

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Генералов Александр Владимирович

**Характеризация методами рентгеновской спектроскопии  
углеродных наноструктур, функционализированных  
галогенидами переходных металлов**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2013

Работа выполнена на *физическом факультете Санкт-Петербургского Государственного Университета.*

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук, профессор, Виноградов Александр Степанович (кафедра электроники твердого тела, физический факультет, Санкт-Петербургский Государственный Университет)*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук, профессор, Брытов Игорь Александрович (главный научный специалист ООО «ЭГОНТ» Санкт Петербург),*

*доктор физико-математических наук, профессор, Терехов Владимир Андреевич (кафедра физики твердого тела и наноструктур, физический факультет, Воронежский Государственный Университет)*

Ведущая организация: *Южный Федеральный Университет, г. Ростов-на-Дону*

Защита состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г. в \_\_\_\_\_ на заседании совета Д 212.232.33 по защите докторских и кандидатских диссертаций при *Санкт-Петербургском Государственном Университете* по адресу: 198504, Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, д. 3, физ. фак-т, ауд. В 04.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *им. М. Горького Санкт-Петербургского Государственного Университета.*

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2013 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя учёного секретаря диссертационного совета.

Учёный секретарь диссертационного совета,  
*кандидат физ.-мат. наук, доцент*

*Поляничко А. М.*

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Наноструктурированные аллотропы углерода с  $sp^2$ -гибридизацией валентных орбиталей его атомов – одно- и многостенные углеродные нанотрубки (single walled carbon nanotubes, SWCNT и multi walled carbon nanotubes, MWCNT) и графен (монослой графита, MG) – демонстрируют уникальные физико-химические свойства, связанные со своеобразным строением  $\pi$ -электронной подсистемы этих наноструктур вблизи уровня Ферми [1,2,3]. Они и их производные (композиты) обладают очень большой механической прочностью и упругостью в сравнении с известными материалами, а также обнаруживают транспортные электронные свойства, превосходящие соответствующие свойства кремния в терминах плотности тока и подвижности носителей заряда. Вследствие этого интерес к исследованию подобных углеродных наносистем за последнее десятилетие многократно вырос.

Модификация исходных углеродных нанотрубок и графена посредством химической или физической адсорбции на них другого вещества, интеркаляции атомов или молекул под слой графена MG на различных подложках или во внутренние каналы SWCNT может в значительной степени расширить круг физико-химических свойств композитов на основе этих углеродных наноструктур [2,4,5,6]. Подобная функционализация рассматриваемых наноструктур представляется особо привлекательной в случае использования  $3d$ -переходных металлов и их соединений. Многообразие и уникальность свойств соединений  $3d$ -атомов связываются с различной ролью в разных соединениях корреляционных эффектов для сильно локализованных  $3d$ -электронов и ковалентного связывания (гибридизации) между  $3d$ -атомом и соседними атомами. Участие  $3d$ -электронов в химическом связывании с  $\pi$ -электронной подсистемой нанотрубки и графена в значительной степени определяет разнообразие электронных и магнитных свойств нанокompозитов, получаемых в результате функционализации углеродных наноструктур атомами переходных металлов и их соединений. В связи с этим тема диссертационной работы является несомненно актуальной.

**Цель диссертационной работы.** Исследование методами рентгеновской спектроскопии атомного и электронного строения, особенностей химического взаимодействия и эволюции электронных свойств при термическом отжиге для углеродных нанокompозитов  $CuX@SWCNT$  ( $X = I, Br, Cl$ ) и наноструктур  $CuI/MG/Ni(111)/W(110)$ ,  $FeCl_3/MG/Ir(111)$  и  $AlBr_3/MG/Ir(111)$ .

Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- Характеризация методами рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии электронного и атомного строения для нанокompозитов  $CuX@SWCNT$  ( $X = I, Br, Cl$ ), в том числе и в процессе термического отжига в вакууме.
- Получение детальных сведений о закономерностях электронной структуры валентной зоны и зоны проводимости для  $CuI$  и  $CuCl$  на основе комбинирован-

ных рентгеноспектральных данных.

- Измерение и анализ рентгеновских спектров поглощения, фото- и Оже-электронной эмиссии, картин дифракции медленных электронов (ДМЭ) для тонких слоев йодида меди CuI на поверхности системы MG/Ni(111)/W(110) в процессе термического отжига в вакууме с целью получения информации об электронном и атомном строении данной системы и о возможности интеркалирования йодида меди (или отдельных атомов) под графен.

- Получение данных об электронном и атомном строении для наноструктуры FeCl<sub>3</sub>/MG/Ir(111) на разных стадиях термического отжига в вакууме на основе анализа рентгеновских спектров поглощения и фотоэмиссии (в т. ч. с угловым разрешением), картин ДМЭ. Выяснение возможности интеркалирования молекул FeCl<sub>3</sub> (и/или ее акцепторных производных) под графен и *p*-допирования графена.

- Изучение эволюции структуры и электронных свойств наносистемы AlBr<sub>3</sub>/MG/Ir(111) в процессе термического отжига методами рентгеновской спектроскопии, фотоэлектронной эмиссии (в т. ч. с угловым разрешением), дифракции и микроскопии медленных электронов. Описание особенностей процесса интеркалирования молекулы AlBr<sub>3</sub> (и/или ее осколков) под графен в процессе отжига системы и характеристика уровня ожидаемого *p*-допирования графена.

**Научная новизна.** Большинство рентгеновских спектров поглощения, основной и валентной фотоэлектронной эмиссии, Оже-электронной эмиссии, в т. ч. с резонансным возбуждением, для исследованных веществ получены впервые.

1. Продемонстрирована возможность и эффективность комбинированного использования методов рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии для характеристики электронного и атомного строения наноконструкций CuX@SWCNT и CuX (X = I, Br, Cl) с анализом спектров в рамках оригинального CuX<sub>4</sub>-квазимолекулярного подхода. Установлено, что инкапсуляция CuX внутрь SWCNT сопровождается изменениями электронной структуры вследствие химического Cu–C взаимодействия между наполнителем и SWCNT, в результате которого формируется новое низкоэнергетическое свободное состояние, имеющее гибридный C2p<sub>z</sub> – Cu3d характер. Экспериментально показано, что сила Cu–C связывания возрастает в ряду наполнителей CuI – CuBr – CuCl по мере роста электроотрицательности атомов галогена. Изменения в атомном строении CuX, помещенных внутри SWCNT, проявляются в аксиальном искажении координационных CuX<sub>4</sub>-тетраэдров вследствие их двумерного пространственного ограничения в нанотрубках.

2. Различия в энергетических положениях отдельных подзон в валентной зоне и зоне проводимости CuX (X = Cl, I) и их интенсивностях в спектрах связываются с различной степенью гибридизации валентных Cu3d<sub>4s</sub>- и X(n+1)s, np-состояний и разными размерами структурных единиц (квазимолекул) CuX<sub>4</sub> исследованных кристаллов. На основе анализа спектров резонансной CuL<sub>3</sub>M<sub>4,5</sub>M<sub>4,5</sub>-Оже электронной эмиссии CuCl и CuI установлено

существование у дна зоны проводимости этих кристаллов локализованного свободного состояния, которое описывается в рамках квазимолекулярного подхода  $Cu4sa_1$ -состояниями, гибридизированными с  $Cl4sa_1$ - и  $I6sa_1$ -состояниями, соответственно.

3. Установлено, что при отжиге системы  $CuI/MG/Ni(111)/W(110)$  при температуре  $\sim 180$  °С происходит разложение  $CuI$  и интеркаляция атомов меди и йода под графен. Прогрев при  $200$  °С приводит к практически полной интеркаляции атомов меди и йода, а также  $p$ -допированию графена атомами йода с понижением уровня Ферми примерно на  $0.4$  эВ.

4. Эффективное  $p$ -допирование графена на  $Ir(111)$  может быть достигнуто осаждением из пара  $\sim 2ML$  трихлорида железа  $FeCl_3$  с последующим прогревом данной системы в вакууме. Этот процесс приводит к термическому разложению  $FeCl_3$  на  $FeCl_2$  и атомарный хлор  $Cl$ , который интеркалируется под графен. Эпитаксиальный слой  $FeCl_2$  на поверхности  $MG$  может быть десорбирован при температурах  $\sim 300$  °С, тогда как интеркалированный хлор уходит только при температурах  $\sim 600$  °С. Величина понижения уровня Ферми графена вследствие  $p$ -допирования интеркалированными атомами хлора составляет около  $0.6$  эВ.

5. Показано, что осаждение из пара  $AlBr_3$  при температуре  $MG/Ir(111)$  подложки  $\sim 75$  °С, приводит к интеркаляции  $AlBr_3$  и его производных под графен. При достаточно больших экспозициях возможно получение полностью интеркалированного графенового слоя. Оценка понижения уровня Ферми графена вследствие  $p$ -допирования атомами брома дает  $\sim 0.35$  эВ.

**Практическая значимость.** Получение  $p$ -допированного графена на поверхности кристаллов переходных металлов путем интеркаляции под него акцепторных продуктов разложения  $CuI$ ,  $FeCl_3$  и  $AlBr_3$  является важным достижением на пути к практической реализации электронных устройств на основе графена с контролируемыми свойствами в условиях обычной окружающей среды. Прикладное значение развитых методов получения  $p$ -допированного графена путем интеркаляции под него атомов галогенов из галогенидов металлов заключается в отсутствии необходимости непосредственно использовать в процессе допирования токсичные газообразные галогены. Наноконпозиты, полученные, путем инкапсуляции различных галогенидов меди во внутренние каналы трубок, могут быть в принципе использованы в качестве составных частей таких наноразмерных устройств как выпрямляющие диоды и транзисторы, электронные свойства которых должны быть стабильны в обычных условиях.

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

1. Совокупность экспериментальных спектров рентгеновского поглощения, основной и валентной фотоэмиссии, нормальной и резонансной Оже-электронной эмиссии, которые получены для углеродных наноконпозитов  $CuX@SWCNT$  ( $X = I, Br, Cl$ ) и исходных галогенидов меди, а также для наноструктурированных систем  $CuI/MG/Ni(111)$ ,  $FeCl_3/MG/Ir(111)$  и  $AlBr_3/MG/Ir(111)$  – исходных и в процессе их термического отжига.

2. Результаты  $\text{CuX}_4$ -квазимолекулярного анализа экспериментальных спектров нанокompозитов  $\text{CuX@SWCNT}$ : (i) ковалентное  $\text{Cu-C}$  взаимодействие между наполнителем и углеродной нанотрубкой, в результате которого в нанокompозитах формируется низкоэнергетическое свободное состояние, имеющее гибридный  $\text{C}2p_z - \text{Cu}3d$  характер; (ii) возрастание силы  $\text{Cu-C}$  связывания в ряду  $\text{CuI} - \text{CuBr} - \text{CuCl}$  по мере роста электроотрицательности атомов галоида; (iii) аксиальное искажение координационных  $\text{CuX}_4$ -тетраэдров в нанокompозитах вследствие их двумерного пространственного ограничения в нанотрубках.

3. Квазимолекулярные закономерности энергетической электронной структуры  $\text{CuX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ): (i) подобие вследствие определяющей роли координационного  $\text{CuX}_4$ -тетраэдра (квазимолекулы) в формировании энергетического спектра занятых и свободных электронных состояний; (ii) бóльшая степень гибридизации валентных состояний в  $\text{CuI}$  в сравнении с  $\text{CuCl}$  валентных  $\text{Cu}3d$ - и  $\text{X}np$ -состояний; (iii) наличие у дна зоны проводимости  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuI}$  локализованного свободного состояния, которое описывается в рамках квазимолекулярного подхода  $\text{Cu}4s_{a_1}$ -состояниями, гибрированными с  $\text{Cl}4s_{a_1}$ - и  $\text{I}6s_{a_1}$ -состояниями, соответственно.

4. Закономерности эволюции наноструктуры  $\text{CuI/MG/Ni(111)/W(110)}$  в процессе термического отжига: (i) формирование упорядоченного слоя йодида меди со структурой  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  на поверхности графена при температурах до  $160^\circ\text{C}$ ; (ii) частичное разложение  $\text{CuI}$  при  $T \geq 180^\circ\text{C}$  и интеркаляция атомов меди и йода под графен; (iii) прогрев при  $200^\circ\text{C}$  приводит к практически полной интеркаляции графена. Дырочное допирование графена интеркалированными атомами йода с соответствующим понижением уровня Ферми на примерно  $0.4$  эВ.

5. Интеркалирование хлора под графен на  $\text{Ir(111)}$  может быть достигнуто осаждением из пара трихлорида железа с последующим прогревом данной системы в вакууме. Данный процесс при температурах  $\sim 160^\circ\text{C}$  приводит к термическому разложению  $\text{FeCl}_3$  на  $\text{FeCl}_2$  и атомарный хлор  $\text{Cl}$ , который интеркалируется под графен. Образующаяся при этом упорядоченная пленка  $\text{FeCl}_2$  на поверхности графена может быть десорбирована при повышенных температурах  $\sim 300^\circ\text{C}$ , в то время как интеркалированный хлор начинает уходить из системы только при температурах  $\sim 600^\circ\text{C}$ . Величина понижения уровня Ферми графена вследствие  $p$ -допирования интеркалированными атомами хлора составляет порядка  $0.6$  эВ.

6. Осаждение из пара  $\text{AlBr}_3$  при температуре  $\text{MG/Ir(111)}$  подложки  $\sim 75^\circ\text{C}$ , приводит к интеркаляции  $\text{AlBr}_3$  и его производных под графен. При достаточно больших экспозициях возможно получение полностью интеркалированного графенового слоя. Величина понижения уровня Ферми графена вследствие  $p$ -допирования интеркалированными атомами брома составляет  $\sim 0.35$  эВ.

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены на следующих российских и международных конференциях: 9th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC) (Санкт-Петербург, 2009);

VII Национальной конференции РСНЭ – НБИК (Москва, 2009), XIV Симпозиуме «Нанопизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2010); Международная студенческая конференция «Science and progress» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 2010); Workshop on the occasion for celebrating 10 years of Operation of the Russian German Laboratory at BESSY II (Berlin, BESSY II, 2011); XIIth International Conference on Electron Spectroscopy and Structure: ICES-12 (Saint-Malo, France, 2012); European workshop on epitaxial graphene (Aussois, France, 2013); 11th International Conference Advanced Carbon NanoStructures ACNS'2013 (Санкт-Петербург, 2013), а также на научных семинарах СПбГУ.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 6 статей [A1, A3, A4, A5, A8, A9] в рецензируемых научных журналах, 1 статья в сборнике трудов конференции [A6] и 6 тезисов докладов.

**Личный вклад автора.** Постановка задач исследования, анализ и обсуждение полученных результатов, формулировка основных выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялась совместно с научным руководителем докт. физ.-мат. наук, проф. Виноградовым А.С. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Экспериментальные данные в области мягкого рентгеновского излучения для нанокмозитов  $\text{CuX@SWCNT}$  и исходных галогенидов меди  $\text{CuX}$  получены совместно с научным руководителем и канд. физ.-мат. наук М.М. Бржезинской (докторант СПбГУ). Образцы нанокмозитов  $\text{CuX@SWCNT}$  для исследования были предоставлены А.А. Елисеевым (МГУ).

Измерения спектров поглощения и фотоэмиссии, картин ДМЭ, для наноструктурированных систем  $\text{CuI/MG/Ni(111)}$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{MG/Ir(111)}$  и  $\text{AlBr}_3/\text{MG/Ir(111)}$ , включая их прогрев в вакууме, проводились диссертантом совместно с аспирантами СПбГУ К.А. Симоновым и А.Ю. Ключиным и аспирантом Н.А. Виноградовым (Uppsala University, Sweden), а также студентами И.А. Ждановым и Е.М. Загребинной (СПбГУ).

Обработка спектров для образцов  $\text{CuX@SWCNT}$  и  $\text{CuX}$ , а также системы  $\text{CuI/MG/Ni(111)}$ , представленных в работе, выполнена автором лично. Совместно с А.С. Виноградовым и Е.Ю. Клейменовым автором проанализированы  $K(1s)$ -спектры поглощения меди в области жесткого рентгеновского излучения для  $\text{CuX@SWCNT}$  и  $\text{CuX}$ , измеренные А.С. Виноградовым, Е.Ю. Клейменовым (SLS), А.А. Елисеевым (МГУ) и Н.И. Вербицким (МГУ). Экспериментальные результаты для систем  $\text{FeCl}_3/\text{MG/Ir(111)}$  и  $\text{AlBr}_3/\text{MG/Ir(111)}$  обработаны вместе с Н.А. Виноградовым, К.А. Симоновым, А.Б. Преображенским и А.С. Виноградовым. Анализ и интерпретация экспериментальных результатов проводилась диссертантом совместно с А.С. Виноградовым, А.Б. Преображенским и Н.А. Виноградовым.

Автор участвовал в обсуждении и подготовке заявок для проведения экспериментов по теме диссертации на BESSY, в MAX-lab и SLS.

**Структура и объём диссертации** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, семи глав и заключения. Работа изложена на 164

страницах, включая 5 таблиц и 55 рисунков. Список цитированной литературы содержит 194 ссылки.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

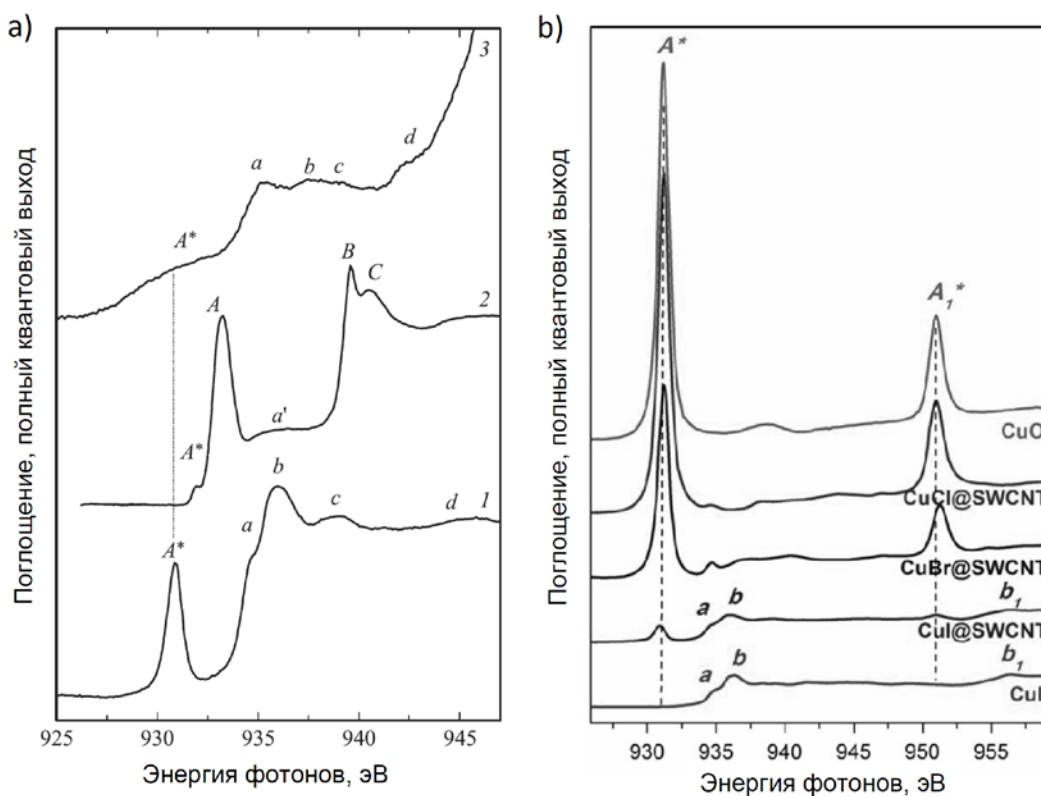
**В первой главе** приводится обзор литературы. В первой и второй частях главы в приближении сильной связи кратко рассмотрена электронная структура графена и одностенных углеродных нанотрубок. В третьей части главы упоминаются основные типы функционализации углеродных наноструктур – целенаправленной химической активации этих структур. Поскольку одним из эффектов интеркаляции галогенидов металлов в углеродные наноструктуры, рассматриваемых в главах 3–7 данной диссертации, является допирование графена или SWCNT атомами галогенов, образуемых в процессе разложения соответствующих галогенидов металлов, то подробно рассматривается *p*-допирование графена атомами йода, а также другими допирующими агентами.

**Во второй главе** рассматриваются основные экспериментальные методы рентгеновской спектроскопии с синхротронным излучением (СИ) – абсорбционная, фотоэлектронная и резонансная Оже-электронная спектроскопии, которые используются в работе для характеристики углеродных наноструктур. Наряду с традиционными методами анализа ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения рассмотрен квазимолекулярный подход [7], который лежит в основе интерпретации спектров поглощения композита CuX@SWCNT (глава 3) и исходных галогенидов меди CuX (глава 4). Квазимолекулярный подход заключается в том, что полосы в спектрах валентной фотоэмиссии и поглощения связываются с занятыми и свободными электронными состояниями полиатомной структурной группы (квазимолекулы) кристалла.

Помимо этого кратко рассматривается оборудование Российско-Германского канала вывода и монохроматизации СИ электронного накопителя BESSY II (г. Берлин, Германия) и канала вывода и монохроматизации СИ D1011 электронного накопителя MAX II (г. Лунд, Швеция). В конце главы обсуждается подготовка образцов, регистрация и обработка спектров.

**В третьей главе** приведены результаты исследования нанокомпозитов CuX@SWCNT методами рентгеновской абсорбционной и фотоэлектронной спектроскопии. Продемонстрирована возможность и эффективность комбинированного использования этих методов для характеристики электронного и атомного строения нанокомпозитов. Разделы 3.1–3.3 посвящены подробному рентгеноспектральному исследованию нанокомпозита CuI@SWCNT в рамках квазимолекулярного подхода.





**Рисунок 1.** (а) Рентгеновские спектры поглощения нанокompозита CuI@SWCNT, энергетически совмещенные в шкале спектра меди. 1 – Cu2p<sub>3/2</sub>-спектр, 2 – C1s-спектр, 3 – I3d<sub>5/2</sub>-спектр. (б) Cu2p-спектры поглощения для нанокompозитов CuX@SWCNT (X = I, Br, Cl) в сравнении со спектрами реперных образцов CuO и CuI.

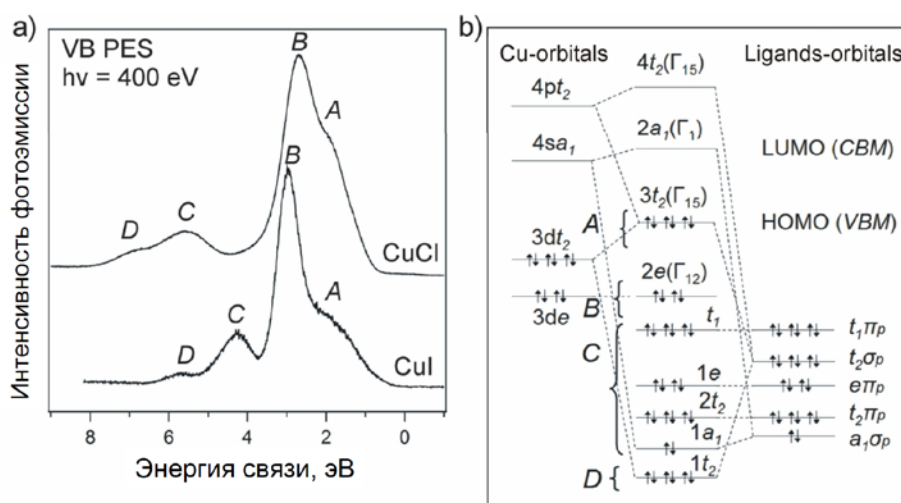
Результаты этой характеристики указывают на важную роль двумерного пространственного ограничения кристаллов CuI внутри трубок, которое проявляется в аксиальном деформировании структурных единиц, CuI<sub>4</sub>-тетраэдров, появлении в образце неполностью координированных CuI<sub>4</sub>-тетраэдров и, как следствие, в наличии атомов меди и галогена в химических состояниях, отличных от их состояния в исходных трехмерных фазах CuX. Это ограничение приводит к непосредственному контакту атомов углерода с атомами меди и галогена, обеспечивая таким образом возможность электронного переноса и химического связывания между атомами нанотрубки и наполнителя. Действительно, простое напыление CuI на поверхность трубок практически никак не отражается в спектрах, свидетельствуя об инертности трехмерной фазы CuI при контакте с графеновой поверхностью. Химическое взаимодействие между наполнителем и углеродной нанотрубкой проявляется в спектрах поглощения в виде нового свободного низкоэнергетического состояния A\* (рис. 1 (а)), имеющего гибридный C2p<sub>z</sub>-Cu3d характер. В рамках квазимолекулярного подхода для спектров поглощения [7] гибридный C2p<sub>z</sub>-Cu3d характер этого состояния следует из близкого энергетического положения полосы A\* в Cu2p- и C1s-спектрах поглощения, совмещенных в одной энергетической шкале. В свою очередь, деформация CuI<sub>4</sub>-тетраэдров приводит к расщеплению свободных электронных состояний в

результате снятия вырождения и, как следствие, замазыванию структуры спектров наполнителя CuI в композите.

На основе анализа спектров нанокompозита CuI@SWCNT, измеренных в процессе поэтапного прогрева, в разделе 3.3 показано, что ионы йода, образующиеся во внутренних каналах нанотрубок в результате разложения CuI при прогреве в вакууме, могут быть деинкапсулированы только при температурах  $\sim 560$  °C и выше. Этот вывод согласуется с результатами исследования прогрева системы CuI/MG/Ni(111) (глава 5) и литературными данными для нанотрубок, интеркалированных молекулярным йодом [8].

Анализ Cu2*p*- и Cl1*s*-спектров поглощения для CuX@SWCNT и CuX (X = I, Br, Cl) также указывает на наличие Cu–C химического взаимодействия между наполнителем и нанотрубкой. Экспериментально показано, что сила ковалентного Cu3*d* – C2*p*<sub>z</sub>π-связывания возрастает в ряду нанокompозитов CuI@SWCNT – CuBr@SWCNT – CuCl@SWCNT по мере роста электроотрицательности атомов галогена и ионности связи в CuX [9]: это следует из увеличения интенсивности полосы A\* на рис. 1 (b).

Результаты третьей главы опубликованы в работах [A1, A2, A3, A4].

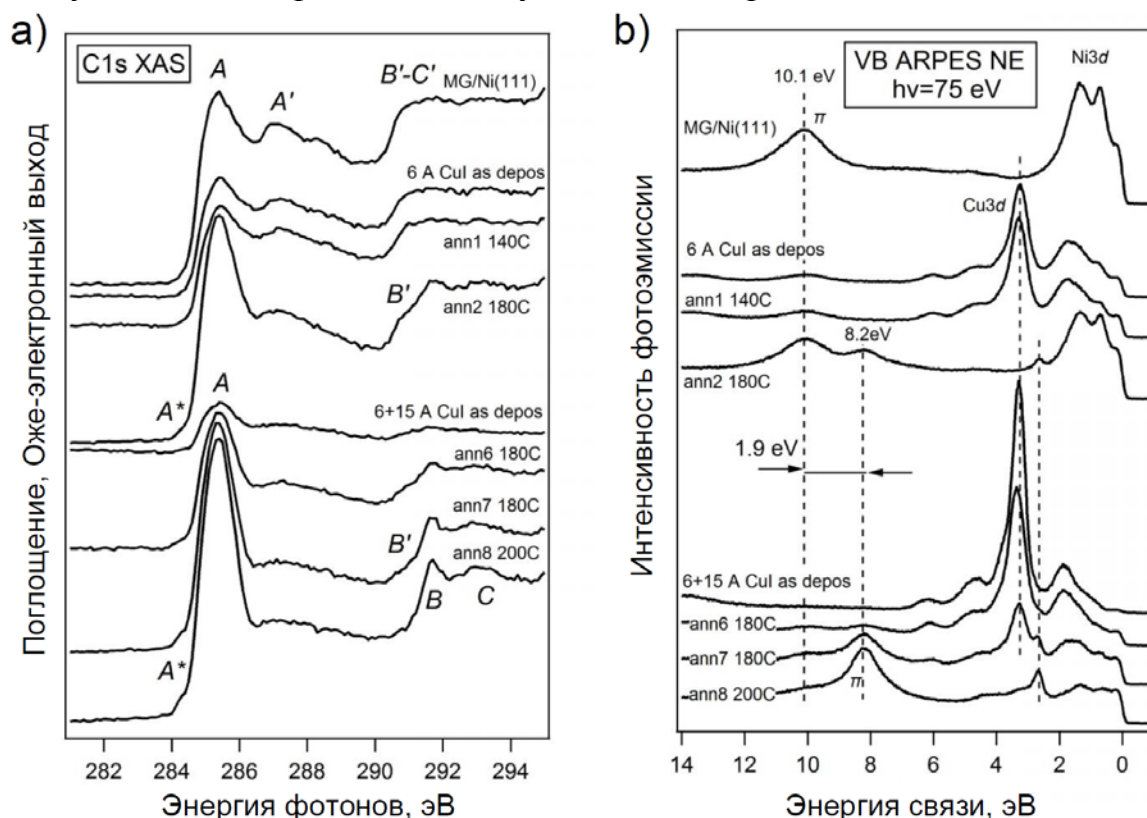


**Рисунок 2.** (а) Сравнение спектров валентной фотоэмиссии CuI и CuCl, измеренных при энергии возбуждающих квантов  $h\nu = 400$  эВ. (b) МО-схема электронной структуры галогенидов меди CuX в квазимолекулярном CuX<sub>4</sub> приближении.

Поскольку галогениды меди используются для приготовления углеродных наноструктур CuX@SWCNT (гл. 3) и MG/Cu+I/Ni(111) (гл. 5), то в **четвертой главе** подробно рассматривается электронная структура чистых галогенидов меди. На основе сравнительного анализа в рамках квазимолекулярного CuX<sub>4</sub> подхода выявлено принципиальное подобие энергетической структуры валентной зоны (раздел 4.1) (рис. 2 (a)) и зоны проводимости (раздел 4.2) для CuX (X = Cl, I), обусловленное одинаковым атомным строением исследованных соединений. Схема молекулярных орбиталей (МО) для квазимолекулы CuX<sub>4</sub>, а также интерпретация основных особенностей валентных фотоэлектронных спектров галогенидов меди показаны на рис. 2 (b). Различия в энергетических положениях отдельных подзон в валентной зоне и зоне проводимости CuX и их интенсивностях в спектрах связываются с разной степенью гибридизации валентных Cu3*d*,4*s*- и X(*n*+1)*s*,*np*-состояний, а также с разными размерами структурных единиц – квазимолекул CuCl<sub>4</sub> и CuI<sub>4</sub> – исследованных кристаллов.

В частности, показана бóльшая степень гибридизации валентных  $Cu3d$ - и  $Xnp$ -состояний в иодиде в сравнении с хлоридом в согласии с большей ионностью связи в  $CuCl$  [9]. На основе анализа спектров резонансной  $CuL_3M_{4,5}M_{4,5}$ -Оже электронной эмиссии  $CuCl$  и  $CuI$  (раздел 4.5) установлено существование у дна зоны проводимости этих кристаллов локализованного свободного состояния, которое описывается в рамках квазимолекулярного подхода  $Cu4sa_1$ -состояниями, гибридизированными с  $Cl4sa_1$ - и  $I6sa_1$ -состояниями, соответственно.

Результаты четвёртой главы опубликованы в работах [A5, A6].



**Рисунок 3.**  $C1s$ -спектры поглощения (a) и спектры фотоэлектронной эмиссии с угловым разрешением (ARPES) ( $h\nu=75$  эВ) в режиме нормальной эмиссии (b) для исходной системы  $MG/Ni(111)$  и для системы  $CuI(6\text{Å})/MG/Ni(111)$  с последующим поэтапным прогревом («ann1-2») системы до  $180^\circ\text{C}$ , допылением дополнительно  $15\text{ Å}$   $CuI$  и с последующим поэтапным прогревом («ann1-8») данной системы до  $200^\circ\text{C}$ .

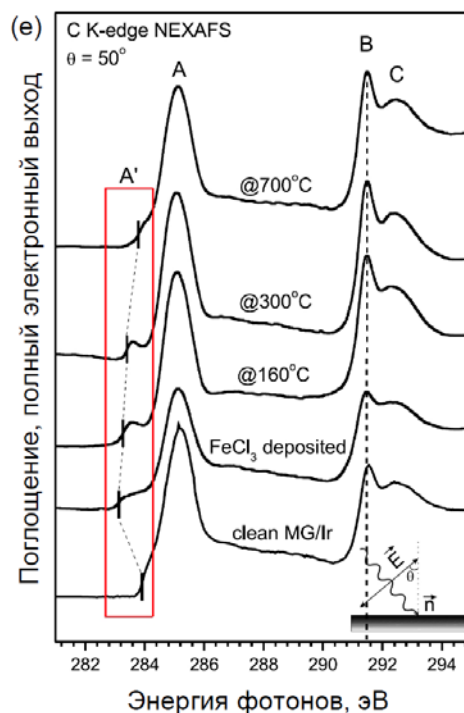
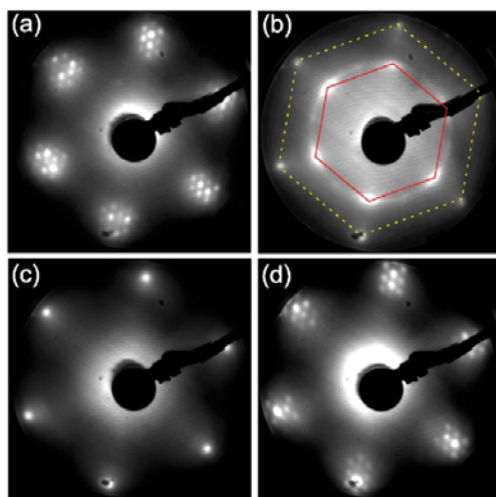
**В пятой главе** рассматривается эволюция электронной и атомной структуры системы  $CuI(6+15\text{ Å})/MG/Ni(111)$  в процессе прогрева в вакууме. Показано, что прогрев до температур  $\sim 160^\circ\text{C}$  приводит к формированию упорядоченного слоя  $CuI$  на поверхности графена со структурой  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  – это видно из картин дифракции медленных электронов (ДМЭ). При температурах  $\sim 180^\circ\text{C}$  происходит разложение  $CuI$  и интеркаляция продуктов развала под графен, что приводит к ослаблению сильной связи графенового слоя с подложкой  $Ni(111)$ . Последнее следует из появления в спектрах валентной фотоэмиссии низкоэнергетической компоненты валентных  $\pi$ -состояний графена (рис. 3 (b)), а также формирования графитоподобного [10]

профиля  $C1s$ -спектра поглощения (ann6–ann7 на рис. 3 (a)). После последнего прогрева ann8 при 200 °C происходит практически полная интеркаляция продуктов развала  $CuI$ , что отражается в наблюдении только одной низкоэнергетической компоненты  $\pi$ -состояний графена (рис. 3 (b)).

Продукты разложения  $CuI$  (металлическая медь и ионы йода) пространственно разделены под графеном. На это указывает близкое положение  $Cu3d$ -состояний в шкале энергии связи для полученной системы (2.65 эВ) и системы  $MG/Cu/Ni(111)$  (~ 2.6 эВ) [11]. Энергия связи  $\pi$ -состояний в нашей системе  $MG/Cu+I/Ni(111)$  (8.2 эВ) заметно меньше её значения в системе  $MG/Cu/Ni(111)$  (8.58 эВ) [12]. Так как графен в системах  $MG/Cu+I/Ni(111)$  и  $MG/Cu/Ni(111)$  слабо связан с подложкой, то наблюдаемое различие в энергии связи  $\pi$ -состояний связывается с понижением на 0.38 эВ уровня Ферми графена в системе  $MG/Cu+I/Ni(111)$  в сравнении с системой  $MG/Cu/Ni(111)$ , свидетельствуя таким образом о дырочном  $p$ -допировании графена атомами йода. Эта величина очень хорошо согласуется с результатами работы [13], где методами Рамановской спектроскопии была получена оценка в 0.43 эВ для понижения уровня Ферми интеркалированными атомами йода для системы  $MG/I/SiO_2$ . Дырочное допирование графена в системе  $MG/Cu+I/Ni(111)$  также непосредственно видно из наблюдения низкоэнергетической полосы  $A^*$  в  $C1s$ -спектре поглощения [14].

Результаты пятой главы частично опубликованы в работе [A7].

#### Дифракция медленных электронов:

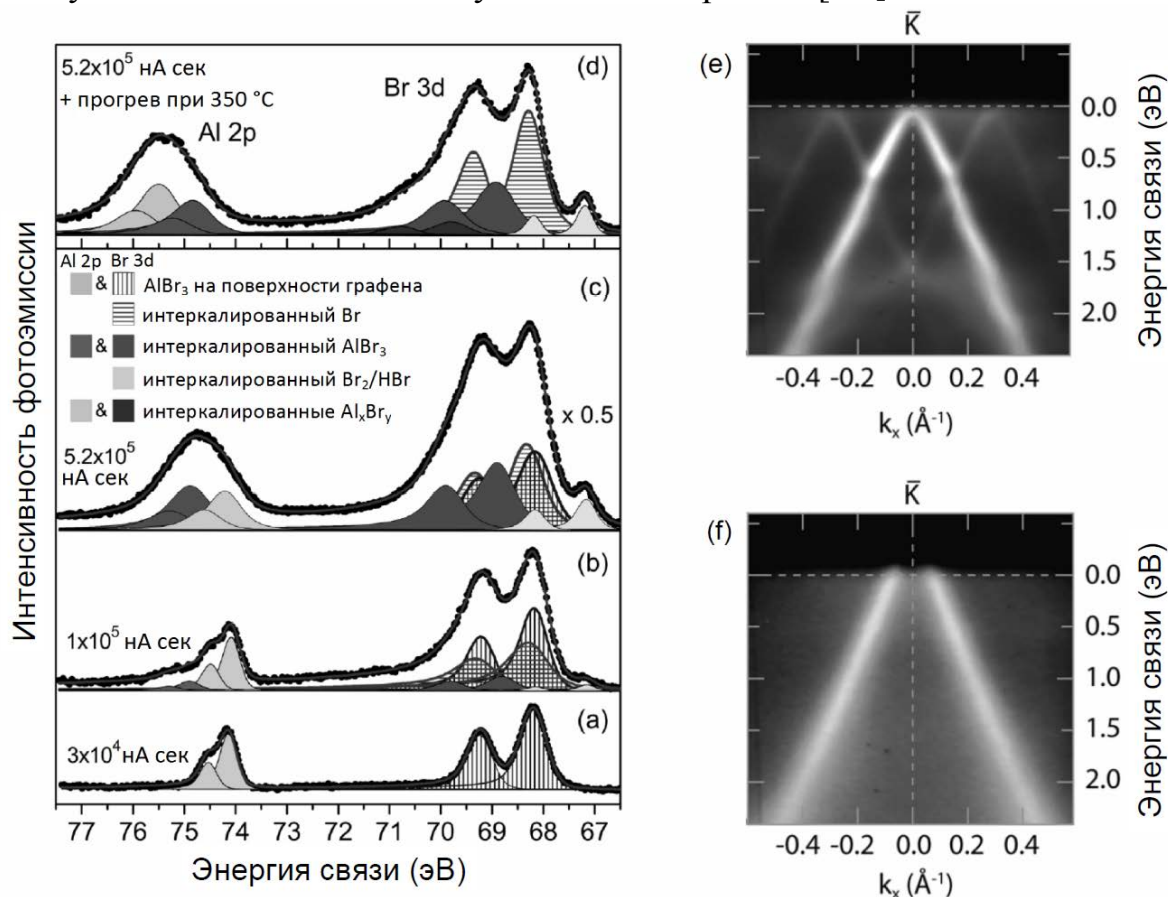


**Рисунок 4.** Картина ДМЭ для исходного  $MG/Ir(111)$  (a), с осажденным из пара при комнатной температуре слоем  $FeCl_3$  и прогретого при 160 °C (b), 300 °C (c) и 700 °C (d). Энергия электронного пучка была 68 эВ. (e)  $C1s$ -спектры поглощения для исходного графена  $MG/Ir(111)$  (внизу), после осаждения  $FeCl_3$  (второй спектр снизу) и последующих этапов прогрева (снизу вверх).



**В шестой главе,** представлены результаты по функционализации MG/Ir(111) трихлоридом железа  $\text{FeCl}_3$ . Прогрев при  $160^\circ\text{C}$  системы  $\sim 2 \text{ ML FeCl}_3/\text{MG/Ir}(111)$  приводит к разложению  $\text{FeCl}_3$  на поверхности графена с образованием упорядоченного слоя дихлорида железа  $\text{FeCl}_2$  и атомарного хлора, который интеркалируется под графен. Интеркаляция графена следует из исчезновения (рис. 4 (b)) структуры муара в картине ДМЭ, характерной для исходной системы MG/Ir(111) (рис. 4 (a)). Упорядоченному слою  $\text{FeCl}_2$  соответствуют рефлексy в картине ДМЭ, показанные гексагоном со сплошной линией (рис. 4 (b)). Пленка  $\text{FeCl}_2$  на поверхности графена может быть десорбирована при повышенных температурах  $\sim 300^\circ\text{C}$ , в то время как интеркалированный хлор начинает уходить из системы только при температурах  $\sim 600^\circ\text{C}$ : это непосредственно видно из восстановления структуры муара в картине ДМЭ (рис. 4 (d)). Величина понижения уровня Ферми графена вследствие  $p$ -допирования интеркалированными атомами хлора составляет примерно  $0.6 \text{ эВ}$ , что может быть оценено из спектров валентной фотоэмиссии и  $\text{C}1s$ -спектров поглощения (рис. 4 (e)).

Результаты шестой главы опубликованы в работе [A8].



**Рисунок 5.** Эволюция  $\text{Al}2p$ - и  $\text{Br}3d$ -фотоэлектронных спектров при осаждении  $\text{AlBr}_3$  на  $\text{MG/Ir}(111)$  (при температуре  $\sim 75^\circ\text{C}$ ) (a) – (c) и после последующего прогрева системы при  $350^\circ\text{C}$  (d) вместе с результатами разложения спектров. Энергия квантов составляет  $150 \text{ эВ}$ . Сечение экспериментальной зонной структуры графена через  $\bar{K}$ -точку зоны Бриллюэна в направлении, перпендикулярном направлению  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  для чистого (e) и  $p$ -допированного (f)  $\text{MG/Ir}(111)$ , полученное методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Энергия фотонов составляет  $60 \text{ эВ}$ .

Функционализация MG/Ir(111) бромидом алюминия  $\text{AlBr}_3$  рассматривается в седьмой главе. Осаждение из пара  $\text{AlBr}_3$  при температуре подложки MG/Ir(111)  $\sim 75^\circ \text{C}$ , приводит к интеркаляции  $\text{AlBr}_3$  и его производных под графен. При очень малых экспозициях в парах бромида наблюдается сигнал только от  $\text{AlBr}_3$  на поверхности графена (рис.5 (а), экспозиция  $3 \cdot 10^4 \text{ нА} \cdot \text{сек}$ ). Увеличение экспозиции приводит к началу процесса интеркаляции  $\text{AlBr}_3$ , Br и  $\text{Br}_2/\text{HBr}$ . Молекулярные  $\text{Br}_2$  и  $\text{HBr}$  могут образовываться, вероятно, в результате разложения части  $\text{AlBr}_3$  внутри испарителя. При достаточно больших экспозициях  $\sim 6 \cdot 10^5 \text{ нА} \cdot \text{с}$  с последующим прогревом системы при  $350^\circ \text{C}$  (для десорбции и интеркаляции остатков  $\text{AlBr}_3$  на поверхности графена) возможно получение полностью интеркалированного графенового слоя. На всех этапах интеркаляции основную долю интеркалированного вещества составляют атомы брома (рис. 5 (а)), являющиеся продуктами разложения бромида. Величина понижения уровня Ферми графена вследствие *p*-допирования интеркалированными атомами брома составляет  $\sim 0.35 \text{ эВ}$ , как видно из низкоэнергетического сдвига Дираковского конуса  $\pi$ -состояний графена на карте валентной фотоэмиссии с угловым разрешением (рис. 5 (е) и (f)). Оставшуюся часть интеркалированного вещества составляют молекулярный бром (и возможно  $\text{HBr}$ ),  $\text{AlBr}_3$  и продукты его разложения (например, радикалы  $\text{AlBr}_2^+$  и  $\text{AlBr}^{2+}$ ).

Результаты седьмой главы опубликованы в работе [A9].

**В заключении** приводятся основные выводы работы.

### **Основные результаты и выводы:**

1. Показана принципиальная возможность характеристики электронного строения новых и таких сложных систем как наноконпозиты  $\text{CuX@SWCNT}$  методами рентгеновской спектроскопии с использованием квазимолекулярного анализа полученных спектров. Установлено, что сила ковалентного  $\text{Cu}3d - \text{C}2p_\pi$ -связывания возрастает в соответствии с увеличением ионности связи  $\text{CuX}$  в ряду наноконпозитов  $\text{CuI@SWCNT} - \text{CuBr@SWCNT} - \text{CuCl@SWCNT}$ .

2. Спектры рентгеновского поглощения, фотоэмиссии и резонансной Оже-электронной эмиссии для объемных  $\text{CuCl}$  и  $\text{CuI}$  проанализированы в рамках квазимолекулярного  $\text{CuX}_4$ -подхода, в результате чего установлено, что изменения в электронной структуре сравниваемых галогенидов меди в значительной степени обусловлены изменением размеров структурной  $\text{CuX}_4$ -группы и особенностями химического  $\text{Cu-X}$ -связывания в ней.

3. При достаточно низких температурах прогрева слоев галогенидов металлов  $\text{CuI}$  и  $\text{FeCl}_3$  (за исключением  $\text{AlBr}_3$ ) на поверхности графена (MG/Ni(111) и MG/Ir(111), соответственно) сначала наблюдается их структурное упорядочение. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение галогенидов и интеркаляция продуктов развала под графен. Основную долю интеркалированного материала составляют атомарные продукты термического развала галогенидов металлов – атомы Cu и I для системы  $\text{CuI/MG/Ni(111)}$ , атомы Cl для системы  $\text{FeCl}_3/\text{MG/Ir(111)}$  и атомы Br

для системы  $\text{AlBr}_3/\text{MG}/\text{Ir}(111)$ . Для результирующих интеркаляционных систем  $\text{MG}/\text{Cu}+\text{I}/\text{Ni}(111)$ ,  $\text{MG}/\text{Cl}/\text{Ir}(111)$ ,  $\text{MG}/\text{Al}_x\text{Br}_y+\text{Br}/\text{Ir}(111)$ , получены оценки для величины понижения уровня Ферми графена вследствие дырочного допирования соответствующими атомами галогенов.

## Список публикаций по теме диссертации

- A1. Generalov A.V., Brzhezinskaya M.M., Püttner R., Vinogradov A.S., Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Kiselev N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Electronic structure of  $\text{CuI@SWCNT}$  nanocomposite studied by x-ray absorption spectroscopy // *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. – 2010. – Vol. 18. – P. 574–578.
- A2. Виноградов А.С., Бржезинская М.М., Преображенский А.Б., Виноградов Н.А., Генералов А.В., Ключин А.Ю. Характеризация атомной и электронной структуры наносистем и материалов методами ультрамягкой рентгеновской спектроскопии // *Труды XIV международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника»*. – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2010. – Т. 1. – С. 223–224.
- A3. Генералов А.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Püttner R., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Рентгеноабсорбционное исследование электронной структуры нанокompозита  $\text{CuI@SWCNT}$  // *ФТТ*. – 2011. – Т. 53. – С. 598–607.
- A4. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I., Brzhezinskaya M.M., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Freitag B., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Zubavichus Y.V., Kleimenov E., Nachtegaal M. Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in  $\text{CuX@SWCNT}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) nanostructures // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50. – P. 4021–4039.
- A5. Генералов А.В., Виноградов А.С.. Электронная структура галоидов меди  $\text{CuI}$  и  $\text{CuCl}$ : сравнительное исследование методами рентгеновской фотоэлектронной и абсорбционной спектроскопии // *ФТТ*. – 2013. – Т. 55. – С. 1052–1062.
- A6. Generalov A.V., Brzhezinskaya M.M., Vinogradov A.S. Resonant  $\text{Cu L}_3\text{M}_{4,5}\text{M}_{4,5}$  Auger electron spectra of  $\text{CuI}$  at the  $\text{Cu}2p_{3/2}$  absorption edge // *Proceedings of International Student's Conference "Science and Progress"*. – St. Petersburg: St. Petersburg State University, 2010. – P. 102–106.
- A7. Generalov A.V., Simonov K.A., Vinogradov N.A., Zhdanov I.A., Zagrebina E.M., Preobrajenski A.B., Vinogradov A.S. Iodine p-doping of graphene on  $\text{Ni}(111)$  by thermal  $\text{CuI}$  overlayer decomposition // *Book of Abstracts of International Conference "Advanced Carbon Nanostructures"*. – St. Petersburg: Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 2013. – P. 73.
- A8. Vinogradov N.A., Simonov K.A., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Vyalikh D.V., Laubschat C., Mårtensson N., Preobrajenski A.B. Controllable p-doping of graphene on  $\text{Ir}(111)$  by chlorination with  $\text{FeCl}_3$  // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2012. – Vol. 24. – P. 314202.
- A9. Vinogradov N.A., Simonov K.A., Zakharov A.A., Wells J.W., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Mårtensson N., Preobrajenski A.B. Hole doping of graphene supported on  $\text{Ir}(111)$  by  $\text{AlBr}_3$  // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 102. – P. 061601.

## Цитированная литература

1. Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. Carbon Nanotubes – the Route Toward Applications // *Science*. – 2002. – Vol. 297. – P. 787–792.
2. Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. A roadmap for graphene // *Nature*. – 2012. – Vol. 490. – P. 192–200.
3. Hamada N., Sawada S.-i., Oshiyama A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 68. – P. 1579–1581.
4. Burghardt M. Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes // *Surf. Sci. Rep.* – 2005. – Vol. 58. – P. 1–109.
5. Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 1319–1332.
6. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique // *Physica E*. – 2007. – Vol. 37. – P. 62–65.
7. Vinogradov A.S., Fedoseenko S.I., Krasnikov S.A., Preobrajenski A.B., Sivkov V.N., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L., Adamchuk V.K., Laubschat C., Kaindl G. Low-lying unoccupied electronic states in 3d transition-metal fluorides probed by NEXAFS at the F 1s threshold // *Phys. Rev. B*. – 2005. – Vol. 71. – P. 045127.
8. Kissell K.R., Hartman K.B., Van der Heide P.A.W., Wilson L.J. Preparation of I<sub>2</sub>@SWNTs: synthesis and spectroscopic characterization of I<sub>2</sub>-loaded SWNTs // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – Vol. 110. – P. 17425–17429.
9. Wake T., Saiki K., Koma A. Epitaxial growth and surface structure of cuprous halide thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A*. – 2000. – Vol. 18. – P. 536–542.
10. Dedkov Yu.S., Fonin M. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface // *New J. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 125004.
11. Dedkov Yu.S., Shikin A.M., Adamchuk V.K., Molodtsov S.L., Laubschat C., Bauer A., Kaindl G. Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111) // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 64. – P. 035405.
12. Усачёв Д.Ю. Электронная структура и морфология графена, синтезированного на монокристаллических поверхностях никеля и кобальта. – Автореф. дисс. канд. ф.-м. наук., НИИФ СПбГУ, Санкт-Петербург. – 2010.
13. Jung N., Kim N., Jockusch S., Turro N.J., Kim P., Brus L. Charge transfer chemical doping of few layer graphenes: charge distribution and band gap formation // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – P. 4133–4137.
14. Mele E.J., Ritsko J.J. Fermi-Level Lowering and the Core Exciton Spectrum of Intercalated Graphite // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 43. – P. 68–71.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 09-02-01278, 12-02-00999 и 12-02-31415) и НИР СПбГУ 11.38.638.2013.