

16,12,17

Рентгеноабсорбционное исследование электронной структуры нанокompозита CuI@SWCNT

© А.В. Генералов¹, М.М. Бржезинская^{1,2}, А.С. Виноградов¹, R. Püttner³,
М.В. Чернышева⁴, А.В. Лукашин⁴, А.А. Елисеев⁴

¹ Институт физики им. В.А. Фока Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия

² ALBA Synchrotron Light Source, Barcelona, Spain

³ Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Alexander.Vinogradov@pobox.spbu.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2010 г.)

Рентгеновские $Cu2p$ -, $I3d$ - и $C1s$ -спектры поглощения для нанокompозита CuI@SWCNT, приготовленного заполнением одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) расплавом CuI с использованием капиллярной техники, измерены с высоким энергетическим разрешением с помощью оборудования Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY. Для характеристики электронной структуры нанокompозита и возможных изменений атомного и электронного строения CuI и SWCNT в CuI@SWCNT полученные спектры проанализированы в рамках квазимолекулярного подхода на основе сравнения со спектрами исходных (CuI и SWCNT) и реперной (CuO) систем. Обнаружено, что инкапсуляция CuI внутрь SWCNT сопровождается изменениями электронной структуры CuI и SWCNT вследствие химического взаимодействия между наполнителем и углеродными нанотрубками, а также изменением атомного строения CuI.

Работа выполнена в рамках двухсторонней Программы „Российско-Германская лаборатория БЭССИ“ при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-02-01278) и ФЦП „Кадры“ (грант НК-620-2/45).

1. Введение

Исследование углеродных нанотрубок (carbon nanotubes — CNT), функционализированных различными атомами и соединениями, представляет большой интерес в связи с возможностью получения композитных материалов, обладающих новыми физико-химическими свойствами [1]. Эти композиты могут быть использованы для создания более совершенных устройств сенсорики, нано- и микроэлектроники, а также в качестве катализаторов в химии и биологии и т.п. В последнее время сообщается о появлении новых нанокompозитных материалов, которые получают размещением (инкапсуляцией) различных веществ во внутренних каналах CNT [2–7]. Особо привлекательной представляется инкапсуляция традиционных материалов в одностенные углеродные нанотрубки (single-walled carbon nanotubes, SWCNT), обладающие хорошо определенной атомной структурой и сверхмалым диаметром (≥ 0.4 nm) при достаточно большой длине (~ 1 – 10 μ m), поскольку в этом случае возможно формирование внутри каналов трубок одномерных нанокристаллов и квантовых нанопроволок с новыми свойствами, отличными от свойств исходных трехмерных фаз. Наряду с этим инкапсуляция кристаллических материалов внутрь трубки может в значительной степени влиять на π -электронную подсистему

углеродной трубки, которая определяет такие важные свойства трубки, как проводимость, ее тип и т.п. Наибольший интерес представляют SWCNT, заполненные атомами $3d$ -переходных металлов и их соединениями. Это связано с наличием у этих атомов сильно локализованных $3d$ -электронов в частично заполненной оболочке. Степень вовлечения последних в химическую связь (при взаимодействии с π -электронной подсистемой нанотрубки) в значительной степени определяет электронные и магнитные свойства нанокompозитов, получаемых в результате инкапсуляции углеродных нанотрубок.

До сих пор большинство исследований посвящено изучению изменений атомной структуры наполнителя при его инкапсуляции в трубку. В то же время очевидно, что именно электронные свойства функционализированных нанотрубок главным образом определяют область их практического применения. В связи с этим представляют большой интерес различные спектроскопические исследования особенностей электронного строения новых нанокompозитов, которые обусловлены пространственным ограничением наполнителя и его возможным взаимодействием с нанотрубкой. До настоящего времени эти исследования ограничиваются в основном измерением и анализом оптических спектров рамановского рассеяния для нанокompозитов, позволяющих получать информацию о геометрических

характеристиках углеродных нанотрубок (таких как их диаметр) и влияния наполнителя на некоторые физические свойства трубок (например, жесткость C—C-связи и тип проводимости, наличие дефектов [6]), тогда как методы рентгеновской спектроскопии применяются для характеристики электронного строения подобных нанокompозитов относительно редко [7].

Одним из современных экспериментальных методов получения информации о химическом связывании, локальной атомной и электронной структуре для различных полиатомных систем является рентгеновская абсорбционная спектроскопия, или NEXAFS- (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure) спектроскопия, которая использует связь ближней тонкой структуры (БТС) рентгеновских спектров поглощения с энергетическим распределением и симметрией свободных электронных состояний, локализованных в области поглощающего атома [8,9]. При использовании метода NEXAFS-спектроскопии для характеристики систем с атомами первого переходного периода особый интерес представляют $2p$ -спектры поглощения $3d$ -атомов. В этом случае БТС спектров определяется дипольно-разрешенными переходами внутренних $2p$ -электронов атома металла в свободные электронные состояния полиатомной системы, которые формируются с участием $3d$ - и $4s$ -состояний атома металла. Благодаря доминированию $2p \rightarrow 3d$ -электронных переходов (переходы в $4s$ -состояния в десятки раз менее интенсивные [10]) БТС $2p$ -спектров поглощения атомов металлов является в настоящее время наиболее совершенной и популярной методикой зондирования энергетического распределения свободных $3d$ -состояний в соединениях атомов первого переходного периода. Недавно NEXAFS-спектроскопия была успешно применена для характеристики электронного и атомного строения исходных и фторированных много- и одностенных углеродных нанотрубок [11–13].

Целью настоящей работы было изучение методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии особенностей электронной структуры в нанокompозите CuI@SWCNT, обусловленных двумерным пространственным ограничением кристаллического йодида меди в одностенных углеродных нанотрубках и возможным химическим взаимодействием между CuI и SWCNT.

2. Экспериментальная часть

Исследуемый нанокompозит CuI@SWCNT был получен на факультете новых материалов МГУ с помощью капиллярной технологии путем заполнения нанокристаллами широкозонного полупроводника CuI внутренних полостей SWCNT с внутренними диаметрами в диапазоне 1.0–1.4 nm [6]. Эта технология основана на тягивании в вакууме ($p \sim 1$ Pa) силами поверхностного натяжения расплава CuI внутрь приоткрытых SWCNT с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры [6,14]. Следует подчеркнуть хорошую воспроизводимость нанокompозитов, получаемых

с помощью данной технологии: композит CuI@SWCNT приготавливался несколько раз и каждый раз структура его рентгеновских спектров поглощения, измеренных в одних и тех же экспериментальных условиях, хорошо повторялась.

Измерения тонкой структуры $C1s$ -, $Cu2p$ - и $I3d$ -спектров поглощения для исследуемого нанокompозита CuI@SWCNT были проведены с использованием Российско-Германского канала вывода и монохроматизации синхротронного излучения (СИ) электронного накопителя BESSY II (Берлин) [15] и измерительной станции Mustang, обеспечивающей возможность измерения спектров поглощения и фотоэмиссии. В тех же экспериментальных условиях были получены и соответствующие спектры исходного йодида меди CuI, чистых SWCNT и реперного соединения — оксида меди CuO, которые используются в работе для сравнительного анализа спектров исследуемого нанокompозита CuI@SWCNT. Исходные вещества CuI@SWCNT, SWCNT и CuO представляли собой порошки, которые втирались в рифленую поверхность чистой подложки из нержавеющей стали. Подложка переносилась с воздуха в измерительную камеру без нарушения вакуума. Тонкие (20–25 nm) пленки CuI приготавливались *in situ* в препаративной камере при давлении $\sim 3 \cdot 10^{-7}$ mbar путем термического распыления порошка CuI из эффузионной ячейки Кнудсена на чистую поверхность стальной пластинки.

Спектры поглощения измерялись путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта [16,17] в режиме измерения тока утечки с образца при изменении энергии фотонов, падающих на образец. Измерения производились в сверхвысоком вакууме при давлении остаточных газов в измерительной камере не выше $5 \cdot 10^{-10}$ Torr. В процессе измерений заметных эффектов зарядки образцов, облучаемых интенсивным пучком монохроматизированного СИ ультрамягкого рентгеновского диапазона, не наблюдалось. Энергетическое разрешение ΔE монохроматора в области $C1s$ -, $I3d_{5/2}$ - и $Cu2p_{3/2}$ -краев поглощения (~ 280 , 619 и 930 eV) составляло соответственно ~ 50 , 170 и 400 meV. Спектры поглощения нормировались на падающий фотонный поток, который контролировался путем регистрации полного электронного выхода с чистой поверхности золотой сетки, установленной на выходе канала. Энергия фотонов в области $Cu2p$ -, $I3d$ - и $C1s$ -краев поглощения калибровалась с помощью фотоэмиссионных линий $Au4f_{7/2,5/2}$ от золотой фольги, закрепленной на держателе манипулятора вместе с исследуемым образцом. Эти линии регистрировались с помощью полусферического анализатора Phoibos 150 (Specs) с использованием калибруемого излучения, отраженного от дифракционной решетки монохроматора в первом и втором порядках дифракции. Точность данной процедуры оценивается величиной порядка 0.1 – 0.2 eV. Спектры фотоэмиссии для $C1s$ -, $I3d_{5/2}$ - и $Cu2p_{3/2}$ -уровней в CuI@SWCNT, необходимые для рассмотрения полученных спектров поглощения в единой энергетической шкале, были измерены с полным энергетическим разрешением 0.5 eV с помощью полусферического

анализатора Phoibos 150 (Specs) при энергии квантов 1030 eV. Остальные детали эксперимента подробно описаны ранее [11].

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены $Cu2p$ -спектры поглощения исследуемого образца $CuI@SWCNT$, напыленного слоя CuI и реперного соединения — порошка CuO . Измеренные $2p$ -спектры поглощения атома меди состоят из низкоэнергетического ($2p_{3/2}$ -) и высокоэнергетического ($2p_{1/2}$ -) компонентов, наличие которых обусловлено спин-орбитальным расщеплением начального основного $Cu2p$ -состояния ($\Delta E(2p_{1/2} - 2p_{3/2}) = 19.6 \text{ eV}$ [18]). Детали тонкой структуры спектров, соответствующие высокоэнергетическим переходам $Cu2p_{1/2}$ -электронов, обозначаются буквами со штрихом. Несмотря на то что структура обоих компонентов связана с абсорбционными переходами в одни и те же свободные элек-

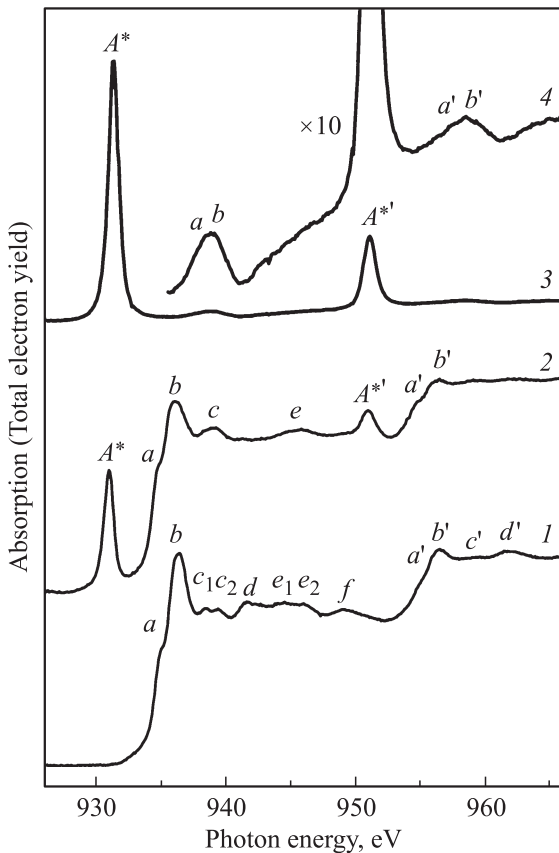


Рис. 1. Ближняя тонкая структура $2p_{1/2,3/2}$ -спектров поглощения атомов меди в иодиде меди CuI (1), нанокompозите $CuI@SWCNT$ (2) и оксиде меди CuO (3,4). Спектры исходного CuI и нанокompозита, а также увеличенный спектр оксида меди (4) нормированы на одинаковую интенсивность непрерывного поглощения выше $Cu2p_{1/2}$ -края (при энергии квантов 966 eV). Детали тонкой структуры спектров, относящиеся к переходам $2p_{1/2}$ - и $2p_{3/2}$ -электронов атомов меди, обозначены соответственно буквами со штрихами и без них.

тронные состояния, мы ограничимся в дальнейшем рассмотрением только низкоэнергетического $2p_{3/2}$ -спектра, имеющего более четкую и интенсивную структуру. В $2p_{1/2}$ -спектре тонкая структура разрешена существенно хуже, поскольку начальный $Cu2p_{1/2}$ -уровень имеет в сравнении с $2p_{3/2}$ -уровнем атома меди заметно большую собственную ширину вследствие дополнительного $L_{II}L_{III}M_{IV,V}(2p_{1/2}^{-1}2p_{3/2}^{-1}3d^{-1})$ -Оже-процесса распада для $Cu2p_{1/2}$ -вакансии. Для удобства последующего сравнения спектры нанокompозита и исходного CuI нормированы на одинаковую интенсивность непрерывного поглощения выше $Cu2p_{1/2}$ -края (при энергии квантов 966 eV).

$Cu2p_{3/2}$ -спектр поглощения исходного CuI , измеренный с высоким энергетическим разрешением, демонстрирует богатую тонкую структуру с полосами $a-f$, большинство из которых ($c-f$) имеет слабую интенсивность на фоне непрерывного $Cu2p_{3/2}$ -поглощения. С учетом атомного характера начального состояния и дипольных правил отбора для электронных переходов $Cu2p_{3/2}$ -спектр отражает энергетическое распределение парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости CuI , которые локализованы вблизи поглощающего атома меди и имеют главным образом $Cu4s$ -характер. Это легко понять, если учесть, что одновалентные атомы меди и иода в CuI в простом ионном приближении, т.е. в рамках представлений о формальной валентности, имеют валентные электронные конфигурации $3d^{10}4s^0$ катиона меди Cu^+ и $5s^25p^6$ аниона иода I^- соответственно. В таком приближении $3d$ -электронная оболочка атома меди уже полностью заполнена и $3d$ -электроны участвуют в формировании только валентной зоны кристаллического иодида меди. В свою очередь незанятые $Cu4s$ -состояния образуют свободные электронные состояния у дна зоны проводимости, что, по всей видимости, и отражается в $Cu2p_{3/2}$ -спектре в виде наиболее интенсивной низкоэнергетической полосы $a-b$, благодаря дипольно-разрешенным $2p_{3/2} \rightarrow 4s$ -переходам. В рамках такого ионного рассмотрения в зоне проводимости выше $Cu4s$ -состояний будут располагаться свободные электронные состояния, связанные с $Cu4p$ - и $I6s$, p -состояниями. В обсуждаемом спектре поглощения эти состояния зоны проводимости могут проявляться только при наличии в них вкладов от $4s$ -состояний катиона меди.

Данная качественная идентификация $Cu2p_{3/2}$ -спектра вполне согласуется с результатами расчетов зонной структуры для кристалла CuI [19]: они подтверждают доминирование у дна зоны проводимости свободных электронных состояний, имеющих главным образом $Cu4s$ -характер, и свидетельствуют о более сложном характере для выше лежащих состояний зоны проводимости. Это обусловлено смешиванием (гибридизацией) валентных электронных состояний атомов меди и иода вследствие значительной роли ковалентной составляющей в химическом связывании между атомами иода и меди.

Из рис. 1 видно, что сравниваемые $2p_{3/2}$ -спектры поглощения атома меди исследуемого композита

CuI@SWCNT и исходного CuI при сохранении подобия спектрального хода демонстрируют заметные различия в их тонкой структуре. Основными изменениями в структуре $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектра, наблюдаемыми при переходе от CuI к композиту, являются 1) появление низкоэнергетической узкой полосы A^* , расположенной при энергии квантов 930.9 eV и имеющей полную ширину на полувысоте (FWHM) ~ 1.1 eV; 2) уменьшение интенсивности полосы $a-b$ относительно уровня непрерывного $\text{Cu}2p_{3/2}$ -поглощения с одновременным ее уширением и низкоэнергетическим сдвигом ~ 0.25 eV; 3) заплывание (слияние) полос c_1 и c_2 , e_1 и e_2 , а также исчезновение деталей структуры d , f .

Наблюдаемые различия спектров естественно связывать с возможными изменениями электронной и атомной структуры CuI при инкапсуляции его в трубку вследствие двумерного пространственного ограничения кристаллического иодида меди в SWCNT и/или химического взаимодействия между трубкой и наполнителем в композите. Появление в $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектре абсорбционного пика A^* однозначно указывает на формирование в нанокompозите новой полосы свободных электронных состояний, располагающихся ниже дна зоны проводимости CuI. Вполне очевидно, что эти состояния, ответственные за полосу A^* , не могут быть связаны с $\text{Cu}4s$ -состояниями, поскольку последние характеризуют полосу $a-b$, которая располагается в $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектре энергетически существенно выше полосы A^* : $\Delta E(a - A^*) = 3.9$ eV. Принимая во внимание этот факт и дипольный характер абсорбционных переходов, формирующих структуру $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектра, логично связывать полосу A^* с переходами в свободные состояния, которые имеют $\text{Cu}3d$ -характер. В пользу такой идентификации свидетельствует и малая FWHM (~ 1.1 eV) полосы A^* : $3d$ -состояния сильнее локализованы на атоме меди в сравнении с $4s$ -состояниями и вследствие этого обеспечивают значительно меньшую собственную ширину конечного состояния для абсорбционного перехода.

Вполне очевидно, что эти состояния появляются в CuI@SWCNT в результате изменения химического (валентного) состояния атома меди при инкапсуляции CuI в углеродные нанотрубки. Соответствующее уменьшение $3d$ -электронной плотности на атоме меди может быть описано с помощью изменения валентной электронной конфигурации катиона меди: $3d^{10}4s^0$ в CuI и $3d^{10-x}$ в CuI@SWCNT, где величина x описывает уменьшение числа заполнения $3d$ -оболочки в атоме меди.

Предположение о связи полосы A^* со свободными $\text{Cu}3d$ -состояниями подтверждается прямым сравнением $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектров композита и оксида меди CuO (рис. 1). Общий вид полученного спектра оксида меди хорошо согласуется с формой спектра, полученного ранее в работе [20]. Хорошо видно, что спектр поглощения двухвалентного атома меди с валентной электронной конфигурацией $3d^9$ -катиона Cu^{2+} в оксиде также содержит аналогичную низкоэнергетическую полосу поглощения A^* , расположенную при энергии квантов

931.25 eV (931.3 eV в работе [20]) и имеющую FWHM около 1.0 eV. Происхождение этой полосы в CuO однозначно связывается с переходами $\text{Cu}2p_{3/2}$ -электронов в сильно локализованные свободные $3d$ -состояния катиона Cu^{2+} двухвалентного атома меди, имеющего одну $3d$ -вакнанию в валентной электронной конфигурации ($3d^9$) [20]. При этом полоса A^* в спектре оксида имеет настолько большую интенсивность, что остальные детали тонкой структуры $\text{Cu}2p_{3/2}$ -спектра поглощения на ее фоне малозаметны. На рис. 1 (кривая 4) показана увеличенная часть этого спектра, свидетельствующая о том, что $\text{Cu}2p \rightarrow 3d$ (A^*)-переходы намного интенсивнее, чем $\text{Cu}2p \rightarrow 4s$ ($a-b$)-переходы. Данное наблюдение является отражением хорошо известного квантово-механического результата, что интенсивность абсорбционных переходов с увеличением орбитального момента количества движения ($l \rightarrow l + 1$), как правило, но и более превышает интенсивность переходов с уменьшением орбитального момента ($l \rightarrow l - 1$) [10].

Здесь следует отметить, что при приготовлении CuI@SWCNT используется расплав CuI, который может окисляться в процессе заполнения нанотрубок в использованном невысоком вакууме [6]. Поэтому для подтверждения отсутствия окисления расплава иодида меди и образования в нем оксида меди CuO с двухзарядными катионами меди Cu^{2+} был дополнительно измерен $\text{Cu}2p$ -спектр поглощения для порошка застывшего расплава. Оказалось, что спектры поглощения для напыленного слоя и расплава CuI практически идентичны, за исключением того, что в случае расплава спектр более шумный, что связано, по-видимому, с небольшой зарядкой образца вследствие худшей проводимости объемного (порошкообразного) образца расплава по сравнению с очень тонким напыленным слоем. Подчеркнем, что аналогичное ухудшение качества спектров наблюдалось и в случае регистрации спектров от исходного порошкообразного CuI. Таким образом, появление полосы A^* в спектре CuI@SWCNT не связано с наличием в нанокompозите примеси оксида меди, образование которого можно было бы предполагать в процессе плавления CuI и последующего заполнения нанотрубок в невысоком вакууме. С учетом точности калибровки энергии фотонов (0.1–0.2 eV) в пользу этого утверждения также свидетельствует небольшое, но заметное различие (~ 0.35 eV) в положении пика A^* для композита CuI@SWCNT (930.9 eV) и оксида CuO (931.25 eV).

Одной из возможных причин наблюдаемого уменьшения заселенности $3d$ -оболочки части атомов меди может быть химическое связывание между CuI и SWCNT, которое может осуществляться, в частности, при наличии прямого контакта атомов меди наполнителя с углеродными атомами трубки в результате гибридизации их валентных состояний. Не исключено, что определенную роль в этом процессе связывания, который сопровождается переносом электронной плотности между трубкой и наполнителем, играют также анионы иода. Заметно, что

существование подобного взаимодействия между атомами переходных металлов и графита и принципиальная возможность его наблюдения в спектрах рентгеновского поглощения были недавно продемонстрированы на примере химического связывания между графеном и атомами поверхности монокристаллов переходных металлов [21].

Гибридизация валентных $Cu3d$ - и $C2p\pi$ -состояний атомов меди и углерода в $CuI@SWCNT$ будет сопровождаться частичным уходом (делокализацией) $3d$ -электронов, которая может быть охарактеризована с помощью уменьшения значения x их числа в валентной электронной конфигурации $3d^{10-x}$ атома меди. В этом случае интенсивность полосы A^* можно связать с числом $3d$ -вакансий в валентной электронной конфигурации атома меди в соединении и, следовательно, использовать для оценки уменьшения x величины $3d$ -заряда на атоме меди при инкапсуляции CuI в углеродные нанотрубки. Сравнение относительных интенсивностей пиков A^* в спектрах композита и в CuO , нормированных единообразно на интенсивность непрерывного $2p$ -поглощения атома меди выше $Cu2p_{3/2,1/2}$ -краев ($h\nu = 966$ eV), дает для уменьшения $3d$ -заряда в композите оценочную величину $x = 0.06e$.

Уменьшение $3d$ -заряда на атоме меди в композите должно приводить также к высокоэнергетическому сдвигу основной абсорбционной полосы $a-b$ в его $Cu2p_{3/2}$ -спектре по сравнению со спектром объемного CuI . Действительно, уменьшение числа $3d$ -электронов на атоме меди в $CuI@SWCNT$ будет сопровождаться снижением экранировки этими электронами начального и конечного состояний для абсорбционного $Cu2p_{3/2} \rightarrow 4s$ -перехода и увеличением энергии последнего. Однако в экспериментальном спектре нанокompозита, напротив, наблюдается низкоэнергетический сдвиг полосы $a-b$. По всей видимости, это означает, что изменения, наблюдаемые в тонкой структуре $Cu2p_{3/2}$ -спектра при переходе от CuI к $CuI@SWCNT$, нельзя объяснить только изменением электронной конфигурации атома меди вследствие химического связывания между атомами наполнителя и нанотрубки.

Дополнительной причиной изменений, наблюдаемых в спектре поглощения $CuI@SWCNT$, очевидно, может быть изменение атомной структуры CuI при его инкапсуляции в нанотрубки. Несмотря на то что это понятно с позиций упомянутого выше зонного подхода [19], обсуждение наблюдаемых изменений в БТС спектра поглощения меди наиболее продуктивным оказывается в рамках квазимолекулярного подхода [22,23]. В основе последнего лежат представления о том, что большинство кристаллов может рассматриваться как трехмерный массив взаимно сцепленных полиатомных групп (структурных единиц кристалла), внутри которых действуют более сильные химические связи, чем между отдельными группами [24]. В рамках этого подхода основные полосы БТС в спектре поглощения связываются с переходами основных электронов в свободные электронные состояния такой полиатомной группы (квазимолекулы) в кристалле, которые могут быть

описаны с помощью набора свободных молекулярных орбиталей данной квазимолекулы. Более слабое влияние дальнего (кристаллического) порядка на вид спектра связывается при таком рассмотрении с особенностями сцепления квазимолекулярных структурных единиц. В рамках такого подхода возникающие рентгеновские возбуждения по своей природе и свойствам близки к резонансам формы — квазистационарным состояниям, которые образуются в зоне проводимости в результате многократного (резонансного) рассеяния низкоэнергетических электронов в поле этой квазимолекулы [22,23]. Вследствие своей интерференционной природы эти состояния возникают в поле квазимолекулы с межатомным расстоянием R при определенных значениях волнового вектора k электронной волны ($kR = \text{const}$). Поскольку энергия резонанса относительно дна зоны проводимости определяется величиной k^2 , изменение межатомного расстояния в квазимолекуле будет сопровождаться соответствующими сдвигами энергетического положения резонанса. Кристалл CuI со структурой цинковой обманки (при нормальных условиях) представляет собой трехмерный массив тетраэдрических структурных групп CuI_4 с межатомным расстоянием $R(Cu-I) = 2.62$ Å, при этом все вершины тетраэдров сцеплены друг с другом [25]. Из указанного выше следует, что основные изменения в спектре меди при инкапсуляции CuI в нанотрубки должны определяться изменениями структурных единиц кристалла иодида меди (тетраэдрических квазимолекул CuI_4) и способа их сцепления в нанокompозите.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии [26], в инкапсулированном иодида меди сохраняется тетраэдрическое окружение атома меди атомами иода, а CuI в нанотрубке представляет собой одномерный (1D) кристалл, обладающий искаженной гексагональной решеткой с направлением $[001]$, параллельным длинной оси нанотрубки, и с расстоянием между слоями, равными $3.6-3.8$ Å (3.49 Å в объемном CuI). Вследствие одномерного сцепления структурных единиц в нанокompозите естественно предполагать растяжение тетраэдров CuI_4 вдоль оси трубки и, как следствие, увеличение среднего межатомного ($Cu-I$)-расстояния. В результате приходим к выводу о смещении низкоэнергетического резонанса $a-b$ в сторону меньших энергий относительно дна зоны проводимости, поскольку увеличение межатомного расстояния R будет сопровождаться уменьшением волнового вектора k для данного резонанса. Для обеспечения в целом низкоэнергетического смещения полосы $a-b$ в спектре нанокompозита очевидно, что величина ее сдвига за счет увеличения средних размеров тетраэдра CuI_4 должна быть больше высокоэнергетического смещения полосы в результате уменьшения $3d$ -электронной плотности на атоме меди при инкапсуляции CuI в нанотрубки.

Наблюдаемое подобие вида $Cu2p_{3/2}$ -спектров CuI и $CuI@SWCNT$ обусловлено, по всей видимости, сохранением в нанокompозите для большинства атомов меди тетраэдрического окружения атомами иода, а также слабостью взаимодействия наполнителя и трубки.

В этом случае уширение полосы $a-b$ и заметное уменьшение ее пиковой интенсивности относительно уровня непрерывного $Cu2p_{3/2}$ -поглощения в спектре CuI@SWCNT следует связывать с искажением в нанокompозите структурных групп CuI_4 . Действительно, искажение иодных тетраэдров будет сопровождаться расщеплением вырожденных свободных состояний CuI, которые не являются чистыми $Cu4s$ -состояниями, что и приводит обычно к уширению полос поглощения. Искажения тетраэдров CuI_4 ответственны, вероятно, и за уширение полос c_1 и c_2 , e_1 и e_2 и их слияние, тогда как исчезновение полос d и f логично связывать с изменением способа сцепления структурных групп в CuI@SWCNT по сравнению с исходным CuI, т.е. с различием дальнего структурного порядка в иодиде меди и нанокompозите. Подчеркнем, что вывод об искажении иодных тетраэдров в нанотрубке вполне согласуется с упомянутыми выше данными электронной микроскопии об увеличении расстояния между слоями тетраэдров до 3.6–3.8 Å в CuI@SWCNT [26] по сравнению с 3.49 Å в объемном CuI.

На рис. 2 представлены $3d_{3/2,5/2}$ -спектры поглощения атома иода для исходного CuI (кривая 1) и нанокompозита CuI@SWCNT (кривая 2), измеренные в одинаковых экспериментальных условиях. С учетом спин-орбитального расщепления начального $3d_{3/2,5/2}$ -уровня (11.5 eV [18]) компоненты спектров, связанные с переходами $3d_{5/2}$ - и $3d_{3/2}$ -электронов, обозначены соответственно просто буквами и буквами со штрихами. Оба спектра имеют подобную тонкую структуру, которая характеризуется мощным абсорбционным резонансом $e-e'$ в области энергий квантов 630–730 eV и малоинтенсивными узкими полосами поглощения $a-d$ в низкоэнергетической части спектра ($h\nu \sim 623-630$ eV). Эта часть спектра, дополнительно измеренная с лучшим энергетическим разрешением, показана на вставке к рис. 2 в увеличенном виде. Слабые линии в области энергий квантов ~ 707 и ~ 720 eV принадлежат $Fe2p_{3/2,1/2}$ -спектру поглощения подложки из нержавеющей стали, которая использовалась для приготовления образцов.

Принимая во внимание дипольные правила отбора для электронных переходов и доминирование в спектрах абсорбционных переходов с увеличением орбитального момента ($l \rightarrow l+1$) [10], логично связывать интенсивную широкую полосу $e-e'$ в рассматриваемых спектрах поглощения иода с внутриатомными переходами основных $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ -электронов атомов иода в свободные состояния f -симметрии. Эти состояния в атоме иода с электронной конфигурацией основного состояния ($[Kr]4d^{10}5s^25p^5$) представляют собой коллапсирующие $4f$ -состояния [10,27], которые энергетически располагаются еще в континууме, полностью свободны и не участвуют в химическом связывании между атомами иода и меди. Вместе с тем они уже сильно локализованы в области атома иода, поэтому переходы $3d_{3/2,5/2}$ -электронов в них являются в сущности внутриатомными и

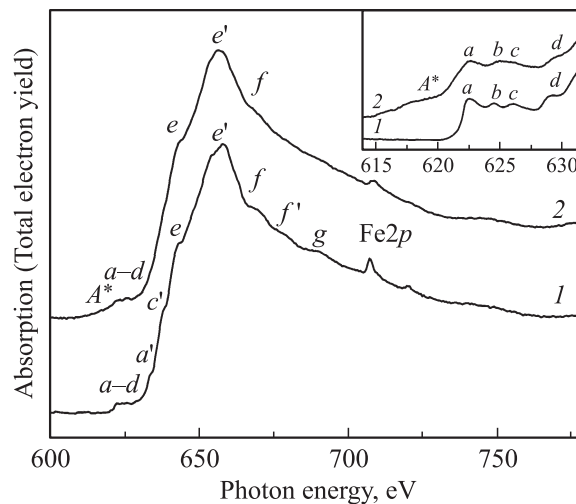


Рис. 2. $3d_{3/2,5/2}$ -спектры поглощения атомов иода в иодиде меди CuI (1) и нанокompозите CuI@SWCNT (2). На вставке начальная часть ближней тонкой структуры спектров иода представлена в увеличенном виде. Детали тонкой структуры спектров, относящиеся к переходам $3d_{3/2}$ - и $3d_{5/2}$ -электронов атомов меди, обозначены соответственно буквами со штрихами и без них.

имеют большую вероятность. Абсорбционные полосы, связанные с этими переходами, характеризуются асимметричной формой, присущей „резонансам формы“ в рентгеновском поглощении [10,27].

С учетом изложенного выше понятно, что малоинтенсивная структура $a-d$ отражает переходы $3d_{5/2}$ -электронов в свободные состояния с уменьшением орбитального момента ($l \rightarrow l-1$). Последние представляют собой состояния зоны проводимости CuI и нанокompозита, которые имеют вклады от $n(\geq 5)p$ -состояний атомов иода, гибридных с валентными $4s$ - и $4p$ -состояниями атомов меди [19]. Соответствующие переходы $3d_{3/2}$ -электронов энергетически попадают на интенсивный резонанс $e-e'$, поэтому наблюдаются только частично в виде слабых плечей a' и c' с низкоэнергетической стороны резонанса.

При сравнении $3d_{3/2,5/2}$ -спектров иода для исходного CuI и нанокompозита CuI@SWCNT, нормированных на одинаковую интенсивность резонанса, прежде всего отметим их прекрасное совпадение по общему виду, что, несомненно, является следствием доминирования в спектрах абсорбционного резонанса, связанного с внутриатомными $3d_{5/2,3/2} \rightarrow 4f$ -переходами. Изменения же в атомном и электронном строении иодида меди при его инкапсулировании в нанотрубки проявляются лишь в небольших различиях в тонкой структуре сравниваемых спектров. Они, как и в случае спектров меди, сводятся к наличию дополнительной слабой низкоэнергетической полосы поглощения A^* и замазыванию структуры $a-d$ в спектре нанокompозита. Абсорбционная полоса A^* указывает на появление ниже дна зоны проводимости в нанокompозите свободных электронных состояний, которые должны иметь характер $5p$ -электронных состо-

яний иода. Поскольку у аниона иода в CuI валентная 5*p*-оболочка полностью заполнена, появление новой полосы *A**, связываемой с переходами 3*d*_{5/2}-электронов в свободные 5*p*-состояния, однозначно свидетельствует об уменьшении заселенности 5*p*-оболочки иода в нанокompозите. В качестве одной из возможных причин такого эффекта можно предположить, как и в рассмотренном выше случае спектров меди, наличие химического связывания между наполнителем CuI и нанотрубкой, которое всегда сопровождается перераспределением плотности валентных электронов.

Что касается причины замазывания структуры *a–d*, наблюдаемого в 3*d*_{5/2}-спектре поглощения иода в нанокompозите, то логично связывать этот экспериментальный факт, как и в случае спектров меди, с расщеплением вырожденных свободных состояний вследствие искажения в нанокompозите структурных групп CuI₄.

C1*s*-спектры поглощения для исходных SWCNT и нанокompозита CuI@SWCNT, нормированные на одинаковую интенсивность непрерывного поглощения при энергии квантов $h\nu = 317$ eV, показаны на рис. 3. Прежде всего отметим, что C1*s*-спектр исходных трубок

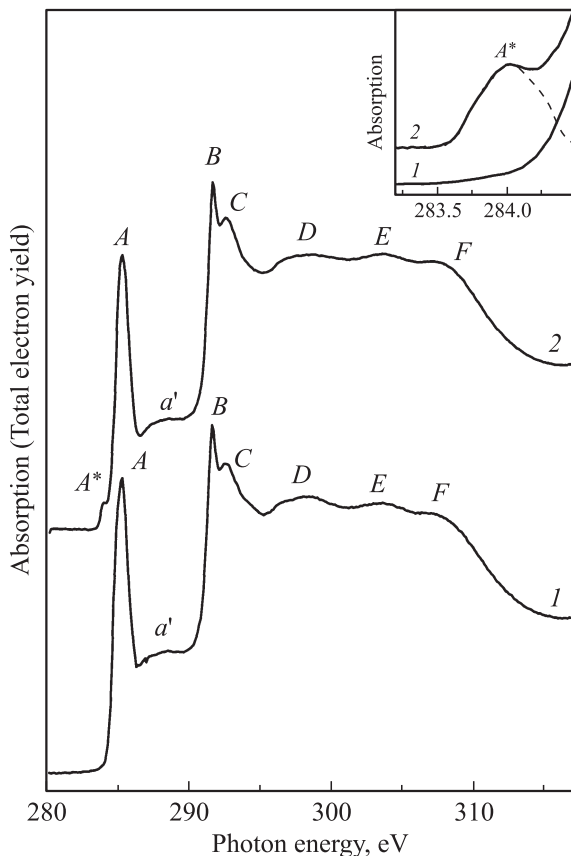


Рис. 3. Ближняя тонкая структура C1*s*-спектров поглощения для исходных SWCNT (1) и нанокompозита CuI@SWCNT (2). Спектры нормированы на одинаковую интенсивность непрерывного поглощения выше C1*s*-края (при энергии квантов 317 eV). На вставке в увеличенном виде показана начальная область спектра поглощения, штриховой линией выделена первая полоса поглощения *A**.

(кривая 1) по числу деталей тонкой структуры *A–F* и их энергетическим положениям в целом хорошо согласуется со спектрами SWCNT, измеренными ранее (см. [13] и цитируемые в ней работы). Такая корреляция структуры спектров указывает на высокое качество атомного строения SWCNT, использованных для приготовления нанокompозита, и отсутствие в образцах заметной примеси от аморфной и других возможных углеродных фаз. Доминирующие в БТС спектра углерода исходных трубок (кривая 1) узкий пик (резонанс) *A* и полоса *B–C*, сопровождаемая менее интенсивной структурой *D–F*, связаны с дипольно-разрешенными переходами C1*s*-электронов соответственно в свободные C2*p*_z π - и C2*s*2*p*_{x,y} σ -состояния графенового слоя SWCNT, которые ориентированы перпендикулярно и параллельно плоскости этого слоя (графена) [13].

Из рисунка также хорошо видно, что C1*s*-спектры поглощения для композита и исходных трубок практически совпадают в области абсорбционных пиков *B–F*, связанных со свободными состояниями σ -симметрии, тогда как в области π -резонанса *A* наблюдаются заметные изменения. Во-первых, с низкоэнергетической стороны этого резонанса появляется дополнительная слабая узкая полоса *A** с максимумом при энергии квантов ~ 284.0 eV и полной шириной на полувысоте FWHM около 0.6 eV (см. вставку). Во-вторых, при переходе от исходных к заполненным трубкам происходит заметное уменьшение интенсивности π -резонанса *A* относительно интенсивности сохраняющейся полосы *B*: 0.79 в спектре нанокompозита CuI@SWCNT и 0.85 в спектре исходных SWCNT. Интенсивность полосы *A** в спектре нанокompозита имеет при использованной нормировке спектров величину, примерно равную 0.07, что указывает на примерное равенство суммарной интенсивности полос *A* и *A** в спектре CuI@SWCNT и интенсивности полосы *A* в спектре исходных нанотрубок.

Появление дополнительной узкой полосы с низкоэнергетической стороны π -резонанса наблюдалось ранее для графита, интеркалированного FeCl₃ [28], и одностенных углеродных нанотрубок, заполненных FeCl₃ [29] и Ba [30]. В работах [28,29] появление этой полосы в спектрах объяснялось в рамках модели „жесткой зоны“, а именно в результате частичного переноса электронного заряда из валентной зоны SWCNT на акцептор FeCl₃ в ее верхней части появляются свободные электронные состояния, заполнение которых в процессе рентгеновского поглощения 1*s*-электронами атомов углерода и приводит к возникновению этой дополнительной полосы в спектре. В свою очередь в работе [30] полоса *A** связывается с переходами C1*s*-электронов в новые свободные электронные состояния, которые формируются в результате гибридизации валентных состояний атома Ba и π -состояний углеродных атомов нанотрубки.

Поскольку для CuI@SWCNT дополнительные электронные состояния проявляются не только в C1*s*-спектре, но и в спектрах поглощения атомов меди и иода, естественно считать, что причиной их образования является химическое связывание между атомами CuI и

SWCNT, которое осуществляется в результате ковалентного смешивания (гибридизации) валентных электронных состояний атомов наполнителя и нанотрубки. В этом случае в спектре электронных состояний нанокompозита наряду с изменением занятых (связывающих) валентных состояний будет происходить формирование новых свободных (разрыхляющих) состояний, которые будут наблюдаться в виде дополнительных полос в спектрах рентгеновского поглощения CuI@SWCNT.

Появление новых состояний в области энергий квантов ниже положения π -резонанса A в $C1s$ -спектре поглощения однозначно указывает на то, что в химическом связывании между атомами наполнителя и нанотрубки участвуют $2p_z\pi$ -электроны атомов углерода SWCNT. В пользу этого вывода свидетельствует и отмеченное выше уменьшение относительной интенсивности π -резонанса A (в сравнении с σ -полосой B) от 0.85 (SWCNT) до 0.79 (CuI@SWCNT) при равенстве интенсивности резонанса A (SWCNT) суммарной интенсивности полос A и A^* (CuI@SWCNT). Если считать, что $2p_{x,y}\sigma$ -электроны атомов углерода SWCNT совершенно не участвуют в химическом связывании атомов наполнителя и нанотрубок, то наблюдаемое изменение относительной интенсивности π -резонанса A можно использовать для оценки доли $2p_z\pi$ -электронов атомов углерода, участвующих в образовании химической связи. Предполагая, что интенсивность резонанса A в спектре исходных нанотрубок соответствует одному $C2p_z\pi$ -электрону, получаем для числа π -электронов атома углерода, которые участвуют в химическом связывании с атомами CuI, величину $\sim 0.07e$. Отметим, что эта величина близка к значению $0.06e$, полученному ранее в качестве оценки числа $3d$ -электронов атома меди, которые участвуют в химическом связывании между наполнителем и нанотрубкой.

Здесь необходимо заметить, что отсутствие заметных структурных изменений в области σ -полос B и C в спектре нанокompозита не позволяет предполагать наличие ковалентного связывания между атомами углерода и иода в CuI@SWCNT. Действительно, атомы иода должны присоединяться к атомам углерода подобно атомам фтора во фторированных нанотрубках, формируя дополнительные σ -связи за счет смешивания валентных np -электронных состояний атомов галогена с $C2p_z$ -состояниями. Это связывание проявляется в радикальных структурных изменениях в области σ -полос B и C в $C1s$ -спектрах поглощения фторированных нанотрубок [11–13], которые отсутствуют в $1s$ -спектре поглощения атомов углерода в CuI@SWCNT.

Выскажем некоторые соображения о деталях химического связывания между атомами наполнителя и нанотрубки в CuI@SWCNT. Для этой цели рассмотрим одновременно $Cu2p_{3/2}$ - и $I3d_{5/2}$ - и $C1s$ -спектры поглощения нанокompозита, которые представлены на рис. 4. Для удобства сравнения структуры спектров их энергетические шкалы совмещены с помощью энергетических расстояний $\Delta E(Cu2p_{3/2} - I3d_{5/2}) = 312.9$ eV

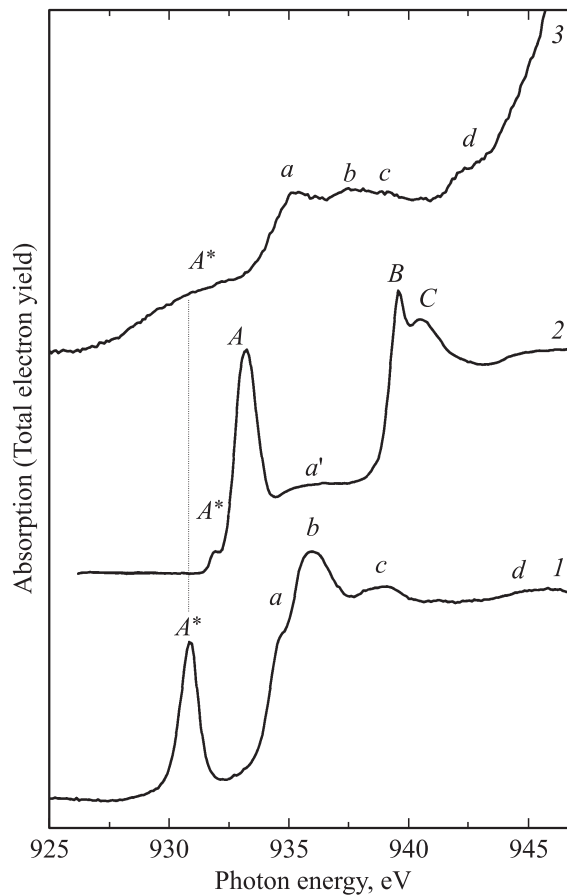


Рис. 4. Рентгеновские спектры поглощения нанокompозита CuI@SWCNT, энергетически совмещенные в шкале спектра меди. 1 — $Cu2p_{3/2}$ -спектр, 2 — $C1s$ -спектр, 3 — $I3d_{5/2}$ -спектр.

и $\Delta E(Cu2p_{3/2} - C1s) = 648.1$ eV между соответствующими внутренними уровнями, энергии связи которых были измерены методом рентгеновской фотоэмиссии с использованием для возбуждения спектров квантов с энергией 1030 eV. Как видно из рисунка, дополнительная низкоэнергетическая полоса поглощения A^* имеет близкое энергетическое положение в разных спектрах, что позволяет рассматривать ее в рамках квазимолекулярного подхода [22,23] как результат переходов остовных $Cu2p_{3/2}$ - $I3d_{5/2}$ - и $C1s$ -электронов в одно и то же свободное электронное состояние нанокompозита, которое сформировалось в результате химического связывания между атомами наполнителя и нанотрубки. Небольшое (~ 1 eV) различие в энергетическом положении A^* в $Cu2p_{3/2}$ - и $C1s$ -спектрах вполне может быть обусловлено большим уменьшением экранировки свободных электронных состояний при образовании рентгеновской вакансии в $Cu2p_{3/2}$ -оболочке, нежели в $1s$ -оболочке атома углерода [22,23].

Однако наряду с определенной корреляцией энергетических положений полос A^* в разных спектрах они демонстрируют в последних сильные различия в относительной интенсивности (в сравнении с остальной структурой) и в полной энергетической ширине на

полувысоте. Различия в интенсивности A^* достаточно просто можно понять, учитывая атомно-орбитальный характер новых электронных состояний и дипольные правила отбора для абсорбционных переходов остовных электронов в эти состояния. Так, большая интенсивность A^* , наблюдаемая в спектре поглощения меди, объясняется наличием вклада атомных $Cu3d$ -состояний в новое свободное состояние в нанокompозите. Действительно, переходы $Cu2p_{3/2}$ -электронов в состояния с такой угловой симметрией более чем на порядок вероятны, нежели переходы в $Cu4s$ -состояния, которые дают основной вклад в состояния зоны проводимости [10]. В результате полоса A^* имеет заметную интенсивность в сравнении с полосами $a-c$ в спектре меди даже при относительно небольшом (~ 0.06) вкладе $Cu3d$ -состояний в свободное состояние. Напротив, в спектре углерода полоса A^* имеет небольшую интенсивность на фоне резонанса A , поскольку соотношение интенсивностей A^* и A определяется величинами вкладов одних и тех же $2p_z$ -состояний атомов углерода в свободные состояния, ответственные за сравниваемые полосы.

Сравним теперь величины FWHM для полосы A^* в разных спектрах. Они составляют ~ 1.1 , ~ 0.6 и около 4eV соответственно в $Cu2p_{3/2}$ -, $C1s$ - и $I3d_{5/2}$ -спектрах, которые были получены с энергетическим аппаратным разрешением ~ 0.4 , 0.05 и 0.17eV соответственно. При учете аппаратного разрешения очевидно, что низкоэнергетическая полоса свободных электронных состояний, ответственная за A^* в спектрах атомов меди и углерода, имеет примерно равную энергетическую ширину (~ 0.7 и $\sim 0.6\text{eV}$), тогда как оценка ее ширины из спектра иода приводит к величине в несколько раз большей. Как отмечалось выше, полоса A^* характеризуется также близким энергетическим положением в спектрах поглощения, совмещенных на одной энергетической шкале (рис. 4). Изложенное выше позволяет утверждать, что формирование низкоэнергетической подзоны свободных электронных состояний в нанокompозите $CuI@SWCNT$ осуществляется по крайней мере за счет двух различных механизмов. Прежде всего определенный вклад в ее формирование дает гибридизация валентных состояний атомов трубки и наполнителя, что обеспечивает новым электронным состояниям гибридизированный характер с возможностью их проявления в $Cu2p_{3/2}$ -, $I3d_{5/2}$ - и $C1s$ -спектрах и пространственную локализацию внутри трубки.

Очевидно, что такое взаимодействие возможно только при наличии прямого контакта атомов меди наполнителя с углеродными атомами нанотрубки. Из этого непосредственно следует, что одномерный кристалл CuI , который формируется в полости трубки при ее заполнении расплавом, содержит не только целые структурные группы CuI_4 , характерные для трехмерного кристалла CuI , но и их части, что собственно и обеспечивает возможность контакта и взаимодействия атомов меди и углерода. Наличие частично сформированных иодных тетраэдров в наполнителе прежде всего указывает на отличие стехиометрии иодида меди инкапсулированного в трубке,

от исходного CuI . Это в свою очередь приводит к тому, что атомы иода находятся в трубке в нескольких разных химических состояниях (мостиковые атомы тетраэдров CuI_4 , краевые атомы иодных тетраэдров, мостиковые и краевые атомы иода в частично сформированных иодных тетраэдрах и т.п.). Значительные различия в химическом состоянии (валентной электронной конфигурации) атомов иода в $CuI@SWCNT$ обеспечивают формирование в композите энергетически протяженной полосы свободных электронных состояний, связанных с $5p$ -состояниями атомов иода.

Наконец, следует заметить, что взаимодействие между атомами наполнителя CuI и $SWCNT$, по всей видимости, происходит с участием также атомов иода. Действительно, в $CuI@SWCNT$ атомы иода в химическом состоянии, отличном от состояния иода в исходном иодиде меди, могут играть определенную роль в процессе химического взаимодействия между наполнителем и нанотрубкой, выступая, например, в качестве акцепторов части электронной плотности, уходящей с атомов меди и углерода.

4. Заключение

Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии выполнено исследование электронной структуры нанокompозита $CuI@SWCNT$, сформированного заполнением одностенных углеродных нанотрубок расплавом CuI с использованием капиллярного метода. Для этого с высоким энергетическим разрешением измерены рентгеновские $Cu2p$ -, $I3d$ - и $C1s$ -спектры поглощения для $CuI@SWCNT$, исходных (CuI и $SWCNT$) и реперной (CuO) систем. Все измерения выполнены с использованием оборудования Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY. Для характеристики электронной структуры нанокompозита и возможных изменений атомного и электронного строения CuI и $SWCNT$ в $CuI@SWCNT$ тонкая структура полученных спектров детально рассмотрена на основе сравнения со спектрами исходных и реперной систем. Обнаружено, что инкапсуляция CuI внутрь $SWCNT$ сопровождается появлением в спектрах нанокompозита $CuI@SWCNT$ дополнительной низкоэнергетической полосы поглощения, отсутствующей в спектрах исходных систем, уменьшением контрастности абсорбционной структуры и исчезновением некоторых полос поглощения. Изменения в структуре спектров CuI , наблюдаемые при переходе от исходной системы к композиту, проанализированы в рамках квазимолекулярного CuI_4 -подхода. Из анализа спектров непосредственно следует, что одномерный кристалл CuI , который формируется в полости трубки при ее заполнении расплавом, содержит не только целые структурные группы CuI_4 , характерные для трехмерного кристалла CuI , но и их фрагменты. С одной стороны, это обеспечивает возможность прямого контакта и взаимодействия атомов меди и углерода, с другой — приводит к тому, что атомы иода находятся в трубке в нескольких разных химических

состояниях. Предполагается, что низкоэнергетическая полоса поглощения связана с электронными переходами в свободные электронные состояния нанокompозита, образование которых обусловлено химическим связыванием между атомами трубки SWCNT и наполнителя CuI и гибридизацией их валентных состояний, а также существованием атомов иода в CuI@SWCNT в разных химических состояниях. Уменьшение контрастности тонкой структуры и исчезновение некоторых деталей в $Cu2p$ - и $I3d$ -спектрах нанокompозита рассматривается как результат деформации тетраэдрических структурных групп CuI_4 и наличия фрагментов иодных тетраэдров в полости трубок.

Список литературы

- [1] M. Burghardt. Surf. Sci. Rep. **58**, 1 (2005).
- [2] J. Sloan, A.I. Kirkland, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. Chem. Commun. 1319 (2002).
- [3] Y.K. Chen, A. Chu, J. Cook, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, R. Heesom, M. Humphries, J. Sloan, S.C. Tsang, J.F.C. Turner. J. Mater. Chem. **7**, 545 (1997).
- [4] A. Govindaraj, B.C. Satishkumar, M. Nath, C.N.R. Rao. Chem. Mater. **12**, 202 (2000).
- [5] J. Sloan, R.E. Dunin-Borkowski, J.L. Hutchison, K.S. Coleman, V.C. Williams, J.B. Claridge, A.P.E. York, C. Xu, S.R. Bailey, G. Brown, S. Friedrichs, M.L.H. Green. Chem. Phys. Lett. **316**, 191 (2000).
- [6] M.V. Chernysheva, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tret'yakov, S.V. Savilov, N.A. Kiselev, O.M. Zhigalina, A.S. Kumskov, A.V. Krestinin, J.L. Hutchison. Physica E **37**, 62 (2007).
- [7] H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger, A. Grüneis, M. Knupfer, B. Büchner, V. Zolyomi, J. Koltai, J. Kürti, D. Batchelor, H. Kataura. Phys. Rev. B **77**, 153 402 (2008).
- [8] J. Stöhr. NEXAFS Spectroscopy. Springer Series in Surface Science. Springer-Verlag, Berlin (1992). V. 25. 403 p.
- [9] J.G. Chen. Surf. Sci. Rep. **30**, 1 (1997).
- [10] U. Fano, J.W. Cooper. Rev. Mod. Phys. **40**, 441 (1968). [У. Фано, Дж. Купер. Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. Наука, М. (1972). 200 с.].
- [11] М.М. Бржезинская, Н.А. Виноградов, В.Е. Мурадян, Ю.М. Шульга, Н.В. Полякова, А.С. Виноградов. ФТТ **50**, 565 (2008).
- [12] М.М. Brzhezinskaya, V.E. Muradyan, N.A. Vinogradov, A.B. Preobrajenski, W. Gudat, A.S. Vinogradov. Phys. Rev. B **79**, 155 439 (2009).
- [13] М.М. Бржезинская, А.С. Виноградов, А.В. Крестинин, Г.И. Зверева, А.П. Харитонов, И.И. Кулакова. ФТТ **52**, 819 (2010).
- [14] J. Sloan, D.M. Wright, H.-G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A.P.E. York, K.S. Coleman, J.L. Hutchison, M.L.H. Green. Chem. Commun. 699 (199).
- [15] S.I. Fedoseenko, I.E. Iossifov, S.A. Gorovikov, J.-S. Schmidt, R. Follath, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, G. Kaindl. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **470**, 84 (2001).
- [16] А.П. Лукирский, И.А. Брытов. ФТТ **6**, 43 (1964).
- [17] W. Gudat, C. Kunz. Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- [18] J.A. Bearden, A.F. Burr. Rev. Mod. Phys. **39**, 125 (1967).
- [19] S. Lewonczuk, J. Ringeissen, E. Beaurepaire, M.A. Khan. Phys. Rev. B **49**, 2344 (1994).
- [20] M. Grioni, J.B. Goedkoop, R. Schoorl, F.M.F. de Groot, J.C. Fuggle, F. Schäfers, E.E. Koch, G. Rossi, J.-M. Esteva, R.C. Karnatak. Phys. Rev. B **39**, 1541 (1989).
- [21] A.B. Preobrajenski, May Ling Ng, A.S. Vinogradov, N. Mårtensson. Phys. Rev. B **78**, 073 401 (2008).
- [22] А.С. Виноградов, В.Н. Акимов, Т.М. Зимкина, А.А. Павлычев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **49**, 1458 (1985).
- [23] A.S. Vinogradov, S.I. Fedoseenko, S.A. Krasnikov, A.B. Preobrajenski, V.N. Sivkov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, V.K. Adamchuk, C. Laubschat, G. Kaindl. Phys. Rev. B **71**, 045 127 (2005).
- [24] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фрикин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография (в четырех томах). Том 2. Структура кристаллов. Наука М (1979). С. 96.
- [25] A. Goldman, J. Tejada, N.J. Shevchik, M. Cardona. Phys. Rev. B **10**, 4388 (1974).
- [26] N.A. Kiselev, R.M. Zakalyukin, O.M. Zhigalina, N. Grobert, A.S. Kumskov, Y.V. Grigoriev, M.V. Chernysheva, A.A. Eliseev, A.V. Krestinin, Y.D. Tret'yakov, B. Freitag, J.L. Hutchison. J. Microscopy **232**, 335 (2008).
- [27] Р.И. Каразия. УФН **135**, 79 (1981).
- [28] E.J. Mele, J.J. Ritsko. Phys. Rev. Lett. **43**, 68 (1979).
- [29] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, H. Kataura. Phys. Rev. B **70**, 205 405 (2004).
- [30] X. Liu, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink. Phys. Rev. B **70**, 245 435 (2004).