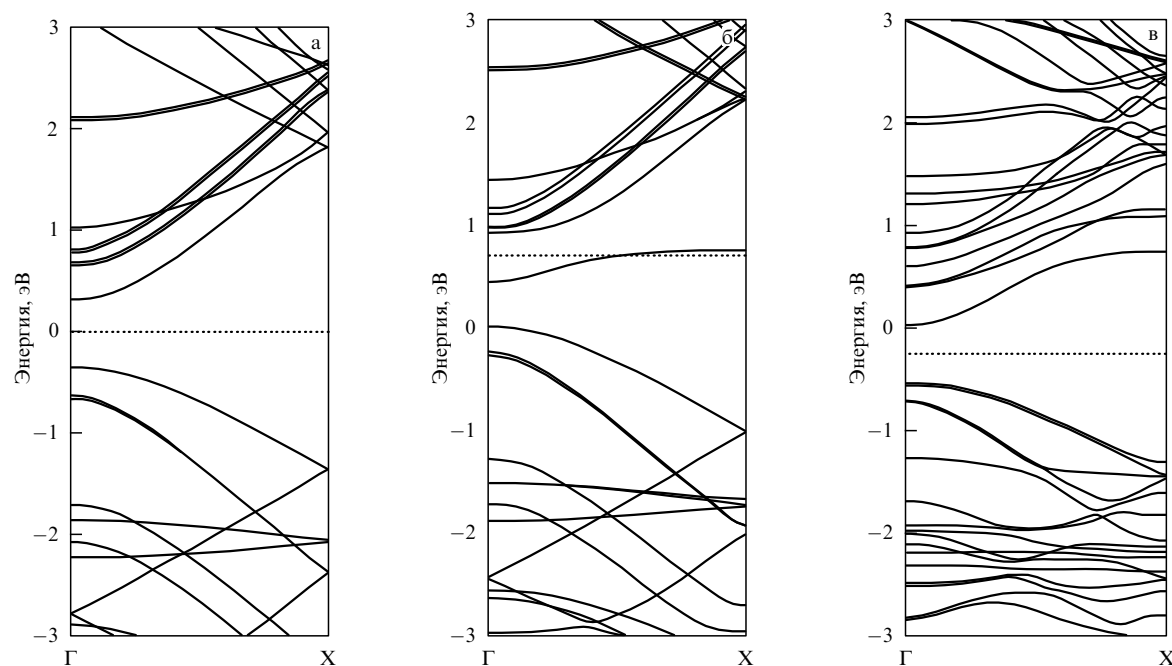


Рис. 15. Зонные структуры (а) незаполненной нанотрубки (8, 0) и ОСНТ, заполненной серебром (б) и оксидом хрома CrO_3 (в) [454]. Положение уровня Ферми показано пунктирной линией.

проводником с шириной запрещённой зоны $\sim 1,2$ эВ, тогда как трёхмерный кристалл обладает полуметаллическими свойствами.

6. Применение заполненных ОСНТ

Возможность внедрения в каналы ОСНТ веществ с широким диапазоном химических и физических свойств делает эти наноструктуры перспективными для использования в различных областях. Заполненные ОСНТ могут найти применение в наноэлектронных устройствах, эти наноструктуры могут быть использованы для изготовления электродов суперконденсаторов, в качестве катализаторов, сенсоров, автоэлектронных эмиттеров, они могут применяться в устройствах для обработки квантовой информации, для направленной доставки лекарств и в качестве маркёров при радиографическом исследовании организмов (рис. 16).

Одним из наиболее перспективных применений заполненных нанотрубок является их использование в *устройствах наноэлектроники* [273, 287, 296, 307, 311, 413, 414, 457–466]. Так, было показано, что ОСНТ, заполненные фуллеренами C_{60} , могут быть использованы в качестве каналов полевых транзисторов с дырочным типом проводимости [465]. Одновременно было продемонстрировано, что внедрение эндофуллерена $Gd@C_{82}$ в нанотрубки приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны ОСНТ с $\sim 0,5$ до $\sim 0,1$ эВ, что позволяет использовать такие наноструктуры в качестве каналов транзисторов с амбиполярным характером проводимости [460, 463, 465].

В работах [296, 457] была выявлена температурная зависимость типа проводимости ОСНТ, заполненных молекулами эндофуллерена $Dy@C_{82}$: при комнатной температуре такие наноструктуры обладали дырочным типом проводимости, тогда как при понижении температуры до 265 К происходил переход к электронному типу проводимости. В работе [464] была предсказана высокотемпературная сверхпроводимость ОСНТ, заполненных молекулами фуллеренов.

Кроме того, была высказана возможность использования заполненных ОСНТ для создания высокоэффективных наноэлектронных схем [408]. В работе [461]

описано создание стабильного на воздухе $p-n$ -перехода путём частичного заполнения канала одностенной углеродной нанотрубки железом. Позднее авторам работы [408] удалось впервые реализовать стабильный на воздухе $p-n$ -переход при заполнении канала ОСНТ одновременно донором и акцептором электронов (цезием и иодом, а также цезием и молекулами C_{60}). При этом было показано, что транспортные свойства ОСНТ напрямую зависят от уровня легирования, и их можно контролировать в процессе заполнения каналов нанотрубок [273].

Одним из возможных применений подобных наноструктур является создание на их основе *электродов суперконденсаторов*. В работе [467] было показано, что использование нанотрубок, заполненных оксидом хрома CrO_3 , в качестве материала электродов симметричных суперконденсаторов позволяет достигать экстремально высоких скоростей зарядки.

Авторы работы [354] предположили, что кластеры переходных металлов, распределённые внутри каналов одностенных углеродных нанотрубок, могут быть перспективны для *каталитических применений*, поскольку наночастицы, обладающие меньшим размером, обладают большей каталитической активностью. Кроме того, нанотрубки малых диаметров оказывают влияние на ход химических реакций. В работе [415] отмечается, что ОСНТ, заполненные каталитическими наночастицами, могут быть смешаны с компонентами химического процесса, при этом графеновая стенка будет предохранять наночастицы от контакта с ними. При определённых условиях процесса будет происходить разрушение стенки нанотрубки и активация катализатора.

В работе [468] было показано, что ОСНТ, заполненные иодидом меди, обладают низкой работой выхода электронов, в связи с чем такие наноструктуры могут быть использованы для создания *автоэлектронных эмиттеров* современных электролюминесцентных трубок и рентгеновских минитрубок [414].

Было сделано предположение, что одностенные углеродные нанотрубки, заполненные фуллеренами, содержащими определённые функциональные группы, могут найти применение при создании *сенсоров* [315]. Кроме того, авторы работы [469] продемонстрировали, что



Рис. 16. Схема, иллюстрирующая возможные области применения заполненных ОСНТ.

ОСНТ, заполненные молекулами фуллеренов, могут быть использованы для *обработки квантовой информации* и создания квантового компьютера.

Заполненные нанотрубки могут найти также медицинские применения. Одним из них является *направленная доставка лекарств*, которые могут быть химически прикреплены к инкапсулированным в каналы ОСНТ фуллеренам, в определённые области организма, органы или клетки (нанотрубка в данном случае используется в качестве наношприца) [415]. Кроме того, нанотрубки, содержащие эндодральные фуллерены с внедрёнными атомами радиоактивных элементов, могут быть использованы в качестве *маркёров при радиографическом исследовании организмов* [415].

7. Заключение

За последние пять лет произошёл прорыв в области изучения и понимания влияния веществ, внедрённых в каналы одностенных углеродных нанотрубок, на электронные свойства ОСНТ. Применение различных методов исследования вещества, таких как спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия оптического поглощения, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, рентгеновская спектроскопия поглощения, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия и фотолумinesцентная спектроскопия, позволило проводить прецизионные исследования модификации электронных свойств нанотрубок, происходящей при заполнении их каналов веществами различной химической природы, как на качественном, так и на количественном уровне.

В данной работе проведён обзор современного состояния исследований электронных свойств заполненных одностенных углеродных нанотрубок. Рассмотрены атомная структура, электронные свойства ОСНТ и взаимосвязь между ними. Описаны способы модификации электронных свойств ОСНТ, такие как химическая модификация внешней поверхности нанотрубок с использованием функциональных групп, модификация внешней поверхности ОСНТ с помощью молекул без формирования химических связей, замещение атомов углерода стенок нанотрубок на другие атомы, интеркалирование пучков нанотрубок, электрохимическое легирование и заполнение каналов нанотрубок. Систематизированы вещества, используемые для заполнения каналов ОСНТ. Проведено обобщение и анализ работ, посвящённых изучению электронных свойств заполненных нанотрубок с использованием экспериментальных методов на качественном (установление наличия переноса заряда и его направления) и на количественном (измерение работы выхода, определение положения уровня Ферми и его сдвига относительно исходного положения) уровне. Кроме того, обобщены результаты работ, в которых проводилось теоретическое исследование электронных свойств заполненных ОСНТ с помощью квантово-химического моделирования. Описаны возможные области применения заполненных ОСНТ.

Автор надеется, что полученные в данной работе результаты и выявленные закономерности будут полезны и интересны широкому кругу учёных и будут способствовать дальнейшему развитию исследований заполненных одностенных углеродных нанотрубок.

Список литературы

- Hughes T V, Chambers C R, US Patent 405,480 (1889)
- Edison T A, US Patent 470,925 (1892)
- Радужкевич Л В, Лукьянович В М *ЖФХ* **26** 88 (1952)
- Oberlin A, Endo M, Koyama T *J. Cryst. Growth* **32** 335 (1976)
- Oberlin A, Endo M, Koyama T *Carbon* **14** 133 (1976)
- Iijima S *Nature* **354** 56 (1991)
- Косаковская З Я, Чернозатонский Л А, Федоров Е А *Письма в ЖЭТФ* **56** 26 (1992) [Kosakovskaya Z Ya, Chernozatonskii L A, Fedorov E A *JETP Lett.* **56** 26 (1992)]
- Bethune D S et al. *Nature* **363** 605 (1993)
- Iijima S, Ichihashi T *Nature* **363** 603 (1993)
- Ajayan P M, Iijima S *Nature* **361** 333 (1993)
- Seraphin S et al. *Nature* **362** 503 (1993)
- Ajayan P M et al. *Nature* **362** 522 (1993)
- Saito Y, Yoshikawa T *J. Cryst. Growth* **134** 154 (1993)
- Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E *Nature* **396** 323 (1998)
- Sloan J et al. *Chem. Commun.* (3) 347 (1998)
- Balasubramanian K, Burghard M *Small* **1** 180 (2005)
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (London: Imperial College Press, 1998)
- Charlier J-C, Blase X, Roche S *Rev. Mod. Phys.* **79** 677 (2007)
- Hertel T, Walkup R E, Avouris P *Phys. Rev. B* **58** 13870 (1998)
- Dervishi E et al. *Particulate Sci. Technol.* **27** 107 (2009)
- Fuhrer M S, in *Advanced Semiconductor and Organic Nano-Techniques* Vol. 2 (Ed. H Morkoç) (Amsterdam: Elsevier Science, 2003) p. 293
- Kreupl F, in *Carbon Nanotube Devices* (Advanced Micro & Nanosystems, Vol. 8, Ed. C Hierold) (Weinheim: Wiley-VCH, 2008) p. 1
- Painter G S, Ellis D E *Phys. Rev. B* **1** 4747 (1970)
- Saito R, Kataura H, in *Carbon Nanotubes* (Topics in Applied Physics, Vol. 80, Eds M S Dresselhaus, G Dresselhaus, P Avouris) (Berlin: Springer, 2001) p. 213
- Wallace P R *Phys. Rev.* **71** 622 (1947)
- Mintmire J W, Dunlap B I, White C T *Phys. Rev. Lett.* **68** 631 (1992)
- Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Saito R *Carbon* **33** 883 (1995)
- Saito R et al. *Appl. Phys. Lett.* **60** 2204 (1992)
- Kim P et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 1225 (1999)
- Odom T W et al. *Nature* **391** 62 (1998)
- Odom T W et al. *J. Mater. Res.* **13** 2380 (1998)
- Wilder J W G et al. *Nature* **391** 59 (1998)
- Ajiki H, Ando T *Physica B* **201** 349 (1994)
- Kataura H et al. *AIP Conf. Proc.* **486** 328 (1999)
- Kazaoui S et al. *Phys. Rev. B* **60** 13339 (1999)
- Alvarez L et al. *Chem. Phys. Lett.* **316** 186 (2000)
- Kasuya A et al. *Phys. Rev. Lett.* **78** 4434 (1997)
- Pimenta M A et al. *J. Mater. Res.* **13** 2396 (1998)
- Pimenta M A et al. *Phys. Rev. B* **58** R16016 (1998)
- Rao A M et al. *Science* **275** 187 (1997)
- Charlier J-C, Lambin Ph *Phys. Rev. B* **57** R15037 (1998)
- Mintmire J W, White C T *Phys. Rev. Lett.* **81** 2506 (1998)
- White C T, Todorov T N *Nature* **393** 240 (1998)
- Kataura H et al. *Synthet. Met.* **103** 2555 (1999)
- Kane C L, Mele E J *Phys. Rev. Lett.* **78** 1932 (1997)
- Delaney P et al. *Nature* **391** 466 (1998)
- Ouyang M et al. *Science* **292** 702 (2001)
- Charlier J-C, Gonze X, Michenaud J-P *Europhys. Lett.* **29** 43 (1995)
- Reich S, Thomsen C, Ordejón P *Phys. Rev. B* **65** 155411 (2002)
- Fan Y W, Goldsmith B R, Collins P G *Nature Mater.* **4** 906 (2005)
- Hashimoto A et al. *Nature* **430** 870 (2004)
- Gómez-Navarro C et al. *Nature Mater.* **4** 534 (2005)
- Charlier J-C, Ebbesen T W, Lambin Ph *Phys. Rev. B* **53** 11108 (1996)
- Chico L et al. *Phys. Rev. Lett.* **76** 971 (1996)
- Dunlap B I *Phys. Rev. B* **49** 5643 (1994)
- Lambin Ph et al. *Chem. Phys. Lett.* **245** 85 (1995)
- Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **53** 2044 (1996)
- Ouyang M et al. *Science* **291** 97 (2001)
- Yao Z et al. *Nature* **402** 273 (1999)

60. Tasis D et al. *Chem. Rev.* **106** 1105 (2006)
61. Monthieux M, Flahaut E, Cleuziou J-P *J. Mater. Res.* **21** 2774 (2006)
62. Andrews R et al. *Acc. Chem. Res.* **35** 1008 (2002)
63. Bahr J L, Tour J M *J. Mater. Chem.* **12** 1952 (2002)
64. Banerjee S, Kahn M G C, Wong S S *Chemistry A Eur. J.* **9** 1898 (2003)
65. Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong S S *Adv. Mater.* **17** 17 (2005)
66. Dai L, Mau A W H *Adv. Mater.* **13** 899 (2001)
67. Davis J J et al. *Chemistry A Eur. J.* **9** 3732 (2003)
68. de la Torre G, Blau W, Torres T *Nanotechnology* **14** 765 (2003)
69. Dyke C A, Tour J M *J. Phys. Chem. A* **108** 11151 (2004)
70. Dyke C A, Tour J M *Chemistry A Eur. J.* **10** 812 (2004)
71. Fischer J E *Acc. Chem. Res.* **35** 1079 (2002)
72. Fu K, Sun Y-P *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3** 351 (2003)
73. Hilding J et al. *J. Dispers. Sci. Technol.* **24** 1 (2003)
74. Hirsch A *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 1853 (2002)
75. Hirsch A, Vostrowsky O, in *Functional Molecular Nanostructures* (Topics in current chemistry, Vol. 245, Ed. A D Schluter) (Berlin: Springer, 2005) p. 193
76. Katz E, Willner I *ChemPhysChem* **5** 1084 (2004)
77. Lin T et al. *Australian J. Chem.* **56** 635 (2003)
78. Lu X, Chen Z *Chem. Rev.* **105** 3643 (2005)
79. Niyogi S et al. *Acc. Chem. Res.* **35** 1105 (2002)
80. Rao C N R et al. *ChemPhysChem* **2** 78 (2001)
81. Sinnott S B *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2** 113 (2002)
82. Sun Y-P et al. *Acc. Chem. Res.* **35** 1096 (2002)
83. Tasis D et al. *Chemistry A Eur. J.* **9** 4000 (2003)
84. Terrones M *Annu. Rev. Mater. Res.* **33** 419 (2003)
85. Thostenson E T, Ren Z, Chou T-W *Composit. Sci. Technol.* **61** 1899 (2001)
86. Hamwi A et al. *Carbon* **35** 723 (1997)
87. Kawasaki S et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 1769 (2004)
88. Mickelson E T et al. *Chem. Phys. Lett.* **296** 188 (1998)
89. Nakajima T, Kasamatsu S, Matsuo Y *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** 831 (1996)
90. Touhara H, Okino F *Carbon* **38** 241 (2000)
91. Touhara H et al. *J. Fluorine Chem.* **114** 181 (2002)
92. Yudanov N F et al. *Chem. Mater.* **14** 1472 (2002)
93. Kelly K F et al. *Chem. Phys. Lett.* **313** 445 (1999)
94. An K H et al. *Appl. Phys. Lett.* **80** 4235 (2002)
95. Brzhezinskaya M M et al. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **18** 590 (2010)
96. Lee Y S et al. *J. Fluorine Chem.* **120** 99 (2003)
97. Plank N O V, Jiang L, Cheung R *Appl. Phys. Lett.* **83** 2426 (2003)
98. Plank N O V, Cheung R *Microelectron. Eng.* **73–74** 578 (2004)
99. Fedoseeva Yu V et al. *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **18** 595 (2010)
100. Bettinger H F, Kudin K N, Scuseria G E *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12849 (2001)
101. Bettinger H F *ChemPhysChem* **4** 1283 (2003)
102. Bettinger H F *Org. Lett.* **6** 731 (2004)
103. Jaffe R L *J. Phys. Chem. B* **107** 10378 (2003)
104. Kudin K N, Bettinger H F, Scuseria G E *Phys. Rev. B* **63** 045413 (2001)
105. Lebedev N G, Zaporotskova I V, Chernozatonskii L A *Microelectron. Eng.* **69** 511 (2003)
106. Root M J *Nano Lett.* **2** 541 (2002)
107. Van Lier G et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 6153 (2005)
108. Pehrsson P E et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 5690 (2003)
109. Zhao W et al. *J. Phys. Chem. B* **106** 293 (2002)
110. Coleman K S et al. *Chem. Mater.* **19** 1076 (2007)
111. Alvaro M et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 12691 (2004)
112. Callegari A et al. *Chem. Commun.* 2576 (2003)
113. Chen J et al. *Science* **282** 95 (1998)
114. Georgakilas V et al. *J. Am. Chem. Soc.* **124** 760 (2002)
115. Guldi D M et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 4206 (2003)
116. Wang Y, Iqbal Z, Mitra S *Carbon* **43** 1015 (2005)
117. Bahr J L et al. *J. Am. Chem. Soc.* **123** 6536 (2001)
118. Dyke C A, Tour J M *Nano Lett.* **3** 1215 (2003)
119. Dyke C A et al. *Synlett* 155 (2004)
120. Leventis H C et al. *ChemPhysChem* **6** 590 (2005)
121. Marcoux P R et al. *New J. Chem.* **28** 302 (2004)
122. Strano M S et al. *Science* **301** 1519 (2003)
123. Strano M S *J. Am. Chem. Soc.* **125** 16148 (2003)
124. Shiral Fernando K A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 10234 (2004)
125. Fifield L S et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 8737 (2004)
126. Nakashima N, Tomonari Y, Murakami H *Chem. Lett.* **31** 638 (2002)
127. Paloniemi H et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 8634 (2005)
128. Zhang J et al. *Nano Lett.* **3** 403 (2003)
129. Islam M F et al. *Nano Lett.* **3** 269 (2003)
130. Matarredona O et al. *J. Phys. Chem. B* **107** 13357 (2003)
131. Moore V C et al. *Nano Lett.* **3** 1379 (2003)
132. Lee J-H et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 2477 (2007)
133. Geng H-Z et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 7758 (2007)
134. Kim K K et al. *Adv. Funct. Mater.* **17** 1775 (2007)
135. Shin H-J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 2062 (2008)
136. Collins P G et al. *Science* **287** 1801 (2000)
137. Kong J et al. *Science* **287** 622 (2000)
138. Ayala P et al. *Rev. Mod. Phys.* **82** 1843 (2010)
139. Yi J-Y, Bernholc J *Phys. Rev. B* **47** 1708 (1993)
140. Ayala P et al. *J. Phys. Chem. C* **111** 2879 (2007)
141. Elías A L et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 3959 (2010)
142. Glerup M et al. *Chem. Phys. Lett.* **387** 193 (2004)
143. Keskar G et al. *Chem. Phys. Lett.* **412** 269 (2005)
144. Krstić V et al. *Europhys. Lett.* **77** 37001 (2007)
145. Lin H et al. *Phys. Status Solidi B* **245** 1986 (2008)
146. Lin H et al. *J. Phys. Chem. C* **113** 9509 (2009)
147. Maciel I O et al. *Nature Mater.* **7** 878 (2008)
148. Susi T et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 2726 (2010)
149. Villalpando-Paez F et al. *Chem. Phys. Lett.* **424** 345 (2006)
150. Wiltshire J G et al. *Phys. Rev. B* **72** 205431 (2005)
151. Ayala P et al. *J. Mater. Chem.* **18** 5676 (2008)
152. Ayala P et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 183110 (2010)
153. Borowiak-Palen E et al. *Chem. Phys. Lett.* **378** 516 (2003)
154. Borowiak-Palen E et al. *Carbon* **42** 1123 (2004)
155. Daothong S et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2518 (2009)
156. Fuentes G G et al. *Phys. Rev. B* **69** 245403 (2004)
157. Gai P L et al. *J. Mater. Chem.* **14** 669 (2004)
158. McGuire K et al. *Carbon* **43** 219 (2005)
159. Ayala P et al. *Carbon* **48** 575 (2010)
160. Kang H S, Jeong S *Phys. Rev. B* **70** 233411 (2004)
161. Nevidomskyy A H, Csányi G, Payne M C *Phys. Rev. Lett.* **91** 105502 (2003)
162. Terrones M, Souza A G, Rao A M, in *Carbon Nanotubes* (Topics in Applied Physics, Vol. 111, Eds A Jorio, G Dresselhaus, M S Dresselhaus) (Berlin: Springer, 2008) p. 531
163. Czerw R et al. *Nano Lett.* **1** 457 (2001)
164. Rocha A R et al. *Phys. Rev. B* **77** 153406 (2008)
165. Wirtz L, Rubio A *AIP Conf. Proc.* **685** 402 (2003)
166. Gracia J, Kroll P J *J. Mater. Chem.* **19** 3020 (2009)
167. Baierle R J et al. *Phys. Rev. B* **64** 085413 (2001)
168. Fagan S B et al. *Mater. Characterization* **50** 183 (2003)
169. Maciel I O et al. *Nano Lett.* **9** 2267 (2009)
170. Dresselhaus M S, Dresselhaus G *Adv. Phys.* **30** 139 (1981)
171. Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Eklund P C *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (San Diego: Academic Press, 1996)
172. Rao A M et al. *Nature* **388** 257 (1997)
173. Lee R S et al. *Nature* **388** 255 (1997)
174. Bandow S et al. *Appl. Phys. A* **71** 561 (2000)
175. Baxendale M et al. *Phys. Rev. B* **56** 2161 (1997)
176. Bockrath M et al. *Phys. Rev. B* **61** R10606 (2000)
177. Bower C et al. *Appl. Phys. A* **67** 47 (1998)
178. Claye A, Fischer J E *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340** 743 (2000)
179. Duclaux L et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340** 769 (2000)
180. Duclaux L *Carbon* **40** 1751 (2002)
181. Duclaux L et al. *J. Phys. Chem. Solids* **64** 571 (2003)
182. Galambos M et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2760 (2009)
183. Jougelet E, Mathis C, Petit P *Chem. Phys. Lett.* **318** 561 (2000)
184. Kramberger C et al. *Phys. Rev. B* **79** 195442 (2009)
185. Kramberger C et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2693 (2009)
186. Kukovecz A et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 582 (2003)

187. Lee R S et al. *Phys. Rev. B* **61** 4526 (2000)
188. Liu X et al. *Phys. Rev. B* **67** 125403 (2003)
189. Liu X et al. *Phys. Rev. B* **70** 245435 (2004)
190. Petit P et al. *Chem. Phys. Lett.* **305** 370 (1999)
191. Pichler T et al. *Solid State Commun.* **109** 721 (1999)
192. Pichler T et al. *Synthet. Met.* **135–136** 717 (2003)
193. Pichler T et al. *New J. Phys.* **5** 156 (2003)
194. Pichler T et al. *Synthet. Met.* **153** 333 (2005)
195. Rauf H et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 096805 (2004)
196. Shimoda H et al. *Phys. Rev. Lett.* **88** 015502 (2002)
197. Simon F et al. *Phys. Status Solidi B* **245** 1975 (2008)
198. Suzuki S, Bower C, Zhou O *Chem. Phys. Lett.* **285** 230 (1998)
199. Suzuki S et al. *Appl. Phys. Lett.* **76** 4007 (2000)
200. Suzuki S et al. *Phys. Rev. B* **67** 115418 (2003)
201. Bower C et al. *Chem. Phys. Lett.* **288** 481 (1998)
202. De Blauwe K et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2732 (2009)
203. Fan X et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 4621 (2000)
204. Graupner R et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 5472 (2003)
205. Grigorian L et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 5560 (1998)
206. Hennrich F et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 178 (2003)
207. Kim K K et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 12757 (2008)
208. Lee I H et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 11618 (2010)
209. Liu X et al. *Phys. Rev. B* **70** 205405 (2004)
210. Sumanasekera G U et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 4292 (1999)
211. Yoon S-M et al. *ACS Nano* **5** 1353 (2011)
212. Yu Z, Brus L E J. *Phys. Chem. A* **104** 10995 (2000)
213. Kukovecz A et al. *Chem. Commun.* 1730 (2002)
214. Fischer J E et al. *Phys. Rev. B* **31** 4773 (1985)
215. Zhou O et al. *Nature* **351** 462 (1991)
216. Monthieux M et al. *Carbon* **39** 1251 (2001)
217. Itkis M E et al. *Nano Lett.* **2** 155 (2002)
218. Bendiab N et al. *Phys. Rev. B* **64** 245424 (2001)
219. Iwasa Y et al. *Synthet. Met.* **121** 1203 (2001)
220. Rao A M et al. *Thin Solid Films* **331** 141 (1998)
221. Jacquemin R et al. *Synthet. Met.* **115** 283 (2000)
222. Ruzicka B et al. *Phys. Rev. B* **61** R2468 (2000)
223. Pichler T *New Diamond Frontier Carbon Technol.* **11** 375 (2001)
224. Bandow S et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **340** 749 (2000)
225. Claye A S et al. *Phys. Rev. B* **62** R4845 (2000)
226. Grigorian L et al. *Phys. Rev. B* **58** R4195 (1998)
227. Kavan L, Dunsch L, in *Carbon Nanotubes* (Topics in Applied Physics, Vol. 111, Eds A Jorio, G Dresselhaus, M S Dresselhaus) (Berlin: Springer, 2008) p. 567
228. Cronin S B et al. *Appl. Phys. Lett.* **84** 2052 (2004)
229. Liu C-Y et al. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** 577 (1999)
230. Frackowiak E, Béguin F *Carbon* **39** 937 (2001)
231. Frackowiak E, Béguin F *Carbon* **40** 1775 (2002)
232. Heller I et al. *Nano Lett.* **5** 137 (2005)
233. Kavan L, Raptá P, Dunsch L *Chem. Phys. Lett.* **328** 363 (2000)
234. Kavan L et al. *J. Phys. Chem. B* **105** 10764 (2001)
235. An C P et al. *Synthet. Met.* **116** 411 (2001)
236. Corio P et al. *Chem. Phys. Lett.* **370** 675 (2003)
237. Corio P et al. *Chem. Phys. Lett.* **392** 396 (2004)
238. Ghosh S, Sood A K, Rao C N R J. *Appl. Phys.* **92** 1165 (2002)
239. Gupta S et al. *J. Appl. Phys.* **95** 2038 (2004)
240. Gupta S, Robertson J J. *Appl. Phys.* **100** 083711 (2006)
241. Gupta S *Diamond Relat. Mater.* **15** 378 (2006)
242. Kalbac M et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3134 (2006)
243. Kavan L, Dunsch L *Nano Lett.* **3** 969 (2003)
244. Kavan L, Dunsch L *ChemPhysChem* **4** 944 (2003)
245. Kavan L et al. *J. Phys. Chem. B* **109** 19613 (2005)
246. Kavan L et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3130 (2006)
247. Kazaoui S et al. *Synthet. Met.* **121** 1201 (2001)
248. Kazaoui S et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 3433 (2001)
249. Murakoshi K, Okazaki K *Electrochim. Acta* **50** 3069 (2005)
250. Okazaki K, Nakato Y, Murakoshi K *Phys. Rev. B* **68** 035434 (2003)
251. Okazaki K, Nakato Y, Murakoshi K *Surf. Sci.* **566** 436 (2004)
252. Rafailov P M et al. *Phys. Rev. B* **72** 045411 (2005)
253. Rafailov P M, Thomsen C J. *Optoelectron. Adv. Mater.* **7** 461 (2005)
254. Stoll M et al. *Chem. Phys. Lett.* **375** 625 (2003)
255. Wang Z et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 047403 (2006)
256. Kavan L, Dunsch L *Chemphyschem* **8** 974 (2007)
257. Claye A et al. *Chem. Phys. Lett.* **333** 16 (2001)
258. Balasubramanian K, Burghard M *Analyt. Bioanalyt. Chem.* **385** 452 (2006)
259. Gong K et al. *Analytical Sciences* **21** 1383 (2005)
260. Gooding J J *Electrochim. Acta* **50** 3049 (2005)
261. Sherigara B S, Kutner W, D'Souza F *Electroanalysis* **15** 753 (2003)
262. Wildgoose G G et al. *Microchim. Acta* **152** 187 (2006)
263. Niessen R A H, de Jonge J, Notten P H L J. *Electrochem. Soc.* **153** A1484 (2006)
264. Rajalakshmi N et al. *Electrochim. Acta* **45** 4511 (2000)
265. Claye A S et al. *J. Electrochem. Soc.* **147** 2845 (2000)
266. Frackowiak E et al. *Carbon* **37** 61 (1999)
267. Wu G T et al. *J. Electrochem. Soc.* **146** 1696 (1999)
268. Goldsmith B R et al. *Science* **315** 77 (2007)
269. Larrimore L et al. *Nano Lett.* **6** 1329 (2006)
270. Rosenblatt S et al. *Nano Lett.* **2** 869 (2002)
271. Guan L et al. *Nano Lett.* **7** 1532 (2007)
272. Kissell K R et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 17425 (2006)
273. Hatakeyama R, Li Y F J. *Appl. Phys.* **102** 034309 (2007)
274. Jeong G-H et al. *Chem. Commun.* 152 (2003)
275. Nishide D et al. *Chem. Phys. Lett.* **428** 356 (2006)
276. Botos Á et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 2743 (2010)
277. Burtiaux B et al. *Chem. Phys. Lett.* **310** 21 (1999)
278. Chamberlain T W et al. *ACS Nano* **4** 5203 (2010)
279. Hirahara K et al. *Phys. Rev. Lett.* **85** 5384 (2000)
280. Jeong G-H et al. *Carbon* **40** 2247 (2002)
281. Kataura H et al. *Synthet. Met.* **121** 1195 (2001)
282. Kataura H et al. *Appl. Phys. A* **74** 349 (2002)
283. Khlobystov A N et al. *J. Mater. Chem.* **14** 2852 (2004)
284. Khlobystov A N et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 1386 (2004)
285. Khlobystov A N, Britz D A, Briggs G A D *Acc. Chem. Res.* **38** 901 (2005)
286. Luzzi D E, Smith B W *Carbon* **38** 1751 (2000)
287. Shimada T et al. *Physica E* **21** 1089 (2004)
288. Shiozawa H et al. *Phys. Rev. B* **73** 075406 (2006)
289. Simon F et al. *Chem. Phys. Lett.* **383** 362 (2004)
290. Sloan J et al. *Chem. Phys. Lett.* **316** 191 (2000)
291. Smith B W, Monthieux M, Luzzi D E *Chem. Phys. Lett.* **315** 31 (1999)
292. Smith B W, Luzzi D E *Chem. Phys. Lett.* **321** 169 (2000)
293. Yudasaka M et al. *Chem. Phys. Lett.* **380** 42 (2003)
294. Zhang Y et al. *Philos. Mag. Lett.* **79** 473 (1999)
295. Ashino M et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 337 (2008)
296. Chiu P W et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 3845 (2001)
297. Gloter A et al. *Chem. Phys. Lett.* **390** 462 (2004)
298. Kitaura R et al. *Nano Lett.* **8** 693 (2008)
299. Okazaki T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **123** 9673 (2001)
300. Okazaki T et al. *Physica B* **323** 97 (2002)
301. Pichler T et al. *Phys. Status Solidi B* **245** 2038 (2008)
302. Suenaga K et al. *Science* **290** 2280 (2000)
303. Débarre A et al. *Chem. Phys. Lett.* **380** 6 (2003)
304. Smith B W, Luzzi D E, Achiba Y *Chem. Phys. Lett.* **331** 137 (2000)
305. Suenaga K et al. *Phys. Rev. Lett.* **90** 055506 (2003)
306. Suenaga K et al. *Nano Lett.* **3** 1395 (2003)
307. Gimenez-Lopez M d C et al. *Chem. Commun.* **47** 2116 (2011)
308. Luzzi D E et al. *AIP Conf. Proc.* **591** 622 (2001)
309. Shiozawa H et al. *AIP Conf. Proc.* **786** 325 (2002)
310. Britz D A et al. *Chem. Commun.* 37 (2005)
311. Sun B-Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **127** 17972 (2005)
312. Chamberlain T W et al. *Chemistry A Eur. J.* **17** 668 (2011)
313. Chamberlain T W et al. *Nature Chem.* **3** 732 (2011)
314. Khlobystov A N *ACS Nano* **5** 9306 (2011)
315. Britz D A et al. *Chem. Commun.* 176 (2004)
316. Chamberlain T W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 8609 (2007)
317. Fan J et al. *Chem. Commun.* **47** 5696 (2011)
318. Briones A et al. *Phys. Status Solidi B* **248** 2488 (2011)
319. Guan L et al. *Carbon* **43** 2780 (2005)
320. Kocsis D et al. *Phys. Status Solidi B* **248** 2512 (2011)
321. Liu X et al. *Phys. Status Solidi B* **248** 2492 (2011)
322. Liu X et al. *Adv. Funct. Mater.* **22** 3202 (2012)

323. Plank W et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2724 (2009)
324. Sauer M et al. *Phys. Status Solidi B* **249** 2408 (2012)
325. Shiozawa H et al. *Phys. Status Solidi B* **244** 4102 (2007)
326. Shiozawa H et al. *Phys. Rev. B* **77** 153402 (2008)
327. Shiozawa H et al. *Phys. Status Solidi B* **245** 1983 (2008)
328. Shiozawa H et al. *Adv. Mater.* **20** 1443 (2008)
329. Shiozawa H et al. *Adv. Mater.* **22** 3685 (2010)
330. Li L-J et al. *Nature Mater.* **4** 481 (2005)
331. Shiozawa H et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 046804 (2009)
332. Shiozawa H et al. *Phys. Status Solidi B* **246** 2626 (2009)
333. Shiozawa H et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 2730 (2010)
334. Loebick C Z et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 11092 (2010)
335. Morgan D A, Sloan J, Green M L H *Chem. Commun.* 2442 (2002)
336. Kataura H et al. *AIP Conf. Proc.* **685** 349 (2003)
337. Tschirner N et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 2734 (2010)
338. Yanagi K, Miyata Y, Kataura H *Adv. Mater.* **18** 437 (2006)
339. Takenobu T et al. *Nature Mater.* **2** 683 (2003)
340. Chancolon J et al. *J. Nanosci. Nanotech.* **6** 82 (2006)
341. Chernysheva M V et al. *Physica E* **40** 2283 (2008)
342. Wang Z, Shi Z, Gu Z *Carbon* **48** 443 (2010)
343. Kiang C-H et al. *J. Phys. Chem. B* **103** 7449 (1999)
344. Borowiak-Palen E et al. *Chem. Phys. Lett.* **421** 129 (2006)
345. Borowiak-Palen E et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3277 (2006)
346. Govindaraj A et al. *Chem. Mater.* **12** 202 (2000)
347. Kharlamova M V, Niu J J *Appl. Phys. A* **109** 25 (2012)
348. Харламова М В, Ниу Дж *ЖЭТФ* **142** 547 (2012) [Kharlamova M V, Niu J J *JETP* **115** 485 (2012)]
349. Borowiak-Palen E et al. *Nanotechnology* **17** 2415 (2006)
350. Corio P et al. *Chem. Phys. Lett.* **383** 475 (2004)
351. Sloan J et al. *Chem. Commun.* 699 (1999)
352. Zhang Z L et al. *J. Mater. Res.* **15** 2658 (2000)
353. Харламова М В, Ниу Дж *Письма в ЖЭТФ* **95** 343 (2012) [Kharlamova M V, Niu J J *JETP Lett.* **95** 314 (2012)]
354. Chamberlain T W et al. *Chem. Sci.* **3** 1919 (2012)
355. Costa P M F J et al. *Chem. Mater.* **17** 6579 (2005)
356. Zoberbier T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3073 (2012)
357. Kitaura R et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8298 (2009)
358. Nakanishi R et al. *Phys. Rev. B* **86** 115445 (2012)
359. Ayala P et al. *Phys. Rev. B* **83** 085407 (2011)
360. Zakalyukin R M et al. *Carbon* **46** 1574 (2008)
361. Eliseev A A et al. *Carbon* **48** 2708 (2010)
362. Eliseev A A et al. *Carbon* **50** 4021 (2012)
363. Flahaut E et al. *AIP Conf. Proc.* **59** 1283 (2001)
364. Sloan J et al. *Chem. Commun.* 1319 (2002)
365. Kharlamova M V *Appl. Phys. A* **111** 725 (2013)
366. Kharlamova M V et al. *Phys. Status Solidi B* **249** 2328 (2012)
367. Kharlamova M V et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **345** 012034 (2012)
368. Kharlamova M V et al. *Eur. Phys. J. B* **85** 34 (2012)
369. Харламова М В и др. *Российские нанотехнологии* **4** (9–10) 77 (2009) [Kharlamova M V et al. *Nanotechnol. Russ.* **4** 634 (2009)]
370. Sloan J et al. *AIP Conf. Proc.* **591** 277 (2001)
371. Kitaura R et al. *Nano Res.* **1** 152 (2008)
372. Satishkumar B C, Taubert A, Luzzi D E *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3** 159 (2003)
373. Xu C et al. *Chem. Commun.* 2427 (2000)
374. Brown G et al. *Chem. Commun.* 845 (2001)
375. Brown G et al. *Appl. Phys. A* **76** 457 (2003)
376. Kirkland A I et al. *Microsc. Microanal.* **11** 401 (2005)
377. Sloan J et al. *Inorg. Chim. Acta* **330** 1 (2002)
378. Sloan J et al. *C.R. Physique* **4** 1063 (2003)
379. Харламова М В и др. *Письма в ЖЭТФ* **91** 210 (2010) [Kharlamova M V et al. *JETP Lett.* **91** 196 (2010)]
380. Bendall J S et al. *J. Phys. Chem. B* **110** 6569 (2006)
381. Chernysheva M V et al. *Physica E* **37** 62 (2007)
382. Hutchison J L et al. *J. Electron Microsc.* **53** 101 (2004)
383. Kiselev N A et al. *J. Microsc.* **232** 335 (2008)
384. Kiselev N A et al. *J. Microscopy* **246** 309 (2012)
385. Kumskov A S et al. *Carbon* **50** 4696 (2012)
386. Meyer R R et al. *Science* **289** 1324 (2000)
387. Sloan J et al. *Chem. Phys. Lett.* **329** 61 (2000)
388. Flahaut E et al. *Chem. Mater.* **18** 2059 (2006)
389. Philp E et al. *Nature Mater.* **2** 788 (2003)
390. Sloan J et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41** 1156 (2002)
391. Friedrichs S, Falke U, Green M L H *ChemPhysChem* **6** 300 (2005)
392. Friedrichs S et al. *Microsc. Microanal.* **11** 421 (2005)
393. Sloan J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **124** 2116 (2002)
394. Carter R et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 215501 (2006)
395. Sloan J et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3257 (2006)
396. Eliseev A A et al. *Chem. Mater.* **21** 5001 (2009)
397. Yashina L V et al. *J. Phys. Chem. C* **115** 3578 (2011)
398. Kumskov A S et al. *J. Microsc.* **248** 117 (2012)
399. Wang Z et al. *J. Am. Chem. Soc.* **132** 13840 (2010)
400. Li L-J et al. *Phys. Rev. B* **74** 245418 (2006)
401. Li L-J et al. *AIP Conf. Proc.* **893** 1047 (2007)
402. Hulman M et al. *Appl. Phys. Lett.* **85** 2068 (2004)
403. Friedrichs S et al. *Chem. Commun.* 929 (2001)
404. Friedrichs S et al. *Phys. Rev. B* **64** 045406 (2001)
405. Bajpai A et al. *Carbon* **50** 1706 (2012)
406. Thamavaranukup N et al. *Chem. Commun.* 1686 (2004)
407. Mittal J et al. *Chem. Phys. Lett.* **339** 311 (2001)
408. Kato T et al. *Appl. Phys. Lett.* **95** 083109 (2009)
409. Pagona G et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130** 6062 (2008)
410. Kalbáč M et al. *J. Phys. Chem. B* **108** 6275 (2004)
411. Pichler T et al. *Phys. Rev. Lett.* **87** 267401 (2001)
412. Pichler T et al. *Phys. Rev. B* **67** 125416 (2003)
413. Eliseev A et al., in *Electronic Properties of Carbon Nanotubes* (Ed. J M Marulanda) (Rijeka, Croatia: InTech, 2011) p. 127
414. Елисеев А А *Усп. химии* **78** 901 (2009) [Eliseev A A et al. *Russ. Chem. Rev.* **78** 833 (2009)]
415. Monthieux M *Carbon* **40** 1809 (2002)
416. Елецкий А В *УФН* **170** 113 (2000) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **43** 111 (2000)]
417. Елецкий А В *УФН* **174** 1191 (2004) [Eletsii A V *Phys. Usp.* **47** 1119 (2004)]
418. Liu X et al. *Phys. Rev. B* **66** 045411 (2002)
419. Dresselhaus M S et al. *Carbon* **40** 2043 (2002)
420. Bandow S et al. *Phys. Rev. Lett.* **80** 3779 (1998)
421. Jorio A et al. *New J. Phys.* **5** 139 (2003)
422. Kuzmany H et al. *Eur. Phys. J. B* **22** 307 (2001)
423. Piscanec S et al. *Phys. Rev. B* **75** 035427 (2007)
424. Brown S D M et al. *Phys. Rev. B* **61** R5137 (2000)
425. Kalbac M et al. *Nano Lett.* **8** 1257 (2008)
426. Bachilo S M et al. *Science* **298** 2361 (2002)
427. Bachilo S M et al. *J. Am. Chem. Soc.* **125** 11186 (2003)
428. O'Connell M J et al. *Science* **297** 593 (2002)
429. Kramberger C et al. *Phys. Rev. B* **75** 235437 (2007)
430. Batson P E *Phys. Rev. B* **48** 2608 (1993)
431. Kramberger C, Pichler T, in *Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications* (Ed. N Tagmatarchis) (Singapore: Pan Stanford Publ., 2012) p. 131
432. Liu X et al. *Phys. Rev. B* **65** 045419 (2002)
433. Dresselhaus M S, Jorio A, Saito R *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 89 (2010)
434. Ayala P et al. *Phys. Rev. B* **80** 205427 (2009)
435. Ishii H et al. *Nature* **426** 540 (2003)
436. Gal'pern E G et al. *Chem. Phys. Lett.* **214** 345 (1993)
437. Du M-H, Cheng H-P *Phys. Rev. B* **68** 113402 (2003)
438. Dubay O, Kresse G *Phys. Rev. B* **70** 165424 (2004)
439. Lu J et al. *Phys. Rev. B* **68** 121402(R) (2003)
440. Okada S, Otani M, Oshiyama A *Phys. Rev. B* **67** 205411 (2003)
441. Otani M, Okada S, Oshiyama A *Phys. Rev. B* **68** 125424 (2003)
442. Rochefort A *Phys. Rev. B* **67** 115401 (2003)
443. Lu J et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 116804 (2004)
444. Garcia-Suárez V M, Ferrer J, Lambert C J *Phys. Rev. Lett.* **96** 106804 (2006)
445. Sceats E L, Green J C J. *Chem. Phys.* **125** 154704 (2006)
446. Ivanovskaya V V, Köhler C, Seifert G *Phys. Rev. B* **75** 075410 (2007)
447. Xie Y, Zhang J M, Huo Y P *Eur. Phys. J. B* **81** 459 (2011)
448. Kang Y-J et al. *Phys. Rev. B* **71** 115441 (2005)
449. Sun Y, Yang X, Ni J *Phys. Rev. B* **76** 035407 (2007)
450. Meunier V et al. *Nano Lett.* **9** 1487 (2009)
451. Zhou J et al. *J. Phys. Chem. C* **114** 15347 (2010)

452. Parq J-H, Yu J, Kim G *J. Chem. Phys.* **132** 054701 (2010)
453. Du X-J et al. *Eur. Phys. J. B* **72** 119 (2009)
454. Fagan S B et al. *Chem. Phys. Lett.* **406** 54 (2005)
455. Li W et al. *Phys. Rev. B* **74** 195421 (2006)
456. Sceats E L, Green J C, Reich S *Phys. Rev. B* **73** 125441 (2006)
457. Chiu P W et al. *Appl. Phys. A* **76** 463 (2003)
458. Hornbaker D J et al. *Science* **295** 828 (2002)
459. Kato T, Hatakeyama R, Tohji K *Nanotechnology* **17** 2223 (2006)
460. Lee J et al. *Nature* **415** 1005 (2002)
461. Li Y F et al. *Appl. Phys. Lett.* **90** 173127 (2007)
462. Obergfell D et al. *Phys. Status Solidi B* **243** 3430 (2006)
463. Okazaki T et al. *Appl. Phys. A* **76** 475 (2003)
464. Service R F *Science* **292** 45 (2001)
465. Shimada T et al. *Appl. Phys. Lett.* **81** 4067 (2002)
466. Zhao J, Xie R J. *Nanosci. Nanotechnol.* **3** 459 (2003)
467. Lota G et al. *Chem. Phys. Lett.* **434** 73 (2007)
468. Zhukov A A et al. *ЖЭТФ* **136** 362 (2009) [*JETP* **109** 307 (2009)]
469. Benjamin S C et al. *J. Phys. Condens. Matter* **18** S867 (2006)

Electronic properties of pristine and modified single-walled carbon nanotubes

M.V. Kharlamova

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University,

Leninskie gory, 119991 Moscow, Russian Federation

Tel. +7 (495) 939 59 31. Fax +7 (495) 939 09 98

E-mail: mv.kharlamova@gmail.com

The current status of research on the electronic properties of filled single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) is reviewed. SWCNT atomic structure and electronic properties are described and their correlation is discussed. Methods for modifying the electronic properties of SWCNTs are considered. SWCNT filling materials are systematized. Experimental and theoretical data on the electronic properties of filled SWCNTs are analyzed. Possible application areas for filled SWCNTs are explored.

PACS numbers: 61.46.Np, 61.48.De, **77.22.-d**, 85.35.Kt

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201311a.1145

Bibliography — 469 references

Received 9 February 2013, revised 5 April 2013

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **183** (11) 1145–1174 (2013)

Physics – Uspekhi **56** (11) (2013)