

УДК 536 : 669

Е.А. Мазуренко, М.Н. Дорошенко, А.И. Герасимчук

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И МОДЕЛИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ И ГЕРМАНИЕВЫХ НАНОТРУБОК**

Открытие новой аллотропной формы углерода — углеродных нанотрубок — повлекло за собой многочисленные исследования, направленные на поиск и прогнозирование других неорганических веществ, способных образовывать нанотубулярную форму. Непосредственное внимание привлекают элементы, расположенные в одной группе с углеродом, в частности, кремний и германий. Основная часть работы посвящена как описанию основных методов синтеза, так и моделированию атомной структуры кремниевых и германиевых нанотрубок. Рассмотрены свойства и области применения нанотубулярных форм кремния и германия.

Понятие “нанотрубки” (НТ) возникло после того, как в 1991 году были обнаружены полые углеродные цилиндрические структуры в катодном конденсате между графитовыми электродами во время дугового синтеза [1]. Расчет электрического спектра показал, что углеродные нанотрубки (УНТ) проявляют металлические свойства [2].

Открытие УНТ привело к появлению работ, направленных на поиск возможных методов синтеза других химических элементов и соединений в нанотубулярной форме. Для этого исследователям необходимо было решить следующие задачи: установить механизм получения НТ; определить физико-химические ограничения веществ — потенциальных кандидатов на получение нанотубулярной формы.

В результате в этой области возникают два параллельных направления — моделирование неорганических нанотрубок (НУНТ) и попытки синтеза таких веществ. В 1992 году были синтезированы первые НУНТ  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$  [3], в 1994 — предсказаны и впоследствии получены BN НТ [4–6]. На сегодняшний день синтезировано множество классов соединений и индивидуальных веществ в нанотубулярной форме: оксидные [7–9], халькогенидные [10–12], НТ-системы В–С–N [13, 14], НТ бора, натрия, железа, никеля, кобальта, меди [15, 16], сурьмы, теллура, висмута [17–19], рутения, палладия, платины, золота, полупроводниковые заполненные НТ —  $\text{SiGe/Si}$ ,  $\text{InAs/GaAs}$ ,  $\text{InGaAs/GaAs}$ ,  $\text{InGeAs/GaAs}$  [20, 21]. Обобщенные результаты по неуглеродным нанотрубкам приведены в обзорах [22–25].

Исследование кремниевых (КНТ) и германи-

евых нанотрубок (ГНТ) весьма перспективно. Кремний и германий традиционно являлись базовыми материалами современной микроэлектроники. В частности, кремний признан наиболее важным материалом XX века. При переходе от микро- к наноразмерам изменяются фундаментальные свойства таких структур (например, ширина запрещенной зоны, проводимость и т.д.), что может привести к созданию новых функциональных материалов на основе кремния и германия.

Накопленный экспериментальный материал по синтезу КНТ и ГНТ пока не позволяет выявить общие закономерности образования и указать наиболее эффективные методы их синтеза. В данной работе лишь приведен перечень методов и описаны некоторые свойства таких наноструктур. Часть работы посвящена вопросу моделирования структуры и анализу данных квантово-химических расчетов полых и интеркалированных НТ германия и кремния.

**I. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

Кремний и германий — элементы IV группы, расположенные ниже углерода. Как известно, существует абсолютное подобие структурных и электронных свойств между кремнием и германием, и частичное подобие с углеродом. Как правило, они образуют алмазоподобные трехмерные структуры с тетраэдрически координированными  $sp^3$ -гибридизированными атомами. Исследования также выявили подобие между германиевыми и кремниевыми нанокластерами, подтвержденное экспериментальными результатами [26, 27].

В противовес распространенному представле-

нию, что нанотрубки элементного кремния и германия трудно стабилизировать вследствие преобладания  $sp^3$ -гибридизации, они могут, в принципе, быть стабилизированы должным завершением оборванных связей открытых концов трубок. Вообще, существование углеродных нанотрубок не давало никакой причины для сомнения относительно существования нанотрубок кремния и германия. На сегодняшний день известно 5 успешных работ по синтезу КНТ и только одна — по синтезу ГНТ. В 2002 году Дж. Ша и в 2005 году Ч. Му вместе со своими сотрудниками синтезировали КНТ методом CVD, используя подложку наноканального  $Al_2O_3$  [28, 29]. В работе [30] сообщено о синтезе КНТ на пористом оксиде алюминия с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ). Дж. Ху с сотрудниками провели синтез КНТ методом "эпитаксиального литья" [31]. И.-В. Чен с сотрудниками, используя гидротермальный метод, также синтезировали КНТ [32]. Отдельно следует отметить синтез гибких КНТ, которые С. Чаеб получил методом осаждения наночастиц на электрически заряженную поверхность [33]. Их можно использовать в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и даже деталей для изготовления нанороботов. И.Ф. Мей с сотрудниками в 2005 году провели первую работу по синтезу ГНТ методом насыщенной газофазной адсорбции [34].

### 1. Методы синтеза кремниевых и германиевых нанотрубок

**Химическое осаждение из газовой фазы (CVD-chemical vapor deposition).** CVD или T (thermal) CVD-технология в синтезе НТ занимает особое место. За довольно короткий срок метод успел стать одним из основных. Причина этого заключается в возможности его адаптации для получения нанотрубок различной морфологии (одиночные, множественные, вертикально и горизонтально выровненные, с контролируемым диаметром), свойств (металлические, неметаллические, полупроводниковые) и состава (элементные, композиционные, оксидные, халькогенидные и др.).

CVD-метод относят к ряду среднетемпературных ( $400\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) с длительным временем синтеза (от 15 мин до нескольких часов). Существует проблема в нахождении баланса между получением высокой кристалличности и скоростью роста НТ. Слишком высокие температуры синтеза повышают выход продукта вследствие увеличения диффузии атомов основного компонента через катализатор, но в то же время приводят к увели-

чению количества аморфной фазы. Одно из основных преимуществ CVD по сравнению с другими широко распространенными методами синтеза НТ — возможность непосредственного использования синтезированных наноструктур без последующей очистки.

Данный метод применяли еще до открытия нанотрубулярных структур и фуллеренов. Первыми из НТ методом CVD были синтезированы углеродные НТ в 1993 году [35]. Сейчас, помимо углеродных, существует большое число НТ, произведенных таким способом, в том числе НТ Si и Ge.

**Обобщенная методика CVD-синтеза НТ.** Для роста нанотрубок CVD-методом требуется источник основного элемента (элемент-содержащий газ или порошок), подложка (пластина либо нанопористая мембрана), наночастички катализатора и тепло. Причем размеры выращенных НТ часто совпадают с размерами частичек катализатора. В случае пористой подложки размеры НТ определяют диаметр пор.

Обобщенная методика синтеза следующая (рис. 1). В камеру, как правило, из диэлектрического материала (кварц) на резистивно-нагреваемую подложку помещают пластину (в основном из кремния Si/SiO<sub>2</sub> или сапфира) или пористую мембрану из оксида алюминия с нанесенным слоем катализатора (чаще всего — металлы подгруппы Fe или золото). Затем либо создают вакуум ( $1\text{--}10^3$  Па), либо сразу подают газ-носитель ( $N_2$ ,  $NH_3$ , Ar) для удаления воздуха.

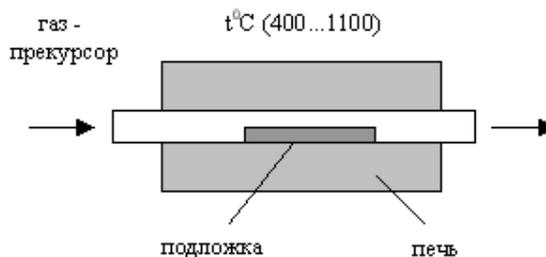


Рис. 1. Обобщенная схема получения НТ CVD-методом.

Далее осуществляется нагрев подложки в среднем до температуры роста НТ и осуществляется подача газа, содержащего основной элемент. При разложении газа на поверхности катализатора образуются НТ. Существует еще один вариант: вместо газа в камеру предварительно помещают порошок, содержащий основной компонент либо его смесь с оксидом. Для MO (metal organic) CVD или PE (plasma enhanced) MOCVD вместо газа используют порошки летучих металлоорганических или органо-металлических соединений.

При выборе газа-прекурсора и определении температуры роста руководствуются термодинамической стабильностью этих соединений в зависимости от температуры. Стабильность соединения возрастает с ростом свободной энтальпии, тогда как сила, приводящая к разрушению соединения, падает [41].

Для синтеза УНТ использовали в основном смеси ацетилена [42] и метана с водородом [43] (газом-носителем, в процессе синтеза поддерживающем активность катализатора), а также другие углеводороды, в том числе ароматические). В случае CVD-синтеза КНТ или ГНТ выбор кремний- и германий-водородных прекурсоров меньший, по сравнению с углеводородами и ограничивается силаном и германом соответственно. Причиной тому является нестабильность других гомологов при нормальных условиях.

В 2002 году группа китайских исследователей во главе с Джиан Ша впервые синтезировала кремниевые НТ методом термического CVD [28], используя подложку наноканального  $Al_2O_3$ , изготовленную согласно методике, приведенной в работе [44].

В нагретую кварцевую камеру ( $620\text{ }^\circ\text{C}$ ) под вакуумом (20 Па) подавали смесь аргона, водорода и силана (в соотношении 10:2:1), при этом общее давление в камере возрастало до 1450 Па. Рост кремниевых НТ происходил на наноканальной подложке из  $Al_2O_3$  (НКОА), покрытой слоем золотого катализатора, нанесенного методом магнетронного напыления. После осаждения подложку с КНТ погружали в раствор разбавленной соляной кислоты для того, чтобы осажденные в наноканалах материалы диспергировались в кислотный раствор. На завершающей стадии раствор помещали на медную сетку, покрытую очень тонким слоем углеродной пленки для проведения анализов трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеноспектроскопии.

В работе [29] группой ученых во главе с Ченг Му был проведен повторный CVD-синтез КНТ. Обнаружено, что полученные НТ обладают высокой кристаллическостью и однородностью толщины стенок и диаметра. Более того, эти наноструктуры показали хорошие свойства полевой эмиссии и могут быть использованы в вакуумных микроэлектронных устройствах.

Первая стадия синтеза включала приготовление кольцевых наноканальных подложек из оксида алюминия, содержащих Ni/NiO-нанопроволоки и слой золотого катализатора. Детально этот процесс описан в работе [45]. Далее, подложки по-

мещали в тигель из оксида алюминия, размещенного в центре трубки из того же материала. В трубке создавали вакуум ( $10^{-2}$  Торр), подавали Ar со скоростью  $100\text{ см}^3/\text{мин}$  и поддерживали давление 1 кПа. Во время процесса роста КНТ осуществляли подачу силана со скоростью  $10\text{ см}^3/\text{мин}$  в течение 20 мин. Затем в камере поднимали температуру до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 ч. В завершение сердцевинки из NiO и мембраны из оксида алюминия были химически растворены в 1 М растворе NaOH (30 мин) и затем — в 1 М растворе HCl (10—25 ч) для выделения КНТ в свободном состоянии. Ключевую роль в каталитическом разложении силана и осаждении кремния на поверхности нанопроволоки с образованием кристаллической структуры играют атомы Ni.

СЭМ и ТЭМ-снимки показали, что синтезированы ровные и прямые КНТ длиной 20 мкм и диаметром 45—50 нм. Пики рентгеновской дифракции КНТ относились к алмазоподобному кубическому кремнию с постоянной кристаллической решетки  $a=5.431\text{ \AA}$ .

Значения измеренных свойств полевой эмиссии составляли поле включения 5.1 В/мкм и поле порога чувствительности 7.3 В/мкм. Эти результаты представляют одно из наиболее низких полей для материалов полевой эмиссии на основе кремния. Эти материалы предлагается использовать также, как химические и биологические сепараторы и сенсоры, из-за возможности химического модифицирования их внутренних и наружных поверхностей и краев.

**Молекулярно-лучевая эпитаксия.** Это один из основных методов получения тонких пленок, применяемых в технологии микроэлектроники. Его суть сводится к взаимодействию нескольких молекулярных пучков с нагретой монокристаллической подложкой в сверхвысоком вакууме (рис.2). Каждый нагреватель содержит тигель, являющийся источником молекулярного пучка одного из ос-

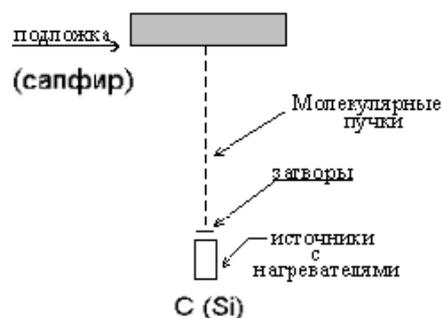


Рис. 2. Схема синтеза НТ методом МЛЭ.

новых элементов пленки. Температура каждого нагревателя выбирается таким образом, чтобы давление паров, испаренных материалов было достаточно для образования молекулярных пучков. Подбором температуры нагревателя и подложки получают пленки со сложным химическим составом. Дополнительное управление процессом выращивания осуществляется с помощью специальных заслонок, расположенных между нагревателем и подложкой.

При переходе от микро- к нанотехнологиям данный метод нашел новое применение. Появилась возможность, регулируя условия процесса, получать не только микро-, но и наноразмерные структуры.

От известных методов синтеза НТ молекулярно-лучевая эпитаксия (МВЕ) отличается легким процессом роста и предлагает мощные инструментальные средства типа отраженной высокоэнергетической дифракции электронов, электронной Оже-спектроскопии для изучения *in situ* механизма роста НТ.

Известно, что в 2000 году Франк Цуй с сотрудниками провел синтез УНТ методом МЛЭ [46]. Для синтеза УНТ использовали 3D Mo (111) островки, которые эпитаксиально выращивали на подложке из сапфира, выступающего в роли катализатора.

Впервые КНТ этим методом были синтезированы в 2003 году группой ученых во главе с С.И. Джеонгом [30]. В отличие от CVD-синтеза КНТ, здесь не применяли катализатор. КНТ были выращены на верхних краях выступов пор подложки из оксида алюминия. Диаметр пор определял диаметр синтезированных НТ. Механизм роста заключался в адсорбции попадающих внутрь пор  $\text{Al}_2\text{O}_3$  атомов кремния на верхний край подложки. Края пор играли ключевую роль в зародышеобразовании КНТ.

Первая стадия процесса сводилась к получению пористой подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На второй стадии полученную подложку помещали в камеру молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), создавали вакуум ( $5 \cdot 10^{-10}$  Торр) и осуществляли подачу атомов/кластеров кремния в течение 10 мин с помощью электронно-лучевого испарителя со скоростью роста конечного продукта  $0.07 \text{ \AA}/\text{с}$  при постоянной температуре подложки  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $400^\circ\text{C}$ . После выращивания КНТ образец был подвергнут дополнительной термообработке  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  для окисления. Далее продукт был отделен с помощью УЗ-диспергирования в изопропанол для дальнейшего исследования морфологии поверхности.

**"Эпитаксиальное литье"**. Метод термического испарения в вакууме или "эпитаксиального литья" известен и до синтеза им НТ, как один из основных способов получения тонких магнитных пленок [47]. Суть его заключается в испарении металла или сплава в вакууме и конденсации его паров на поверхности подложки. Для повышения качества и прочности конечного продукта поверхность подложки (стекло, кварц, слюда, немагнитные материалы) предварительно полируется и тщательно очищается. Во время напыления возможен нагрев подложки в широких пределах температур ( $100\text{--}1500^\circ\text{C}$ ). Прекурсор, который должен быть осажден на подложку, помещают в испаритель, его в свою очередь нагревают до температуры плавления исходного материала. Пары расплавленного материала в виде атомарного пучка, распространяясь от испарителя, попадают на подложку и осаждаются на ее поверхности, образуя слой (вакуумный конденсат).

Дж. Ху с сотрудниками впервые провели синтез КНТ [31] этим методом по аналогии получения монокристаллических GaN НТ, в котором нанопроволоки ZnO использовались в качестве матрицы (темплата) для эпитаксиального наращивания на них тонкой оболочки GaN [48]. В индуктивную кварцевую печь помещали порошок ZnS, создавали вакуум ( $0.2$  Торр), подавали Ar ( $120 \text{ см}^3/\text{с}$ ), поднимали температуру до  $1200^\circ\text{C}$ . При этом происходил рост нанопроволок ZnS (диаметр  $20\text{--}60 \text{ нм}$ ). Затем в печь помещали порошок SiO, создавали аналогичные условия, но температуру поднимали до  $1450^\circ\text{C}$  и выдерживали 1 ч. При этом происходило диспропорционирование порошка с образованием паров кремния, которые, в свою очередь, конденсировались и образовывали слой Si на нанопроволоке из сфалерита. Завершительной стадией было удаление подложек ZnS из ZnS/Si нанопроволок раствором HCl. Полученные кремниевые нанотрубки имели внешний диаметр  $60\text{--}180 \text{ нм}$ , толщину стенок  $20\text{--}60 \text{ нм}$ , длину до нескольких микрон. При этом ZnS-нанопроволоки использовались в качестве темплата для эпитаксиального роста монокристаллической оболочки Si. Снимки ТЭМ показали, что продукт содержит относительно прямые тубулярные структуры (рис. 3).

В 2005 году с помощью метода термического разложения в вакууме (или насыщенной газовой адсорбцией) впервые был осуществлен синтез ГНТ [34]. Прекурсором выступала смесь порошков (спрессованные таблетки из Ge и порошок  $\text{GeO}_2$ ). Рост нанотрубок происходил на под-

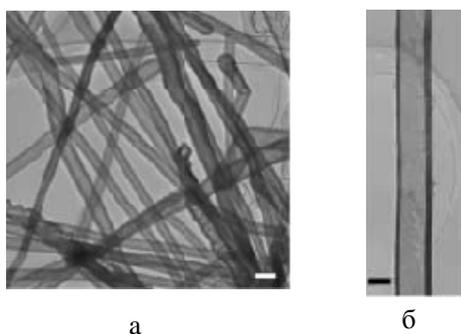


Рис. 3. ТЭМ-снимки КНТ, синтезированных методом "эпитаксиального литья". Масштаб — 200 (а) и 100 нм (б).

ложке из пористого анодного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В кварцевую печь помещали подложку и таблетки Ge, смешанные с порошком  $\text{GeO}_2$ . Затем в камере создавали вакуум и осуществляли равномерный нагрев до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой около 3 ч. Кварцевая камера заполнялась самообразованными парами Ge с высоким значением давления, которые проникали в поры наноканальной подложки, и в это время происходило образование германиевых наноструктур (рис. 4, а). Затем осуществлялось охлаждение в течение 10 ч. Синтезированный продукт содержал ГНТ диаметром 50, 120 и 200 нм соответственно. Авторы статьи полагают, что наиболее подходящими механизмами синтеза могут выступать газо-твёрдофазный [49] и синтез при оксидном участии [50]. К преимуществам метода следует отнести наиболее чистые условия опыта по сравнению с другими, возможность точ-

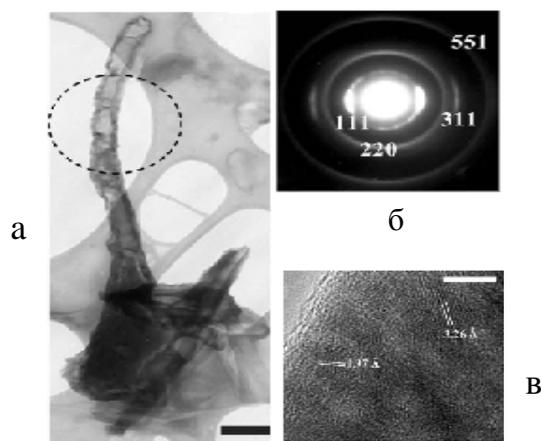


Рис. 4. ТЭМ-снимки ГНТ: а — индивидуальная ГНТ; б — модель площади круга, отмеченного на изображении а, полученная методом электронной дифракции избирательной области (SAED); в — снимок ТЭМ высокого разрешения индивидуальной ГНТ. Масштаб — 500 (а) и 5 нм (в).

ного контроля размеров НТ, метод имеет более высокий выход НТ, чем в случае дугового синтеза и проще в аппаратном плане по сравнению с лазерным методом.

К недостаткам метода следует отнести то, что скорость испарения не поддается более или менее точной дозировке; атомы падают на принимающую поверхность с большими скоростями (могут вызывать местные тепловые эффекты); имеется тепловое излучение нагреваемого металла.

**Гидротермальный синтез.** Среди разнообразия методов, как известно, химическое осаждение из газовой фазы (CVD) наиболее широко используется для синтеза НТ. Хотя CVD предлагает значительно более низкие температуры синтеза, чем дуговой разряд и лазерные методы абляции, он все еще требует температуры роста  $600\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ . Метод гидротермального синтеза призван был решить проблему высокой температуры. Его относят к группе химических методов. В настоящее время (начало 80-х годов и до сегодняшнего дня) одним из основных назначений данного метода является синтез функциональных материалов и получение веществ в высокодисперсном состоянии.

Метод основан на получении твердофазных неорганических веществ в закрытой системе с использованием воды в качестве растворителя при температуре выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Ключевую роль играет способность воды и водных растворов при высоких температурах (до  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) и давлении (обычно  $10\text{--}80\text{ МПа}$ ) растворять вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, — некоторые оксиды, силикаты, сульфиды и др. В подобных условиях выращивают также крупные монокристаллы [51].

Первыми предложили использовать гидротермальный метод для синтеза УНТ Ю. Гогоци, М. Йошимура с сотрудниками [52—54]. Препараторами выступали полиэтилен, этиленгликоль без применения катализаторов Fe/Co/Ni при гидротермальных условиях (температура  $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  и давление  $60\text{--}100\text{ МПа}$ ).

И.-В. Чен с сотрудниками, используя данный метод, в 2005 году синтезировали нанотрубулены Si [32]. Главное преимущество данного метода синтеза перед другими методами выращивания КНТ — образование НТ химическим методом, без помощи пористых подложек. По утверждению авторов работы, использование пор подложек в качестве вспомогательных элементов для получения КНТ не совсем верно, поскольку такие структуры "не настоящие". Иными словами, они не имели строгого упорядочивания атомов Si внутри пор и, как

следствие, не могли сформировать корреляционную кристаллическую структуру.

Данная работа была направлена на устранение соответствующих недостатков. Для синтеза использовали порошок SiO<sub>2</sub> и деионизированную воду (ДИВ) (реакционная среда). Порошок SiO<sub>2</sub> (2.5 г, диаметр частиц 75 мкм, плотность 2.1 мг/см<sup>3</sup>) смешивали с 4.75 мл ДИВ. Полученную смесь помещали в реакционный аппарат. Скорость аппарата для магнитного перемешивания составляла 200 оборотов в минуту, температура среды 470 °С, давление 6.8 МПа. После 12 ч выдержки и естественного охлаждения получали светло-желтый раствор, содержащий КНТ.

Синтезированные наноструктуры имели средний диаметр около 13 нм и длину — несколько мкм. Большинство из них — прямые, а поверхность — гладкая.

Координация каждого атома имела легкий *sp*<sup>3</sup>-характер наряду с существенным количеством *sp*<sup>2</sup>-гибридизации. Три валентных электрона в каждом атоме кремния формировали  $\sigma$ -связи с другими атомами кремния, тогда как четвертый электрон существовал, как повисшая связь [55]. Кремниевые атомы связывались один за другим, формируя кремниевые цепи атомов. Таким образом, начало происходить зародышеобразование КНТ.

К преимуществам метода гидротермального синтеза можно отнести: самообразование КНТ химическим методом; одностадийность; высокая степень смешения реагентов; относительно мягкие условия синтеза (температура <350 °С).

**Электроосаждение.** Метод электроосаждения широко применяется в технологии микроэлектроники для получения пленочных покрытий с различными свойствами, а также тонких магнитных пленок, используемых в качестве элементов памяти. В основу метода положены реакции, протекающие в водных растворах солей металлов (электролитов) в условиях приложенного электрического поля. В результате взаимодействия продуктов реакции с подложкой образуется пленка. Осаждение атомов металла начинается на дефектах структуры подложки, после этого они перемещаются вдоль поверхности к изломам, образуя пленку. Таким образом, пленка развивается островками, которые разрастаются во всех направлениях, пока не сольются. Если вблизи зародыша концентрация электролита понижена (что имеет место в большинстве случаев), то условия благоприятны для роста пленки по нормали к поверхности.

С. Чаеб использовал данный метод для создания гибких нанотрубок кремния [33]. Для этого

готовилась спиртовая коллоидная суспензия кремниевых наночастиц диаметром не более 1 нм. После приложения к полученной смеси электрического поля происходило осаждение наночастиц на поверхность положительно заряженного основания, где они формировали тонкую пленку. По мере высыхания пленка самопроизвольно отделялась от основания и сворачивалась в нанотрубку, диаметр которой составлял 2—5 мкм, а длина — до 100 мкм. Преимуществом метода электроосаждения является возможность контроля толщины слоя осаждаемого продукта с помощью изменения значения величины тока и времени осаждения.

**Свертывание SiGe-пленок "общим" способом.** О.Г. Шмидт и К. Эберл предложили получать SiGe-содержащие НТ методом свертывания SiGe-пленок [56]. Для этого тонкую пленку наносили на двухслойную подложку, верхний слой которой может быть удален селективным травлением. После травления край пленки отделяли от подложки, загибали и накладывали поверх пленки. Тубулярная структура формировалась в области сгиба. Так получили НТ из SiGe-пленок диаметром до 50 нм и толщиной стенок 6 нм (рис. 5).



Рис. 5. SiGe-нанотрубка, свернутая "общим" способом.

## 2. Свойства и применение кремниевых и германиевых нанотрубок

**Кремниевые нанотрубки.** Согласно данным ТЭМ высокого разрешения [28], оболочка НТ состоит из кристаллического кремния в комбинации с небольшим количеством аморфной фазы. Межпланарное расстояние соответствует 0.315 нм. Методом рентгенофазового анализа [31] установлено наличие алмазоподобной кубической структуры Si с постоянной кристаллической решетки  $a=5.428 \text{ \AA}$  (стандартное значение  $5.430 \text{ \AA}$ ). Снимки ТЭМ высокого разрешения подтвердили [111] ориентацию роста монокристаллических КНТ (рис. 6).

На рис. 7 изображен катодно-люминесцентный спектр КНТ при комнатной температуре. Широкий и слабый эмиссионный пик 450 нм резко смещен к нижнему значению длины волны. Данное значение ниже аналогичного значения для КНП (624—783 нм [57]). Причиной этому могут быть внутренние точечные дефекты и примеси в этих наноструктурах.

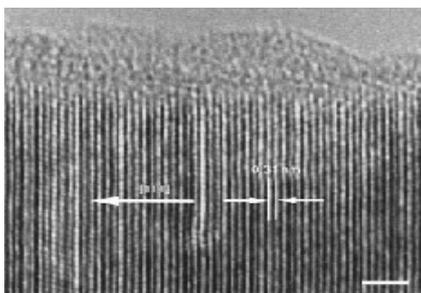


Рис. 6. ТЭМ-снимки высокого разрешения КНТ, в которых края строго перпендикулярны к направлению оси НТ. Масштаб — 2 нм.

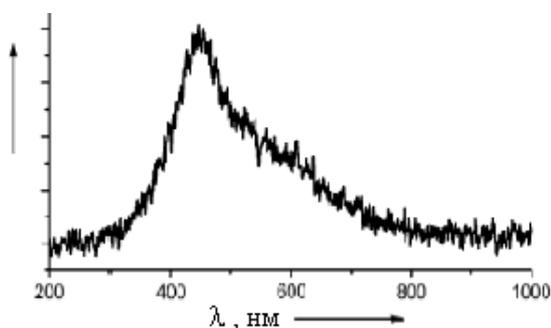


Рис. 7. Катодно-люминесцентный спектр КНТ при комнатной температуре.

Воспользовавшись атомным силовым микроскопом, исследователи доказали [33], что модуль Юнга (показатель эластичности материала) для гибких нанотрубок примерно в 5000 раз ниже, чем для обычного кремния, и всего в 30 раз выше, чем у резины. По мнению Чаеба, созданные в его лаборатории нанотрубки могут состоять из трехмерной сети частиц кремния, связанных в единую конструкцию с помощью атомов кислорода. Очевидно, что именно кислород придает нанотрубкам столь высокую степень пластичности.

КНТ качественно отличаются от кремниевых нанопроволок и других Si-содержащих наноструктур [44] вследствие своей характерной внутренней полости. Она может быть наполнена различными полупроводниковыми материалами с заданным значением ширины запрещенной зоны. Такие материалы могут применяться в оптоэлектронике, например как наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства с возможностью перестройки длины волны. Другой причиной перспективности применения таких НТ в оптоэлектронике является тот факт, что они имеют более легкий эффект квантового ограничения при более высоких значениях побочной энергии, чем в случае квантовых проводников [30]. Гибкие нано-

трубки могут использоваться в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и деталей для изготовления нанороботов.

**Германиевые нанотрубки.** На данный момент начато изучение только структурных свойств ГНТ, поскольку известна единственная работа по их синтезу.

Результаты метода электронной дифракции подтвердили кристалличность структуры синтезированных ГНТ (рис. 4, б). А метод ТЭМ показал, что НТ имеют параметры кристаллической решетки  $3.26 \text{ \AA}$  (111) и  $1.97 \text{ \AA}$  (220) (стандартное значение для кристаллического Ge —  $5.66 \text{ \AA}$ ) (рис. 4, в). Причем ГНТ большего диаметра предпочитали (111) направление роста, а меньшего — (220).

ГНТ — очень многообещающий материал для различного применения в оптоэлектронике и полупроводниковой технике с хорошими полупроводниковыми и фотолюминесцентными свойствами. Сравнение физических свойств кремниевых и германиевых наноструктур с кристаллическими Si и Ge приведено в табл. 1.

## II. МОДЕЛИРОВАНИЕ

Наряду с попытками синтеза ГНТ и КНТ исследователи проводят работы по моделированию гипотетических трубок и предсказанию их свойств, используя современные методы. К ним относят метод DFT (density functional theory — теория функционала электронной плотности); методы молекулярной динамики (МД), основанные на Терцовом потенциале (кинетика процессов образования НТ, особенности структуры), Los Alamos псевдопотенциал (LANL2DZ).

Большая часть полученных или моделированных неорганических НТ (в том числе кремниевых и германиевых) имеют графитоподобную структуру, поэтому для создания и описания структуры моделей используют классификацию, впервые предложенную для углеродных НТ. Кроме того, если в случае углерода и некоторых других НТ возможно существование однослойных нанотрубок (ОСНТ) и многослойных нанотрубок (МСНТ), то для КНТ и ГНТ проведены работы по синтезу и моделированию только ОСНТ. Предложены модели как полых, так и интеркалированных НТ и нанокластеров.

### 1. Теоретическое моделирование кремниевых и германиевых нанотрубок и прогнозирование свойств

**Si и Ge нанотрубки.** Авторы статьи [58], применив комбинацию методов V3LYP [59], Los Ala-

### Сравнение физических свойств Si- и Ge-наноструктур с кристаллическими Si и Ge

Свойства и параметры	Si	КНТ	КНП	Ge	ГНТ	ГНП
Структурные: параметр КР* $a$ , нм	0.543	0.543	—	0.566	0.197 <sup>+</sup> 0.326 <sup>++</sup>	—
межплоскостное расстояние, нм	0.235	0.315	0.314	0.235	0.315	0.314+0.327
Электронные: ширина запрещенной зоны, эВ	1.08	—	—	0.785	—	—
Электрические: удельное электросопротивление, Ом·см	$2.5 \cdot 10^5$	—	20+150**	60	—	—
Магнитные: удельная магнитная восприимчивость, $\chi \cdot 10^6$	-11	—	—	-0.122 ÷ -0.147	—	—
Фото-активные: эмиссионный пик, нм	—	450	600+783	—	—	457+514
Оптические: отражательная способность	0.3	—	—	—	—	—
показатель преломления	3.87	—	—	3.4+3.6	—	—
Термодинамические: термопроводность при 25 °С, Вт/м·К	—	—	30+100	—	—	—
ТКЛР, (1/град)· $10^6$	2.3	—	—	5.8	—	—
Механические: модуль Юнга, кПа	10890	2.2***	—	—	—	—
прочность при изгибе, кПа	7+14	—	—	—	—	—
прочность при сжатии, кПа	49+56	—	—	69	—	—
твердость по Маосу/НВ/НV	240, 1000	—	—	6	—	—

\* Тип кристаллической решетки (КР) для наноструктур и кристаллов одинаков — кубическая гранецентрированная типа алмаза (КГЦТА); \*\*  $p$ -допирование атомами Zn и Au; \*\*\* эластичные КНТ; <sup>+</sup> для поверхности (220); <sup>++</sup> для поверхности (111).

мос псевдопотенциал LANL2DZ [60], предположили наличие у атомов Si и Ge в составе НТ  $sp^2$ -гибридизации, с образованием гексагональной структуры. Соответствующие оптимальные длины связи и углы для Si (4,4), Ge (4,4) НТ приведены на рис. 8.

Исходные принципы моделирования, основанные на DFT-теории, использовали авторы [58] для изучения электронных и геометрических свойств креслоподобных ОСКНТ и ОСГНТ в пределах от (3,3) до (9,9). В работе [61] представлены модели нехиральных (6,6)- и (10,0)-, а также хиральных (8,2)-КНТ, образованных сворачиванием гра-

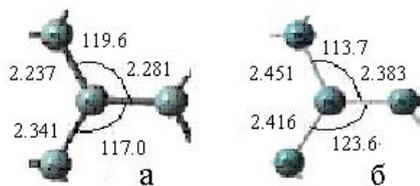


Рис. 8. Оптимальная длина связи (нм) и углы (град.) для 3 Si (4,4) кремниевых (а) и 3 Ge (4,4) германиевых (б) нанотрубок.

фитоподобных кремниевых структур. Проведен расчет энергетических и электронных состояний таких материалов методом DFT, из данных которого следует, что зигзагообразные (10,0)-НТ — полупроводники (узкая энергетическая щель), тогда как зигзагообразные (6,6)-НТ — металлы. Определено, что для сворачивания слоя, состоящего из атомов Si, в нанотрубку необходимо затратить 0.05 эВ на атом (для C — 0.04 эВ). Отмечено, что главная сложность состоит в получении графитоподобной  $sp^2$ -модификации Si.

В работе [62] представлены доказательства возможности существования наноструктур одномерного кремния — четырех-, пяти- и шестиугольных однослойных кремниевых нанотрубок (ОСКНТ) (рис. 9), на основании данных исследования атомной структуры, осуществленных с помощью компьютерного моделирования. Локальная геометрическая структура ОСКНТ отличается от локальной тетраэдрической структуры кубического алмазоподобного кремния, хотя число координации атомов ОСКНТ все еще остается четырехкратным. Ab initio вычисления показали, что ОСКНТ в ло-

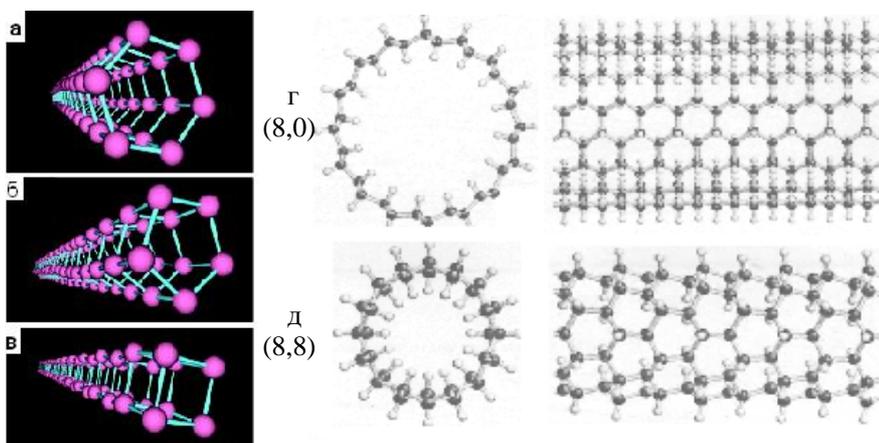


Рис. 9. Структура моделей однослойных кремниевых и германийсодержащих нанотрубок. Снимки гексагональных (а), пентагональных (б) и тетрагональных (в) ОСКНТ. Структура (8,0) (вверху) (г) и (8,8) (внизу) (д) герминовых нанотрубок. Показаны виды сбоку (справа) и торцы (слева) Ge-содержащих НТ.

кальном масштабе устойчивы в вакууме и имеют нулевое значение ширины запрещенной зоны.

**Si и Ge-содержащие нанотрубки.** Как уже упоминалось выше, прежде чем удалось синтезировать Si и Ge НТ в  $sp^2$ -модификации, существовало распространенное мнение, что такие наноструктуры нестабильны в чистом виде, так как наиболее энергетически выгодная конфигурация для элементов Si и Ge —  $sp^3$ , тогда как для УНТ —  $sp^2$ , которые получают путем свертывания графеновых сеток. Исходя из этого, в более ранних работах по моделированию исследователи выбрали два направления: моделирование для дальнейшего получения НТ на основе соединений Si и Ge (SiH, GeH); интеркалирование Si и Ge НТ атомами переходных металлов.

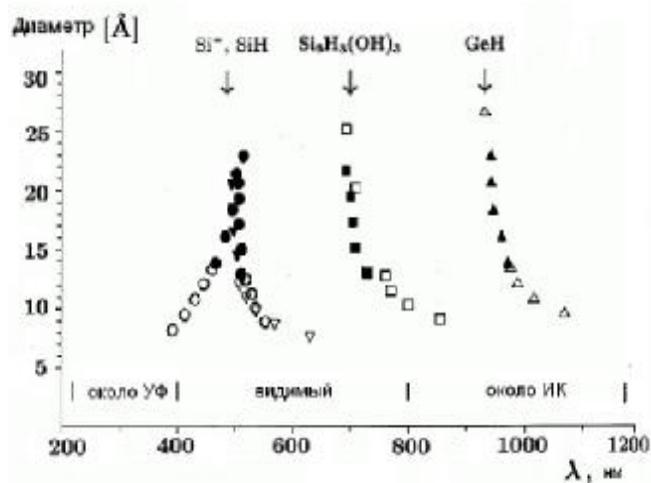


Рис. 10. Волновой интервал наноматериалов на основе элементов IV группы.

Намного приблизили решение проблемы получения Ge-содержащих НТ авторы статьи [63], которые синтезировали полигермин. В работе [64] авторы, используя метод DFT, показали, что нанотрубки на основе Si (SiH, силицид Ca (8,0), (8,8)) стабильны и энергетически жизнеспособны. Ширина запрещенной зоны таких НТ — 2.5 эВ. Аналогичным образом проводились исследования (8,0), (8,8) GeH НТ [65] (рис. 9), которые подобны по свойствам SiH НТ, с шириной запрещенной зоны 1.32—1.34 эВ.

Предсказанные свойства запрещенной зоны [66] свидетельствуют о том, что нанотрубки на основе элементов IV группы могут охватить фотолюминесценцию по широкой амплитуде длины волны от почти ИК-спектра (узкие герминовые трубки) до синих светоизлучающих больших трубок силана (рис. 10).

Перестраиваемые размеры запрещенной зоны делают нанотрубки на основе кремния и германия привлекательными в качестве потенциальных материалов для оптоэлектронных изделий.

## 2. Теоретическое моделирование модифицированных кремниевых и германиевых нанотрубок и прогнозирование свойств

Одним из эффективных путей регулирования свойств НТ является их химическое модифицирование, в частности, интеркалирование — введение атомов- или молекул-"гостей" (интеркалянтов) во внутреннюю полость ОСНТ, в пространство между слоями в МСНТ или в "межтрубные" области между соседними НТ в их ассоциатах.

Следует отметить, что в существующих на данный момент работах по моделированию модифицированных КНТ и ГНТ были созданы и исследованы модели только ОСНТ, интеркалированные в основном атомами переходных  $d$ -металлов, введенных во внутреннюю полость НТ.

**Si-интеркалированные НТ.** В ряде работ по созданию и изучению модифицированных моделей КНТ, проведенных В. Кумаром, А.К. Синх и И. Кавазое, а также другими группами исследователей [67—70], можно выделить следующие закономерности. Наиболее стойким кластером является структура  $Si_{12}M$  (рис. 11), которую называют "конечной"

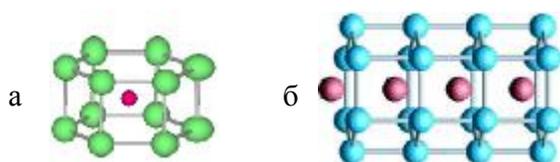


Рис. 11. Структура моделей "конечных"  $\text{Si}_{12}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  и  $\text{W}$ ) (а) и "бесконечных"  $\text{Ge}_{24}\text{M}_4$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) (б) НТ [71].

НТ, и используют как "строительный материал" для "бесконечных" НТ. Образование связей происходило вследствие взаимодействия атомов Si одного с другим по тыльным сторонам шестигранников. Атомами-интеркалянтами выступали переходные  $d$ -металлы: Cr, W, Mn, Fe, Co, Ni и  $s$ -элементы: H, Be. Их назначением являлась стабилизация структуры нанотрубки и изменение электронных и магнитных свойств.

В отличие от УНТ, где добавление металлов не изменяло их структуру, допирование Si НТ и Ge НТ очень важно для их стабилизации. Введение атомов Be давало положительный эффект. При соединении кластеров в нанотрубку происходила перестройка креслоподобной формы в гексагональную, что, в свою очередь, приводило к стабилизации "бесконечных" нанотрубок [70].

Показано [61], что переходные  $d$ -металлы в большей степени положительно влияют на стабилизацию металл-интеркалированных Si кластеров и трубок, вследствие их большой энергии связи со структурой (рис. 12, а). Однако Cr ведет к значительным искажениям структуры. Несмотря на подтверждение стабильности структуры  $\text{Si}_{12}\text{W}$  [68], перенос заряда между металлом и кластером является маленьким, и связь носит в основном ковалентный характер. В случае W, при соединении таких кластеров в нанотрубку, происходило искажение структуры вследствие того, что его атом больше, чем Si, и слишком велик для поддержания такой структуры [61].

Относительной стабильностью отличается сдвоенная призма  $\text{Si}_{18}\text{M}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ). В случае кластера  $\text{Si}_{24}\text{Cr}_3$  происходило искажение структуры. Добавление атомов H в  $\text{Si}_{12}\text{M}(\text{Mo}, \text{W})$ -кластер к каждому атому Si вызывало искажение структуры, так, что происходило ослабление связей переходной металл (ПМ)–Si и возрастала прочность  $sp^3$ -связей. Гексагоны становились нерегулярными по длине, Si–Si-связи укорачивались с 0.240 до 0.225–0.226 нм. Удаление атомов ПМ вело к упрочнению связей Si–H и стабилизации центральной симметрии пустых гидратированных SiH–

НТ. В случае Cr происходило его перемещение от центра к краю кластера. Для кластеров  $\text{Si}_{18}\text{M}_2$  адсорбция атомов водорода также приводит к искажениям, причем в случае Cr наиболее значительно (разрывы Si–Si-связей). В целом адсорбция H негативно сказывается на стабилизации таких кластеров, особенно в случае Cr. Но о положительном эффекте такого внедрения на другие свойства будет сказано ниже.

Структура гексагональной призмы  $\text{Si}_{12}\text{M}$  ( $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) — наиболее энергетически выгодная, за исключением Ni (рис. 12, б). Увеличение числа атомов ПМ и кремния в структуре приводит, в основном, к росту энергии связи, но идеальная планарная структура и наибольшая энергия связи достигается при размещении 1 атома ПМ между двумя кольцами. Отсюда следует, что данные атомы, как для "конечных", так и "бесконечных" НТ, благотворно влияют на их стабилизацию (кроме Ni, в случае "конечных" НТ).

Модифицированные КНТ проявляют как электропроводные, так и магнитные свойства (в отличие от кристаллического кремния — диамагнети-

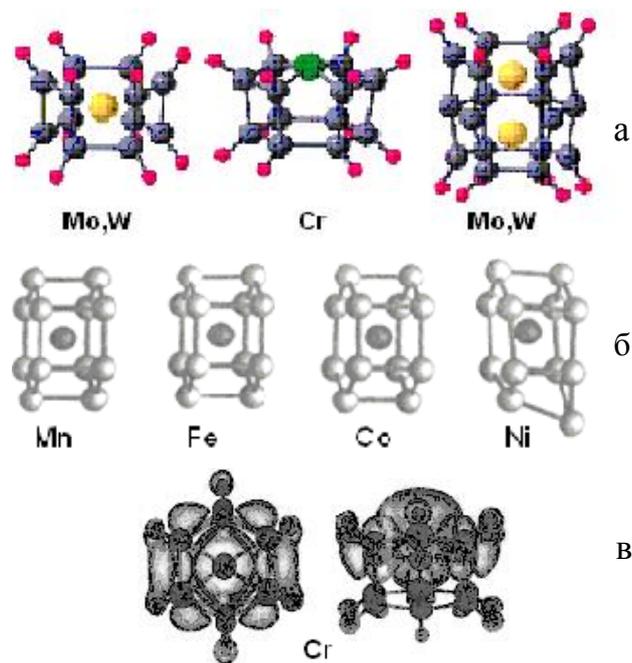


Рис. 12. Модели КНТ, допированных атомами переходных металлов: а —  $\text{Si}_{12}\text{MH}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ),  $\text{Si}_{12}\text{CrH}_{12}$ ,  $\text{Si}_{18}\text{M}_2\text{H}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) кластеров; б — наиболее энергетически выгодная структура конечных нанотрубок со стехиометрией  $\text{Si}_{12}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) с минимальной энергией образования; в — два вида изоперспективы спиновой поляризации для  $\text{Si}_{12}\text{CrH}_{12}$  (вид сверху и главный вид).

ка). "Конечные" КНТ проявляют свойства полупроводников, а "бесконечные" — металлов [61].

Обычно в металл-интеркалированных Si-кластерах магнитные моменты (ММ) допантов подавлены вследствие сильной гибридизации *d*-орбиталей ПМ с *sp*-орбиталями атомов Si. Но при соединении кластеров в НТ длины Si-Si и ПМ-Si связи увеличиваются, что приводит к уменьшению гибридизации (так как орбитали кремния участвуют в соединении с соседними кластерами). Все это может вести к развитию ММ на атомах ПМ, особенно, для элементов с большими атомными моментами.

$\text{Si}_{12}\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) "конечные" НТ — диамагнетики. Присоединение 12 атомов Н дает эффект только в случае  $\text{Si}_{12}\text{CrH}_{12}$  — индуцируется ММ  $4\mu_{\text{B}}$  (рис. 12, в). Моделирование в области соединения "конечных" НТ в бесконечные не проводилось, поэтому судить о возможности появления ММ для этих атомов пока невозможно.

В случае атомов Mn и Fe рост значений местных ММ происходит вследствие увеличения числа атомов допанта при неизменном Si. При этом для Fe наблюдается переход из антиферромагнитного ( $\text{Si}_{24}\text{Fe}_2$ ,  $\text{Si}_{36}\text{Fe}_3$ ) в ферромагнитное ( $\text{Si}_{36}\text{Fe}_5$ ,  $\text{Si}_{48}\text{Fe}_4$ ) состояние, у Mn — спины соседних атомов связаны антиферромагнитно ( $\text{Si}_{24}\text{Mn}_{2,3}$ ,  $\text{Si}_{48}\text{Mn}_4$ ), в других случаях — ферромагнитно.

Установлено, что бесконечные  $\text{Si}_{24}\text{Fe}_4$  нанотрубки — ферромагнитны.  $\text{Si}_{24}\text{Mn}_4$  — антиферромагнитны, но линия ферромагнитного состояния только на 0.03 эВ выше от ширины запрещенной зоны главных спиновых связей возле энергии Ферми. Таким образом, они могут являться полупроводниками, благодаря индуцированию небольшого смещения в энергии Ферми.

Значение местного магнитного момента на каждом атоме Fe практически идентично значению для монокристалла железа и равно 1.0–2.6  $\mu_{\text{B}}$ ; Mn — 0–3.6  $\mu_{\text{B}}$ . Причем наибольшее значение достигается в центре НТ, наименьшее — по краям. Содопированные НТ в большинстве диамагнитны, местный ММ составляет 0–2  $\mu_{\text{B}}$ . В случае Ni значение местного ММ практически всегда равно 0.

ПМ-допированные НТ кремния представляют интерес для кремний-спинтронных и для других наноразмерных магнитных устройств.

**Ge-интеркалированные НТ.** В работе [71] проведен анализ интеркалированных кремниевых и германиевых нанотрубок с использованием *ab initio* вычислений общей энергии. Нанотрубки проявляют металлические свойства. Причем атомы

металла только стабилизируют кремний и германий в трубчатой форме, а не обуславливают их металличность. Атомы переходных металлов типа Mn и Fe, которые являются ферромагнетиками, вводят в НТ с целью создания наномагнитов (рис. 11, б). Также были получены антиферромагнитные и ферромагнитные фазы. Новым аспектом этих магнитных нанотрубок является возможность получения полуметаллических нанотрубок, которые могли быть интересны для нано-спинтронного применения.

Авторы работы [72], используя *ab initio* DFT-вычисления, показали, что пентагональные и гексагональные нанотрубки Ge стабилизируются в антипризмной структуре допированием атомами Mn. В обоих случаях "конечные" нанотрубки металличны и ферромагнитны. Гексагональные НТ имеют наивысшие ММ 3.06  $\mu_{\text{B}}$  на каждый атом Mn. Пентагональные НТ показали переход из ферромагнитного в ферромагнитное состояние, которое позволяет использовать их как нанопьезомагниты. А в работе [73] продемонстрировано, что ГНТ могут быть стабилизированы интеркалированием атомами V, Nb, Mo, W. В этом случае V и Nb-допированные НТ металличны, а добавление Mo и W к ГНТ ведет к их стабилизации и к проявлению полупроводниковых свойств (ширина запрещенной зоны ГНТ в случае W равна 0.5 эВ). Это, в свою очередь, открывает новые возможности для развития будущего нанотехнологий.

В заключение следует отметить следующее. Наноструктуры на основе кремния и германия могут применяться в оптоэлектронике, например как наноразмерные лазеры и светоизлучающие устройства с возможностью перестройки длины волны. Другой причиной перспективности применения таких НТ в оптоэлектронике является тот факт, что они имеют более легкий эффект квантового ограничения при более высоких значениях побочной энергии, чем в случае квантовых проводников. Гибкие нанотрубки кремния могут использоваться в качестве катализаторов, управляемых лазерных резонаторов и деталей для изготовления нанороботов.

За относительно короткий период, прошедший с момента получения первых кремниевых и германиевых нанотрубок, еще не накоплен значительный объем экспериментальных и теоретических сведений об этих и родственных наноструктурах. Предложены методы синтеза, изучены морфология, некоторые свойства, развиты атомные модели структуры и определен ряд особенностей электронного строения и химической связи в крем-

ниевых и германиевых нанотрубок.

В отличие от "классических" углеродных нанотрубок и нанотубулярных структур слоистых неорганических соединений для синтеза кремниевых нанотрубок наиболее эффективны темплатный и химический методы. В современных исследованиях большое внимание уделяется темплатному методу, который позволяет получать наноструктуры заданной геометрической формы. При этом, однако, структура получаемых трубок далека от идеальной цилиндрической, а в их состав, как правило, входят темплатные вещества. Успешно развиваются и химические методы получения НТ. Они позволяют осуществить синтез в широком интервале температур, в различных растворителях, использовать и удалять темплат. Недостаток химического гидротермального метода состоит в том, что в наноструктурах содержатся отдельные элементы реакционной среды. В настоящее время трудно отдать предпочтение конкретному методу синтеза, что обусловлено отставанием материаловедческих и технологических исследований неорганических нанотрубок. В то же время не скомпенсированные связи поверхностных атомов кремниевых и германиевых наноструктур создают возможности получения новых веществ, обладающих необычной адсорбционной и химической активностью.

Достигнутые исследователями результаты имеют большое значение для развития химии кремния и германия в наноразмерном масштабе и понимания специфики свойств нанотубулярных элементов в сравнении с их кристаллическими формами, открывая широкие перспективы их технологического использования.

**РЕЗЮМЕ.** Відкриття нової алотропної форми вуглецю — вуглецевих нанотрубок — привело до появи багатьох досліджень, спрямованих на пошук та прогнозування інших неорганічних сполук, які спроможні утворювати нанотубулярну форму. Безпосередню увагу привертають елементи, розташовані в одній групі з вуглецем, а саме кремній та германій. Головна частина роботи присвячена як опису основних методів синтезу, так і моделюванню атомної структури кремнієвих та германієвих нанотрубок. Розглянуто властивості та області застосування нанотубулярних форм кремнію та германію.

**SUMMARY.** The discovering a new allotropic form of carbon — carbon nanotubes — has caused numerous researches, directional on searching for and prediction of other inorganic substances, capable to create a nanotubular form. The immediate attention is attracted with

carbon located in one group with carbon, in particular, silicon and germanium. The main body of this work is devoted both exposition of basic methods of synthesis, and simulation of atomic structure silicon (SiNTs) and germanium nanotubes (GeNTs). The possible methods of synthesis of such substances and fields of their application are offered.

1. Iijima S. // Nature (London). -1991. -**354**. -P. 56.
2. Mintmire J.W., Dunlор B.L., White C.T. // Phys. Rev. Lett. -1992. -**68**. -P. 631.
3. Tenne R., Margulis L., Genut M. et.al. // Nature (London). -1992. -**360**. -P. 444.
4. Rubio A., Corkill J.L., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. -1994. -**49**. -P. 5081.
5. Blase X., Rubio A., Louie S.G. et.al. // Eur. Lett. -1994. -**28**. -P. 335.
6. Miyamoto Y., Rubio A., Louie S.G., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. -1994. -**50**. -P. 18360.
7. Lee Y.B. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**85**, № 5. -P. 999—1001.
8. Jang J. // Adv. Mater. -2004. -**16**, № 9—10. -P. 799—802.
9. Kasuga T., Hiramats M., Hoson A. et. al. // Ibid. -1999. -**15**, № 11. -P. 1307—1311.
10. Jiang Z.Y., Xie Z.X., Zhang X.H. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**378**. -P. 313.
11. Hollingsworth J.A., Poojary D.M., Clearfield A., Buhro W.E. // J. Amer. Chem. Soc. -2000. -**122**. -P. 3562.
12. Wang X.D., Gao P.X., Li J. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1732.
13. Loiseau A., Willaime F., Demoncey N. et al. // Phys. Rev. Lett. -1996. -**76**. -P. 4737.
14. Saito Y., Maida M. // J. Phys. Chem. A. -1999, -**103**, № 10. -P. 129.
15. Steinhart M., Wendorff L.H., Greiner A. et al. // Science. -2002. -**296**. -P. 1997.
16. Bao H.C., Xu Z., Hong H.M. et al. // Scr. Mater. -2004. -**50**. -P. 19.
17. Wang D., Yu D., Peng Y. et al. // Nanotechnology. -2003. -**14**. -P. 748.
18. Mo M.S., Zeng J.H., Liu X.M. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1658.
19. Liu X.Y., Zeng J.H., Zhang S.Y. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**374**. -P. 348.
20. Prinz V.Y., Chekhovskiy A.V., Preobrazhenskii V.V. et al. // Nanotechnology. -2002. -**13**. -P. 231.
21. Deneke C., Muller C., Jin-Phillipp N.Y., Schmidt O.G. // Semicond. Sci. Technol. -2002. -**17**. -P. 1278.
22. Sinnott S.B., Andrews R. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. -2001. -**26**. -P. 145.
23. Rao C.N.R., Satishkumar B.C., Govindaraj A., Nath M. // Chem. Phys. Phys. Chem. -2001. -**2**. -P. 78.
24. Покропивний В.В. // Порошковая металлургия. -2001. -**11**, № 12. -P. 51.
25. Захарова Г.С., Еняшин А.Н., Ивановская В.В. и др. // Инж. физика. -2003. -**5**. -P. 47.
26. Li B.X., Jiang M., Cao P.L. // J. Phys. Cond. Matt. -1999. -**11**. -P. 8517.

27. Alford J.M., Laaksonen R.T., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. -1991. -**94**. -P. 2618.
28. Sha J., Niu J., Ma X. et al. // Adv. Mater. -2002. -**14**. -P. 1219.
29. Mu Ch., Yu Y., Liao W et al. // Appl. Phys. Lett. -2005. -**87**. -P. 113104.
30. Jeong S.Y., Kim J., Yang H. et al. // Adv. Mater. -2004. -**15**. -P. 1172.
31. Hu J., Bando Y., Liu Z. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. -2004. -**43**. -P. 63.
32. Chen Y.W., Tang Y.-H., Pei L.-Z., Guo C. // Adv. Mater. -2005. -**17**. -P. 564.
33. [http://www.eurekalert.org/pub\\_releases/2005-06/uoia-tfo061405.php](http://www.eurekalert.org/pub_releases/2005-06/uoia-tfo061405.php).
34. Mei Y.F., Siu G.G., Li Z.M. et al. // J. Cryst. Growth. -2005. -**285**. -P. 59.
35. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J.G. // Appl. Phys. Lett. -1993. -**62**. -P. 657.
36. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // Electrochem. Soc. Proc. -1997. -**97**. -P. 216.
37. Mazurenko Y.A., Gerasimchuk A.I. // J. Phys. IV. -1995. -**5**. -P. 547.
38. Mazurenko Y.A., Ovsianikov V.P., Gerasimchuk A.I. // Proc. 4-rd Internl. Symp. on Structural and Funct. Grad. Mater. -1998. -Dresden, Germany. -P.124—127.
39. Gerasimchuk A.I., Mazurenko Y.A. // Proc. Chem. Vapor Deposition XVI and EUROCV. -2003. -**14**. -P. 689.
40. Gerasimchuk A.I., Volkov S.V., Mazurenko Y.A., Ovsianikov V.P. // Abstr. Proc. Chem. Vapor Deposition XVI and EUROCV. -2003. -A 297.
41. Philip J., Walker L., Thrower P.A. // Chemistry and Physics of Carbon. -New York: Dekker, 1971. -Vol. 7.
42. Tu Y. // Appl. Phys. Lett. -2002. -**80**, № 21. -P. 3462.
43. Cui H., Zhou O., Stoner B.R. // J. Appl. Phys. -2000. -**88**, № 10. -P. 6072.
44. Shingubara S., Okino O., Salama Y. et al. // Solid-State Electron. -1999. -**43**. -P. 1143.
45. Mu C., Yu Y.X., Wang R.M. et al. // Adv. Mater. -2004. -**16**. -P. 1550.
46. Frank Tsui // Session C10 - Nanotubes and Related Materials: Growth & Characterization II. -Minneapolis, Minnesota, USA, 2000.
47. Казаков В.Г. // Соровский образоват. журн. -1997. -**1**. -P. 107.
48. Goldberger J. He R., Zhang Y. et al. // Nature. -2003. -**422**. -P. 599.
49. Zhu Y.C., Bando Y., Xue D.F. // Appl. Phys. Lett. -2003. -**82**. -P. 1769.
50. Meng X.M., Hu J.Q. // Ibid. -2003. -**83**. -P. 2241.
51. [http://www.inorg.chem.msu.ru/matsci/hydrothermal/pdf/hydrothermal\\_meskin.pdf](http://www.inorg.chem.msu.ru/matsci/hydrothermal/pdf/hydrothermal_meskin.pdf).
52. Gogotsi Y., Libera J.A., Yoshimura M. // J. Mater. Res. -2000. -**15**. -P. 2591.
53. Libera J. A. Gogotsi Y. // Carbon. -2001. -**39**. -P. 1307—1318.
54. Calderon-Moreno J.M., Yoshimura M. // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**. -P. 741.
55. Zhang M., Kan Y.H., Zhang Q.J. et al. // Chem. Phys. Lett. -2003. -**379**. -P. 81.
56. Schmidt O.G., Eberl K. // Nature (London). -2001. -**410**. -P. 168.
57. Ono T. // Appl. Phys. Lett. -1997. -**70**. -P. 1852.
58. Pradhan P., Ray A.K. // J. Comp. Th. Nanosci. -2006. -**3**. -P. 128.
59. Becke A.D. // J. Chem. Phys. -1993. -**98**. -P. 5648.
60. Hay P.J., Wadt W.R. // Ibid. -1995. -**82**. -P. 270.
61. Fagan S.B., Baierle R.J., Mota R. et al. // Phys. Rev. B. -2000. -**61**, № 15. -P. 9994.
62. Bai J., Zeng X.C., Tanaka H., Zeng J.Y. // PNAS. -2004. -**101**. -P. 9.
63. Vogt G., Brandt M.S., Stutzmann M. et al. // Adv. Mater. -2000. -**12**. -P. 1278.
64. Seifert G., Kohler T., Urbassek H.M. et al. // Phys. Rev. B. -2001. -**63**. -P. 193409.
65. Seifert G., Kuhler Th., Hajnal Z. et al. // Solid State Commun. -2001. -**119**. -P. 653.
66. Frauenheim Th. // Nanotubes and nanowires. SPIE Annual Meeting, 2003.
67. Singh A.K., Briere T., Kumar V. et al. // Phys. Rev. Lett. -2003. -**91**. -P. 146802.
68. Hiura H, Miyazaki T., Kanayama T. // Ibid. -2001. -**86**. -P. 1733.
69. Kumar V. // Ibid. -2003. -**90**. -P. 055502.
70. Singh A.K., Kumar V., Kawazoe Y. // J. Mater. Chem. -2004. -**4**, № 4. -P. 555—563.
71. Singh A.K., Kumar V., Briere T.M., Kawazoe Y. // Nano Lett. -2002. -**2**. -P. 1243.
72. Singh A.K., Kumar V., Kawazoe Y. // Phys. Rev. B. -2004. -**69**. -P. 233406.
73. Singh A.K., Kumar V., Kawazoe Y. // Eur. Phys. J.D. -2005. -**34**. -P. 295—298.