

# ДОНОРНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПУТЕМ ЗАПОЛНЕНИЯ КАНАЛОВ СЕРЕБРОМ

*M. V. Харламова<sup>a</sup>\*, Дж. Ниу<sup>b\*\*</sup>*

<sup>a</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
119992, Москва, Россия

<sup>b</sup> Drexel University, Department of Materials Science and Engineering  
19104, Philadelphia, PA USA

Поступила в редакцию 18 декабря 2011 г.

Проведено заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок металлическим серебром. Исследование полученных нанокомпозитов методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения позволило выявить существенную модификацию электронной структуры нанотрубок после их заполнения. Одновременно с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что при внедрении металла происходят изменения работы выхода электронов ОСНТ вследствие увеличения энергии Ферми и перенос электронной плотности с внедренных наночастиц на стенки нанотрубок. Таким образом, заполнение каналов серебром позволило получить донорное легирование нанотрубок.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Одностенные углеродные нанотрубки (ОСНТ), являющиеся одномерной аллотропной модификацией углерода с  $sp^2$ -гибридизацией атомов, обладают уникальными электрическими свойствами (высокая электрическая проводимость, максимальные плотности тока), зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, механическими свойствами (высокие значения предела прочности на разрыв), оптическими и сорбционными свойствами [1–5]. Одностенные углеродные нанотрубки обладают уникальной тубуллярной структурой, сверхмалым диаметром и максимальным среди всехnanoструктур параметром анизотропии. В связи с этим нанотрубки перспективны для применения в качестве элементов наноэлектроники (логических элементов, устройств памяти, эмиттеров), элементов наноэлектромеханических систем, наполнителей нанокомпозитов (для увеличения прочности объемного материала), элементов полевых транзисторов нового поколения, зондов для сканирующей зондовой микроскопии [6]. Металлические нанотрубки являются перспективными одномерными проводниками, обладающими уникаль-

ными транспортными свойствами, а полупроводниковые нанотрубки рассматриваются в качестве перспективных элементов молекулярной электроники [7].

Тип проводимости одностенных углеродных нанотрубок полностью определяется их геометрической структурой. Незначительное изменение диаметра и хиральности нанотрубки приводит к существенной модификации электронной структуры, в связи с этим синтез нанотрубок с заданными свойствами является весьма сложным процессом или вовсе невозможен, что значительно ограничивает практическое применение одностенных углеродных нанотрубок [8, 9]. Поэтому применяются различные методы разделения нанотрубок по типу проводимости, использующие процессы электрофореза, избирательного сжигания, пространственного разделения в электрическом поле, химического разделения [10–14]. Одновременно, контроль электронной структуры ОСНТ может быть осуществлен путем направленного формирования дефектов, химической модификации внешней поверхности нанотрубок и заполнения внутренних каналов нанотрубок [15–20]. В литературе приводится множество работ, посвященных заполнению каналов одностенных углеродных нанотрубок различными соедине-

\*E-mail: mv.kharlamova@gmail.com

\*\*J. J. Niu

ниями и простыми веществами: щелочными металлами [21–24], галогенидами и халькогенидами металлов [25–30], органическими и металлогорганическими соединениями [31–35] и другими материалами [36–41]. Однако в большинстве этих работ основное внимание уделялось исследованию структуры полученных нанокомпозитов, тогда как электронные свойства заполненных нанотрубок оказались практически не изученными. В то же время, именно эти характеристики являются определяющими для практического применения устройств на основе одностенных углеродных нанотрубок.

Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок соответствующим материалом может привести к созданию нового класса функциональных нанокомпозитов, электронная структура которых будет определяться свойствами нанотрубок и внедренного вещества. Внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) или акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может привести к увеличению или уменьшению электронной плотности на стенке нанотрубки и переходу соответственно в металлическое или полупроводниковое состояние [42]. В предыдущих работах [25–28] была проведена модификация электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем внедрения в их каналы электрон-акцепторных соединений. В данной работе осуществлено заполнение каналов ОСНТ донором электронов — металлическим серебром — и исследовано влияние внедренных наночастиц металла на электронную структуру нанотрубок.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для заполнения каналов использованы коммерчески доступные одностенные углеродные нанотрубки (Carbon Solutions Inc.) со средним диаметром 1.4 нм. На первом этапе синтеза было проведено открытие концов ОСНТ с помощью температурной обработки при  $T = 500^\circ\text{C}$  на воздухе в течение 30 мин. Далее навеска (0.015 г) открытых одностенных углеродных нанотрубок помещалась в насыщенный раствор нитрата серебра (222.5 г  $\text{AgNO}_3$  в 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Полученная смесь подвергалась воздействию ультразвука в течение 15 мин и оставлялась пропитываться в течение 48 ч при комнатной температуре. Затем нанотрубки отфильтровывались, промывались и высушивались при  $T = 150^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Потом образец на-

гревался до  $T = 350^\circ\text{C}$  и выдерживался при этой температуре в течение 4 ч для разложения нитрата серебра с образованием металлического серебра по реакции  $2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ . Схема синтеза представлена на рис. 1.

Изучение микроструктуры образца  $\text{Ag@OCNT}$  проводилось на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для проведения микроскопических исследований образец переносился в пробирку, в которую добавлялся изопропанол, затем смесь диспергировалась в ультразвуковой ванне, при этом мощность ультразвука была подобрана таким образом, чтобы исключить влияние обработки на структуру самих нанотрубок. Полученная суспензия с помощью дозатора наносилась на электронно-микроскопическую медную сетку толщиной 3 мм с углеродной пленкой.

Исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния осуществлялось на рамановском микроскопе Renishaw InVia с использованием лазеров с длинами волн 514 нм ( $\text{Ar}$ , 20 мВт), 633 нм ( $\text{HeNe}$ , 17 мВт) и 785 нм (NIR, 300 мВт) с варьируемой с помощью ND (neutral density)-фильтров мощностью в интервале 0.00005–100 %. Подготовка образцов для измерений проводилась путем суспензирования в гептане с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 мин с последующим накапливанием на кремниевую подложку. Исследование образцов осуществлялось в геометрии обратного рассеяния с помощью конфокального микроскопа Leica DMLM при комнатной температуре на воздухе. Фокусное расстояние составляло 250 мм, размер пучка лазера изменялся от 1 до 300 мкм. В качестве детектора использовалась CCD-камера. Калибровка шкалы осуществлялась с использованием стандартного образца — монокристаллического кремния ( $520.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Положение резонансных линий определялось путем описания экспериментальных спектров набором функций Гаусса и Лоренца методом наименьших квадратов в программе «WiRE 3.1».

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получались с использованием монохроматического  $K_\alpha$ -излучения Al на спектрометре Axis Ultra (Kratos) с энергетическим разрешением не хуже 0.38 эВ. Образцы для съемки помещались на свежеочищенную поверхность металлического индия. Размер анализируемой области составлял  $300 \times 700 \text{ мкм}^2$ . Калибровка шкалы энергии, проведенная предварительно, отвечала следующим значениям энергии пиков стандартов (очищенные ионным распылением

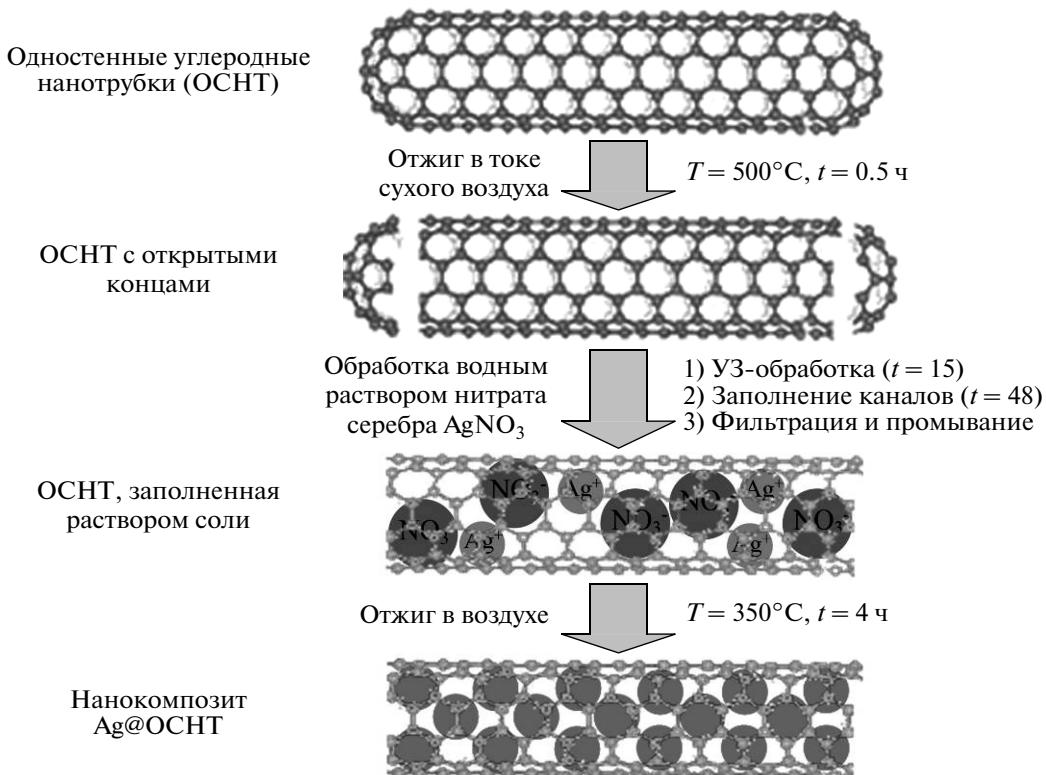


Рис. 1. Схема синтеза нанокомпозита Ag@OCNT

поверхности металлов): Au  $4f_{5/2} = 83.96$  эВ, Cu  $2p_{3/2} = 932.62$  эВ, Ag — 368.21 эВ с точностью  $\pm 0.03$  эВ. Трансмиссионная функция анализатора была калибрована по стандартной методике. Спектры обрабатывались сверткой функций Гаусса и Лоренца с одновременной оптимизацией параметров фона.

Спектры оптического поглощения регистрировались на спектрометре Lambda 950 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн от 200 до 2500 нм. Шаг сканирования составлял 2 нм, ширина щели — 3 нм. Образцы для измерения оптических спектров готовились путем суспензирования в 1,2-дихлорэтане с помощью ультразвуковой обработки в течение 5 мин.

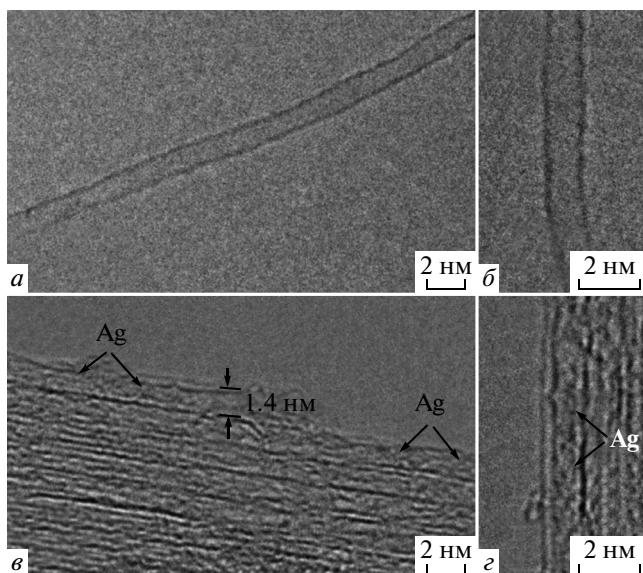
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование заполнения каналов нанотрубок было проведено с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Данные, полученные для незаполненных нанотрубок и образца Ag@OCNT, представлены на рис. 2. Из этих данных следует, что в нанокомпозите наблюдается заполнение внутренних каналов

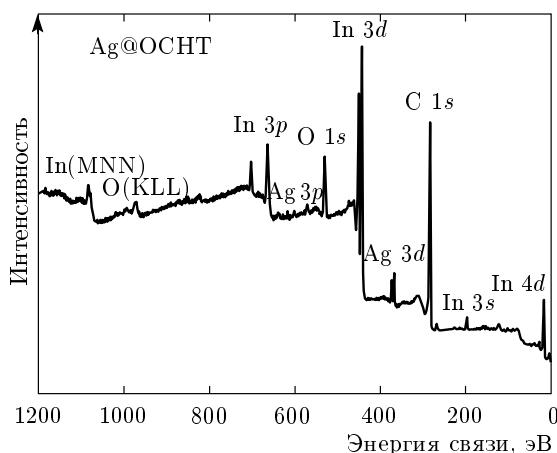
нанотрубок: при сопоставлении микрофотографий незаполненной единичной одностенной углеродной нанотрубки (рис. 2б) и единичной OCNT в составе образца Ag@OCNT (рис. 2г) в канале последней можно различить атомы металла.

Элементный состав полученного нанокомпозита Ag@OCNT был исследован с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр данного образца, представленный на рис. 3, демонстрирует наличие пиков углерода и серебра, а также присутствие сигнала от атомов индия и кислорода, который, вероятно, относится к индиевой подложке, используемой для измерений, и оксидному слою на ее поверхности.

Для подтверждения образования металлического серебра в процессе синтеза нанокомпозита был получен Ag 3d-рентгеновский фотоэлектронный спектр образца из заполненных нанотрубок (рис. 4). Энергетическое положение максимумов пиков дублета в спектре (при 368.21 эВ и 374.18 эВ) и соотношение их интенсивностей (3:4) соответствуют серебру в нулевой степени окисления. Кроме того, в спектре отсутствуют дополнительные пики,



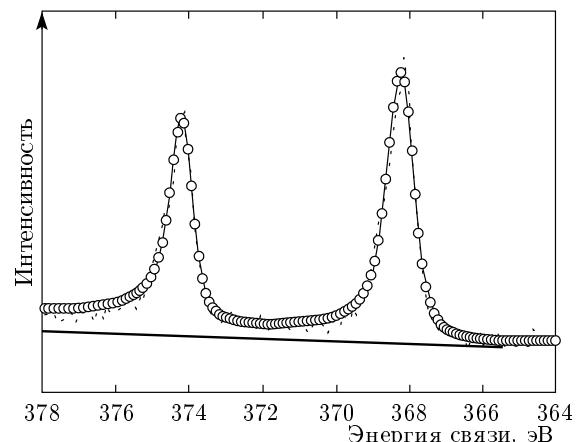
**Рис. 2.** Данные ПЭМ высокого разрешения для незаполненных нанотрубок (*a*,*b*) и образца Ag@OCHT (*c*). Эти данные свидетельствуют о заполнении внутренних каналов OCHT в нанокомпозите Ag@OCHT: при сопоставлении микрофотографий незаполненной единичной одностенной углеродной нанотрубки (*b*) и единичной OCHT в составе образца Ag@OCHT (*c*) в канале последней можно различить атомы серебра



**Рис. 3.** Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр нанокомпозита Ag@OCHT

соответствующие окисленному серебру. Таким образом, в канале нанотрубок присутствует только металлическое серебро.

Исследование электронной структуры исходных нанотрубок и OCHT в составе нанокомпозита Ag@OCHT было проведено с помощью мето-



**Рис. 4.** Рентгеновский Ag 3d-фотоэлектронный спектр нанокомпозита Ag@OCHT

дов спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии оптического поглощения.

Типичный спектр комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок характеризуется тремя особенностями [43]: наличие радиальной дышащей моды (RBM) при частотах менее  $200 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей синхронным радиальным колебаниям атомов углерода ( $A_{1g}$ ), наличие  $D$ -линий в области  $1300\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$ , относящейся к структурным дефектам и разупорядочению, и присутствие высокочастотной  $G$ -полосы в области  $1500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ , связанной с колебаниями связи C–C (колебание  $E_{2g}$  графена), которая характеризуется двумя наиболее интенсивными модами [44]:  $G^-$ -модой при низких частотах (около  $1540\text{--}1575 \text{ cm}^{-1}$ ), связанной с тангенциальными колебаниями (по касательной вдоль периметра нанотрубки) атомов углерода в молекуле OCHT, и  $G^+$ -модой при высоких частотах (около  $1590 \text{ cm}^{-1}$ ), связанной с продольными (вдоль оси OCHT) колебаниями.

На рис. 5 представлены  $G$ -области спектров комбинационного рассеяния OCHT и композита Ag@OCHT, полученных при энергии возбуждающего излучения  $2.41$ ,  $1.96$ ,  $1.58 \text{ eV}$  (соответственно  $\lambda_{ex} = 514$ ,  $633$ ,  $785 \text{ nm}$ ). В табл. 1 представлены данные о положении пиков в  $G$ -области. Из этих данных следует, что в спектрах образца Ag@OCHT по сравнению со спектрами образца с незаполненными нанотрубками наблюдается сдвиг  $G$ -линий в низкочастотную область на  $1\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$ , при этом величина сдвига зависит от энергии применяемого лазера (при использовании лазера с энергией  $2.41 \text{ eV}$  ( $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ ) положение  $G^+$ -моды изменяется на

**Таблица 1.** Положение пиков  $G$ -моды в спектрах комбинационного рассеяния для ОСНТ и нанокомпозита Ag@ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1.58–2.41 эВ (в скобках указаны величины сдвигов характеристических мод в спектрах образца Ag@ОСНТ по сравнению со сдвигами для незаполненных ОСНТ, погрешность измерений  $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$ )

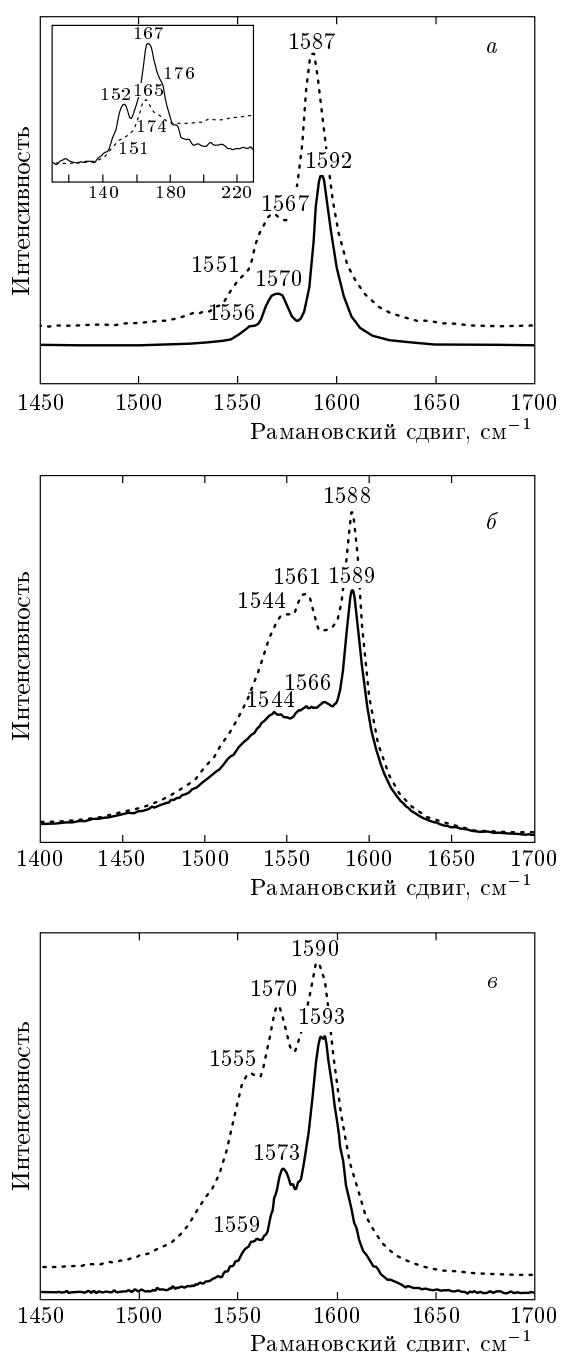
Образец	$E_{ex}$ , эВ	$G$ -область, $\text{см}^{-1}$		
		$G_{met}^-$	$G_{semicond}^-$	$G^+$
ОСНТ	2.41	1556	1570	1592
		1551 (-5)	1567 (-3)	1587 (-5)
ОСНТ	1.96	1544	1566	1589
		1544	1561 (-5)	1588 (-1)
ОСНТ	1.58	1559	1573	1593
		1555 (-4)	1570 (-3)	1590 (-3)

5  $\text{см}^{-1}$ , при применении лазера с энергией 1.96 эВ ( $\lambda_{ex} = 633 \text{ нм}$ ) — на 1  $\text{см}^{-1}$  и при использовании лазера с энергией 1.58 эВ ( $\lambda_{ex} = 785 \text{ нм}$ ) — на 3  $\text{см}^{-1}$ ). Вероятно, модификация спектров при заполнении ОСНТ свидетельствует об изменении электронной структуры нанотрубок вследствие переноса электронной плотности между стенками ОСНТ и внедренными наночастицами металла.

В RBM-области спектра Ag@ОСНТ, полученного при применении лазера с энергией 2.41 эВ ( $\lambda_{ex} = 514 \text{ нм}$ ) (см. вставку на рис. 5а), наблюдается незначительный сдвиг линий на 1–2  $\text{см}^{-1}$  в низкочастотную область, что, вероятно, соответствует незначительному изменению диаметра ОСНТ при внедрении в их каналы наночастиц серебра.

Следует отметить существенное изменение соотношения интенсивностей пиков  $G$ -моды в спектрах нанокомпозита Ag@ОСНТ, полученных при энергиях лазера 1.96 эВ ( $\lambda_{ex} = 633 \text{ нм}$ ) и 1.58 эВ ( $\lambda_{ex} = 785 \text{ нм}$ ) (рис. 5б, в). Наблюдаемое изменение профиля  $G$ -моды в спектрах при заполнении нанотрубок серебром, вероятно, свидетельствует об увеличении содержания в образце металлических трубок вследствие перехода полупроводниковых трубок в металлическое состояние.

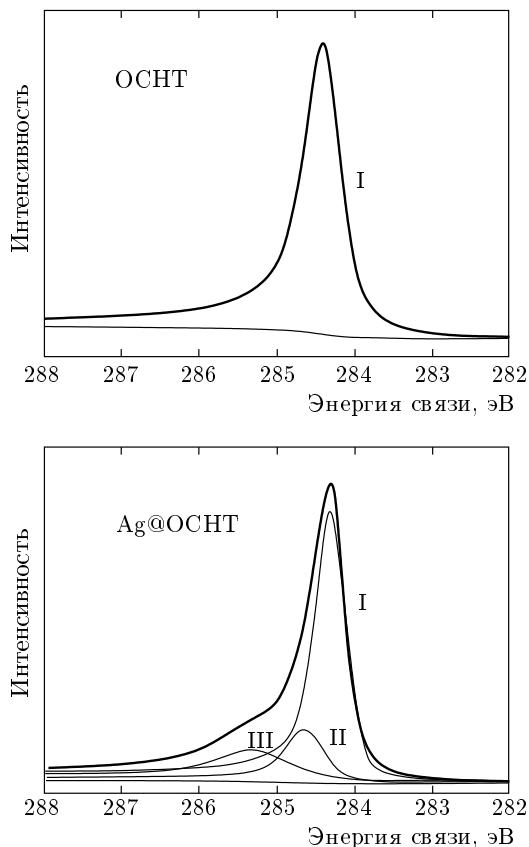
Данные исследования исходных ОСНТ и нанокомпозита Ag@ОСНТ методом рентгеновской фотозарядкой спектроскопии представлены на рис. 6. Спектр 1s углерода для образца из незаполненных нанотрубок описывается одной компонентой,



**Рис.5.** Спектры комбинационного рассеяния для ОСНТ (сплошные кривые) и нанокомпозита Ag@ОСНТ (штриховые кривые) в  $G$ -области, измеренные при энергиях лазера 2.41 эВ (а), 1.96 эВ (б) и 1.58 эВ (в). На вставке показаны RBM-области спектров комбинационного рассеяния ОСНТ и Ag@ОСНТ

**Таблица 2.** Спектральные параметры компонент рентгеновских фотоэлектронных спектров незаполненных нанотрубок и образца Ag@OCNT

Образец	Регион	Компонента	Отнесение	Относительная интенсивность	Спектральные параметры		
					Положение пика, эВ	Гауссова ширина, эВ	Лоренцева ширина, эВ
OCNT	C 1s	I	$sp^2$	1.000	284.38	0.352	0.197
Ag@OCNT	C 1s	I	$sp^2$ OCNT	0.764	284.29	0.330	0.175
		II	$sp^2$ Ag@OCNT	0.147	284.62	0.415	0.227
		III	лок. взаимод.	0.089	285.27	0.448	0.875
	Ag 3d	I	металлич. Ag	1.000	368.21	0.622	0.360



**Рис. 6.** Рентгеновские C 1s-фотоэлектронные спектры исходных OCNT и композита Ag@OCNT

максимум которой расположен при энергии лазера 284.38 эВ. Спектр образца заполненных OCNT может быть описан с использованием трех компонент

(табл. 2). Максимум компоненты I расположен при энергии связи 284.29 эВ, при этом ее параметры схожи с параметрами пика исходных нанотрубок, поэтому, вероятно, данная компонента может быть приписана незаполненным OCNT. Компоненты II и III относятся к образцу Ag@OCNT. Максимум компоненты II сдвинут в сторону больших энергий связи относительно компоненты I, поэтому можно предположить, что происходит изменение работы выхода электронов OCNT вследствие увеличения энергии Ферми. При этом величина сдвига уровня Ферми приблизительно равна величине сдвига компоненты II относительно компоненты I и составляет 0.33 эВ. Подобное поведение системы, вероятно, обусловлено переносом электронной плотности с внедренных наночастиц серебра на стенки нанотрубок, т. е. происходит донорное легирование OCNT [42, 45]. Такой вывод согласуется с данными спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 5): как было описано выше, в рамановских спектрах образца Ag@OCNT наблюдаются сдвигиков G-моды в низкоэнергетическую область и переход к профилю, характерному для металлических нанотрубок. Появление в спектрах РФЭС менее интенсивной и более уширенной компоненты III, вероятно, обусловлено локальными взаимодействиями атомов углерода с внедренными атомами серебра [25].

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии согласуются с результатами исследования образца Ag@OCNT методом спектроскопии оптического поглощения, которые свидетельствуют о существенной модификации электронной структуры нанотру-

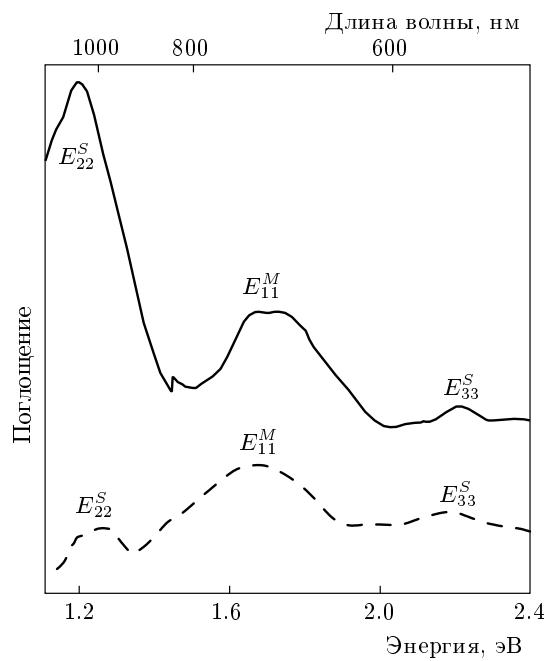


Рис. 7. Спектры оптического поглощения исходных ОСНТ (сплошные кривые) и нанокомпозита Ag@ОСНТ (штриховая кривая)

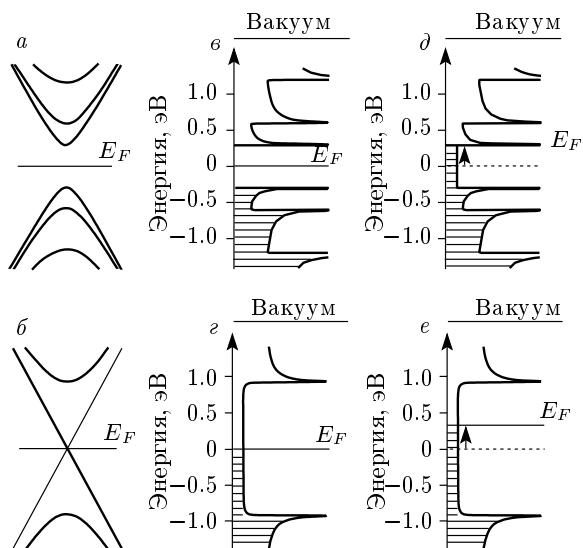


Рис. 8. Схематические изображения зонных структур исходных полупроводниковых (а) и металлических (б) одностенных углеродных нанотрубок и соответствующих им плотностей электронных состояний (в, г), а также сдвига уровня Ферми нанотрубок при заполнении их каналов серебром (д, е). Энергетическое положение сингулярностей Ван Хова определяли из данных спектроскопии оптического поглощения [27]

бок при заполнении серебром (рис. 7). В спектре нанокомпозита наблюдается значительное увеличение относительной интенсивности пика  $E_{11}^M$ , соответствующего переходам электронов между первыми сингулярностями Ван Хова металлических нанотрубок, что может свидетельствовать об увеличении их содержания в образце ОСНТ после заполнения серебром. Вероятно, при внедрении серебра в каналы полупроводниковых ОСНТ происходит смещение уровня Ферми в зону проводимости, поскольку положение первой сингулярности Ван Хова полупроводниковых нанотрубок, определенное из данных спектроскопии оптического поглощения в наших предыдущих работах [25, 42], составляет 0.31 эВ, а величина сдвига уровня Ферми, определенная из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, равна 0.33 эВ. Поэтому наблюдается переход трубок в металлическое состояние, что подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния. Одновременно при заполнении металлических нанотрубок также происходит сдвиг уровня Ферми, при этом он, вероятно, остается ниже первой сингулярности Ван Хова (которая располагалась при 0.86 эВ в случае исходных металлических нанотрубок [25, 42]). Это предположение подтверждает тот факт, что в спектрах нанокомпозита Ag@ОСНТ не наблюдается исчезновение пика  $E_{11}^M$ , максимум которого располагается при энергии 1.72 эВ. Если бы уровень Ферми в результате сдвига оказался выше по энергии, чем первая сингулярность Ван Хова металлических нанотрубок, то сингулярность была бы заполнена электронами, в результате переходы электронов между первыми сингулярностями Ван Хова валентной зоны и зоны проводимости были бы невозможны (так как электронные переходы могут происходить только в том случае, если уровни в валентной зоне заполнены, а в зоне проводимости — опустошены), и в спектре оптического поглощения отсутствовал бы пик  $E_{11}^M$ , соответствующий этим электронным переходам. На рис. 8 представлены схематические изображения зонных структур исходных полупроводниковых и металлических одностенных углеродных нанотрубок, схемы плотностей электронных состояний, а также сдвига уровня Ферми нанотрубок при заполнении их каналов серебром.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе было проведено заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок металлическим серебром путем пропитки

водным раствором нитрата серебра с последующей термической обработкой. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения установлена значительная модификация электронной структуры нанотрубок при заполнении металлом. Наблюдался переход полупроводниковых ОСНТ в металлическое состояние. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, внедрение в каналы нанотрубок металла приводит к донорному легированию, сопровождающему увеличением энергии Ферми нанотрубок и переносом электронной плотности с внедренныхnanoчастиц серебра на стенки нанотрубок.

Один из авторов (М. В. Х.) выражает благодарность Ю. Г. Гогоци (Drexel University, USA) за предоставление одностенных углеродных нанотрубок для синтеза, В. Н. Мочалину (Drexel University, USA) — за исследование образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния, Л. В. Яшиной (ОАО «Гиредмет», Москва) — за исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
2. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim et al., *Nature* **391**, 62 (1998).
3. R. R. He, H. Z. Jin, J. Zhu et al., *Chem. Phys. Lett.* **298**, 170 (1998).
4. P. Chen, X. Wu, X. Sun et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2548 (1999).
5. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
6. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
7. Z. Chen, J. Appenzeller, Y.-M. Lin et al., *Science* **311**, 1735 (2006).
8. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Carbon* **33**, 883 (1995).
9. R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus et al., *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
10. R. Krupke, F. Hennrich, H. Lohneysen et al., *Science* **301**, 344 (2000).
11. M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman et al., *Science* **297**, 593 (2002).
12. M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano et al., *Science* **302**, 1545 (2003).
13. P. G. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris, *Science* **292**, 706 (2001).
14. G. G. Samsonidze, S. G. Chou, A. P. Santos et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1006 (2004).
15. P. Ayala, R. Arenal, A. Loiseau et al., *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1843 (2010).
16. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura et al., *Science* **265**, 1850 (1994).
17. Y. F. Li, T. Kaneko, T. Ogawa et al., *Chem. Comm.* 254 (2007).
18. J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley et al., *Chem. Comm.* 347 (1998).
19. J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison et al., *C. R. Phys.* **4**, 1063 (2003).
20. A. Kukovecz, T. Pichler, R. Pfeiffer et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 582 (2003).
21. T. Pichler, X. Liu, M. Knupfer et al., *New J. Phys.* **5**, 156 (2003).
22. A. Penicaud, P. Poulin, A. Derre et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **127**, 8 (2005).
23. R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer et al., *Nature* **388**, 255 (1997).
24. A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow et al., *Nature* **388**, 257 (1997).
25. A. A. Eliseev, L. V. Yashina, M. M. Brzhezinskaya et al., *Carbon* **48**, 2708 (2010).
26. M. V. Kharlamova, L. V. Yashina, A. A. Volykhov et al., *Eur. Phys. J. B* **85**, 34 (2012).
27. М. В. Харламова, А. А. Елисеев, Л. В. Яшина и др., Письма в ЖЭТФ **91**, 210 (2010).
28. M. V. Kharlamova, M. M. Brzhezinskaya, A. S. Vinogradov et al., *Nanotechnologies in Russia* **4**, 634 (2009).
29. L. J. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire et al., *Nature Mater.* **4**, 481 (2005).
30. L. V. Yashina, A. A. Eliseev, M. V. Kharlamova et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 3578 (2011).
31. J. Lu, S. Nagase, D. P. Yu et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 116804 (2004).

32. T. Takenobu, T. Takano, M. Shiraishi et al., *Nature Mater.* **2**, 683 (2003).
33. H. Shiozawa, T. Pichler, C. Kramberger et al., *Phys. Rev. B* **77**, 153402 (2008).
34. R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota et al., *Phys. Rev. B* **64**, 085413 (2001).
35. S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Da Silva et al., *Nano Lett.* **4**, 975 (2004).
36. А. А. Елисеев, М. В. Харламова, М. В. Чернышева и др., *Усп. хим.* **78**, 901 (2009).
37. W. Y. Choi, J. W. Kang, and H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **68**, 193405 (2003).
38. S. B. Fagan, A. G. S. Filho, J. M. Filho et al., *Chem. Phys. Lett.* **406**, 54 (2005).
39. K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5384 (2000).
40. E. L. Sceats, J. C. Green, and S. Reich, *Phys. Rev. B* **73**, 125441 (2006).
41. S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. Da Silva et al., *Phys. Rev. B* **67**, 205414 (2003).
42. A. A. Eliseev, L. V. Yashina, M. V. Kharlamova, and N. A. Kiselev, in: *Electronic Properties of Carbon Nanotubes*, ed. by J. M. Marulanda, InTech (2011), ch. 8, p. 127.
43. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio et al., *Carbon* **40**, 2043 (2002).
44. A. Jorio, M. Pimenta, A. Souza-Filho et al., *New J. Phys.* **5**, 139 (2003).
45. S. H. Lim, *Phys. Rev. B* **73**, 045402 (2006).