



**Институт нанотехнологий микроэлектроники
Российской академии наук**

СИНТЕЗ И ЛЕГИРОВАНИЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Павлов
Александр
Александрович

МОСКВА
2024

УДК 53
ББК 22
П 12

А.А. Павлов. Синтез и легирование массивов углеродных нанотрубок. / М.: РАН, 2024. 198 с.

На основе авторских теоретических моделей представлен анализ закономерностей образования наночастиц катализаторов. Продемонстрировано комплексное экспериментальное и теоретическое изучение принципов легирования углеродных нанотрубок в процессе синтеза и выявлены принципы и факторы, определяющие их синтез. Исследованы физические основы плазмохимического легирования углеродных нанотрубок после их синтеза, предложена термодинамическая модель уменьшения энергии распада прекурсоров в газовом разряде с образованием легирующих элементов. Предложенные физико-математические модели, методы синтеза и легирования массивов углеродных нанотрубок позволяют оптимизировать технологические параметры синтеза массивов нанотрубок с требуемыми свойствами для изделий кремний-углеродной наноэлектроники.

Книга предназначена для преподавателей, научных работников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области наноэлектроники.

При поддержке Минобрнауки РФ и Российской академии наук
в рамках программы
Государственной поддержки научных исследований

Содержание

Предисловие.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА.....	10
1.1. Процессы, которые происходят при синтезе углеродных нанотрубок с участием катализатора.....	10
1.2. Физические принципы формирования наночастиц катализаторов в газовой фазе с летучим катализатором на примере ферроцена.....	11
1.3. Физические принципы формирования кластеров на кремниевой подложке чистой и покрытой слоем оксида. Необходимость буферного слоя.....	13
1.4. Физические принципы формирования наночастиц катализатора из тонких пленок металла на поверхности буферных слоев.....	16
1.5. Физические принципы и закономерности протекания физико-химических процессов при формировании катализатора на основе тонких пленок, образующих буферный и каталитический слой.....	21
1.6. Влияние поверхностного натяжения на растворимость углерода в наночастицах катализатора.....	33
1.7. Краткие выводы.....	36
2. МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УНТ.....	37
2.1. Термодинамическая модель образования наноразмерных частиц катализатора в газовой фазе.....	37
2.2. Функция распределения частиц по размерам.....	39
2.3. Вычисление размеров металлических кластеров.....	42
2.4. Сопоставление экспериментальных и расчетных распределений наночастиц катализатора.....	43
2.5. Разработка гидродинамической модели формирования наночастиц катализатора.....	48
2.6. Краткие выводы.....	59

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ РОСТА.....	61
3.1. Синтез углеродных нанотрубок как перспективное направление кремний-углеродной наноэлектроники.....	61
3.2. Экспериментальное исследование физических принципов и закономерностей синтеза углеродных нанотрубок.....	62
3.3. Моделирование растворимости углерода в наночастицах никелевого катализатора [159, 160].....	70
3.4. Моделирование зависимости скорости роста от давления в реакторе на основе термодинамического рассмотрения процессов пиролиза.....	73
3.5. Моделирование физико-химических процессов кинетики каталитического синтеза углеродных нанотрубок [264-265].....	81
3.6. Расчет скорости роста углеродных нанотрубок.....	91
3.7. Краткие выводы.....	93
4. ИЗУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА НА ПРИМЕРЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ.....	95
4.1. Особенности легирования углеродных нанотрубок.....	95
4.2. Выявление физических принципов управления свойствами углеродных нанотрубок в процессе синтеза в атмосфере аммиака.....	99
4.3. Изучение морфологии углеродных нанотрубок, легированных азотом в процессе синтеза.....	100
4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия углеродных нанотрубок, легированных азотом.....	105
4.5. Комбинационное рассеяние света в образцах углеродных нанотрубок, синтезированных при различных температурах.....	109
4.6. Термостимулированные измерения тепловых эффектов в нанотрубках, легированных азотом.....	117
4.7. Термодинамика легирования углеродных нанотрубок азотом.....	123
4.8. Вычисление проводимости легированных углеродных нанотрубок.....	133

4.9. Квантово-химический расчет энергии связи азота на углеродных нанотрубках.....	134
4.10. Краткие выводы.....	135
5. ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОСЛЕ ИХ СИНТЕЗА.....	137
5.1. Плазменная обработка углеродных нанотрубок после синтеза в аммиаке и водороде.....	137
5.2. Термодинамика фугитивности газов в плазмохимическом разряде.....	139
5.3. Физические принципы взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками в плазме газового разряда.....	147
5.4. Квантово-механический расчет величины работы выхода углеродной нанотрубки.....	153
5.5. Моделирование процессов разогрева нанокатодов при протекании тока эмиссии.....	156
5.6. Экспериментальное снижение сопротивления углеродных нанотрубок и стабилизация эмиссии путем обработки массивов в плазме аммиака.....	162
5.7. Краткие выводы.....	165
Заключение.....	166
Литература.....	169

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая читателю книга является результатом многолетних исследований, объединивших научные, технологические и аналитические возможности многих научных и образовательных организаций на территории России и стран Содружества. Монография состоит из 5 разделов, взаимодополняющих и, во многом, проистекающих друг из друга, демонстрируя эволюцию мысли от поиска фундаментальных особенностей отдельных процессов до создания технологий, способных лечь в основу широкого класса устройств.

Первый раздел монографии посвящен изучению физических процессов формирования наночастиц катализаторов, которые являются основой для роста углеродных нанотрубок на планарных подложках. Продемонстрирована термодинамическая модель образования наночастиц катализатора из газовой фазы, позволяющая предсказывать распределения наночастиц катализаторов по размерам, опираясь на параметры технологического режима и свойства вещества катализатора.

Во втором разделе вниманию читателя представлены результаты изучения физико-химических процессов взаимодействия катализатора с веществом подложки, преобразования вещества при технологических обработках, а также влиянию качества поверхности на формирования наночастиц катализатора. Представлена гидродинамическая модель плавления тонкой пленки, взаимодействующей с подложкой с образованием наночастиц катализатора.

Третий раздел посвящен изучению синтеза углеродных нанотрубок методом CVD. В нем представлены эксперименты, описывающие рост УНТ при различных условиях и предложены результаты создания двух моделей, которые описывают процессы роста УНТ:

Первая модель термодинамическая, описывает пиролиз из газовой фазы. Из этой модели следуют алгоритмы вычисления активности углерода в реакторе. Кроме того, она дает объяснения факту уменьшения скорости роста нанотрубок при повышении общего давления в реакторе.

Вторая модель является кинетической. Она интегрирует результаты предыдущих моделей и позволяет рассчитать скорость роста УНТ в зависимости от условий в реакторе. Это дает возможность управлять синтезом нанотрубок и выбирать условия для получения массивов нанотрубок с заданной геометрией и свойствами.

В четвертом разделе изучаются процессы легирования при синтезе УНТ и происходит моделирование внедрения примесей в нанотрубку с образованием примесных и собственных дефектов. Изучение проводится на примере азота. Кроме того, продемонстрирован частный, но важный результат по метрологии гравиметрического анализа УНТ, а именно развита математическая модель десорбции с массива углеродных нанотрубок.

В пятом разделе предложены результаты изучения процессов легирования в плазме газового разряда. Выявленные закономерности плазмохимического

легирования позволили разработать технологию легирования углеродных нанотрубок водородом и азотом.

Надеюсь, что данная работа поможет научным работникам, аспирантам и студентам более глубоко погрузиться в проблематику синтеза и управления свойствами углеродных нанотрубок, закономерности их легирования, в строгом соответствии с условиями проведения технологических процессов.

Александр Павлов

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время подавляющее количество микро- и нанoeлектронной продукции изготавливается методами кремниевой планарной технологии, которая непрерывно развивается и совершенствуется. В течение последних 40 лет закон Мура остается справедливым для развития микроэлектроники, число элементов на кристалле удваивается каждые 18 месяцев. К настоящему моменту достигнуты размеры элементов порядка нескольких нанометров, являющиеся практическим пределом в повышении степени интеграции в рамках планарной технологии. Данное обстоятельство связано как с законами фундаментальной физики, так и с экономическими проблемами.

Дальнейшее развитие технологии предполагается осуществлять не путем уменьшения размеров элементов интегральных схем (ИС), а за счет использования трехмерной архитектуры транзисторов и добавлением специальных функций к кремниевым ИС за счет комбинации с 0D, 1D, 2D или даже 3D наноструктурами. Среди существующих наноструктур отдельно следует выделить углеродные наноструктурированные материалы, из-за уникальных свойств атомов углерода при организации аллотропных форм различной морфологии: фуллеренов (0D), нанотрубок (1D), графена (2D), графита (3D) и алмаза (3D). Данные аллотропные формы обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами, которые в сочетании с интегральными кремниевыми структурами обеспечивают возможность создания уникальных элементов нанoeлектроники и формируют основы кремний-углеродной нанoeлектроники.

Важные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) и графена дают надежду на возможность создания технологий, полностью изменяющих ситуацию в микроэлектронике. Исследователи сделали грандиозный прогресс в лабораторных исследованиях УНТ. Например, еще в 1998 году был продемонстрирован транзистор на основе одной полупроводниковой нанотрубки, а в 2007 году было анонсировано радиоприемное устройство на основе одной УНТ. После 2012 года интенсивно исследуются плазмонные процессы в углеродных наноструктурах. С практической точки зрения УНТ обладают достаточно высокой подвижностью заряда, могут пропускать высокие плотности тока, имеют малую емкость, отличные тепловые и механические свойства. Поэтому исследования с целью их применения в нанoeлектронике быстро расширяются.

Новым направлением углеродной нанoeлектроники является разработка изделий плазмоники. Графен и углеродные нанотрубки, обладающие хорошими электронными, фотонными и механическими свойствами, идеально подходят для использования в качестве просветляющих и собирающих слоев в фотовольтаике. В последние годы пленки из графена и углеродных нанотрубок послужили основой для значительного прогресса в создании солнечных элементов с планарным гетеропереходом. Их использование ведет к снижению стоимости изготовления, улучшенной эффективности преобразования энергии, повышению КПД в целом. Пленки из графена и УНТ обладают отличными оптоэлек-

тронными свойствами, к их достоинствам относится высокая проводимость и прозрачность – оптическое пропускание на длине волны 550 нм выше 90%, таких значений трудно достичь для электродных материалов на основе оксидов металлов. Кроме того, они являются гибкими и их можно использовать для изготовления гибких тонкопленочных солнечных элементов, кроме того, они не растрескиваются, как ИТО. Микротрещины в ИТО могут распространяться и приводить к резкому снижению электропроводности при циклических испытаниях. Использование превосходных оптоэлектронных и механических свойств графена и УНТ открывают перспективы реализации гибких и высокопроизводительных солнечных элементов, расширяя их область применения до носимых систем в качестве источника питания.

Интеграция оптических и электронных схем открывает возможность повышения их эффективности в области передачи и обработки информации в силу преимущества большой полосы пропускания и компактности. Оптические межкомпонентные соединения превосходят электрические за счет своей большой рабочей пропускной способности при передаче данных. Однако традиционные оптические устройства принципиально ограничены законом дифракция. Плазмонные элементы на основе углеродных нанотрубок позволяют создавать волноводы нанометрового размера, что ниже предела дифракции. Полупроводниковые и металлические одностенные углеродные нанотрубки могут использоваться в качестве различных чувствительных элементов на основе плазмонных эффектов.

Для дальнейшего развития понимания методов формирования различных функциональных наноструктур на основе одиночных УНТ и их массивов, графена, и гибридных наноструктур кремний-углеродной наноэлектроники требуется проведение фундаментальных исследований в области технологии синтеза вертикальных массивов углеродных нанотрубок высокого качества. Развитие этой технологии тормозит высокая сложность физико-химических моделей синтеза УНТ и отсутствие достоверных моделей процессов, которые синтез сопровождают. Недостаточно понимание процессов формирования наночастиц катализаторов, качество которых определяет качество нанотрубок. Процесс синтеза УНТ является многопараметрическим. Поэтому его оптимизация без адекватных физико-математических моделей чрезвычайно трудная и затратная задача. Много вопросов вызывает легирование и управление свойствами нанотрубок после окончания процессов синтеза. Для их понимания необходимо развитие моделей физических процессов в нанотрубках и дальнейшее исследование их электрофизических свойств в зависимости от их морфологии, фазового и элементного состава, кристаллической структуры, определяемых условиями их формирования. Проведение этих исследований должно привести к прорывным научным результатам по свойствам и возможным применениям нового класса углеродных наноматериалов. Данная работа вносит посильный вклад в актуальную проблему изучения физических процессов формирования массивов углеродных нанотрубок для кремний-углеродной наноэлектроники.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПРИНЦИПОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА

1.1. Процессы, которые происходят при синтезе углеродных нанотрубок с участием катализатора

Синтез вертикальных массивов углеродных нанотрубок на кремниевых пластинах, изготовленных по планарной технологии, расширяет спектр базовых элементов кремниевой электроники, например: [1 - 11].

Экспериментально установлена связь технологии синтеза углеродных нанотрубок со свойствами полученного массива углеродных нанотрубок и устройств на их основе. Это выводит на первый план понимание физико-химических механизмов, сопровождающих синтез массивов углеродных нанотрубок. Для их выращивания используются подложки кремния, покрытые буферным слоем с толщиной от 10 до 50 нм. В качестве буферного слоя чаще всего используются титан или нитрид титана, которые обладают проводящими свойствами [12]. В качестве катализатора применяются, как правило, переходные металлы, которые наносятся на буферный слой в виде однокомпонентных или многокомпонентных покрытий [12-14]. Источником углерода являются ацетилен, метан, закись углерода и другие углеводороды. Таким образом, термодинамическая система, в которой растет массив углеродных нанотрубок, насчитывает большое количество компонентов, находящихся в процессе синтеза в различных фазовых состояниях: газообразном, жидком и твердом.

В процессе синтеза можно выделить следующие физико-химические процессы:

- пиролиз углеводородов;
- диффузия в газовой и жидкой фазах;
- растворимость атомов в материале катализатора;
- пересыщение катализатора углеродом с последующим распадом твердого раствора на поверхности катализатора в виде растущей углеродной нанотрубки;
- другие процессы, от которых может зависеть кинетика роста углеродных нанотрубок [15,16].

Также необходимо рассматривать случаи, в которых скорость роста углеродных нанотрубок падает до нуля. Это происходит из-за скопления продуктов разложения углеводородов на поверхности катализатора, которые препятствуют доступу углерода из газовой фазы реактора к кластеру [17,18]. Без глубокого понимания этих процессов нельзя разработать технологию создания качественных элементов нанoeлектроники с применением УНТ.

Существует несколько способов получения углеродных нанотрубок, например, описанные в [1]. Это высокотемпературные (синтез в дуговом разряде, солнечной печи, методом лазерной абляции) и низкотемпературные методы хими-

ческого парофазного осаждения или CVD. Разработаны и новые промышленные способы производства больших объемов нанотрубок. Но для развития кремний-углеродной наноэлектроники подходит преимущественно CVD метод [1, 19-23]. В дальнейшем будет рассматриваться именно он, причем синтез массивов углеродных нанотрубок будет рассматриваться с использованием кремниевой подложки, на которой сформирована тонкопленочная система, обеспечивающая формирование наночастиц катализатора, из которых растет массив нанотрубок.

Управляемый процесс синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) возможен, когда имеет место воспроизводимость результатов осуществления технологического процесса. Путь к достижению управляемости лежит через выяснения закономерностей, сопровождающих тот или иной технологический процесс, и формулировке требований к его элементам. Важным этапом, который предопределяет успех синтеза, является формирование наночастицы катализатора. Результаты многочисленных исследований установили [24], что морфология, диаметр и скорость роста определяются катализатором [25, 26]. Таким образом, для того, чтобы вырастить качественный вертикальный массив нанотрубок, необходимо сформировать однородный по размерам и плотности ансамбль наночастиц катализатора. Для того чтобы сформулировать предварительные требования к катализатору рассмотрим процессы, которые происходят при синтезе УНТ, с участием катализатора, а также связь результатов синтеза с веществом и параметрами формирования катализатора.

1.2. Физические принципы формирования наночастиц катализаторов в газовой фазе с летучим катализатором на примере ферроцена

Формирование наночастиц из летучего катализатора исследовалось в работах [27-33]. Для исследования физических принципов формирования наночастиц катализаторов в газовой фазе была использована установка синтеза с реактором горизонтального типа. В реактор подавались контролируемые потоки аргона в качестве газа-носителя и проводилась дозированная инъекция раствора ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в *p*-ксилоле C_8H_{10} . Формирование наночастиц катализатора проводилось в следующих условиях: температурный режим в зоне реакции $700^\circ \div 1200^\circ \text{C}$, концентрация катализатора в углеводородной смеси $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ - $0,1 \div 10,0\%$, скорость поступления аргона как газа-носителя $10 \div 1000 \text{ см}^3/\text{мин}$. Наночастицы катализатора улавливались на медную сетку, установленную на выходе из реакторной трубки. Температура в данной части реактора составляла не более 250°C . Падение температуры после зоны нагрева был достаточно резким, кластер менее чем за секунду (при заданной скорости потока газа-носителя) выходил из высокотемпературной рабочей зоны. Поэтому процессы коагустации кластеров (их диффузии и спекания) были остановлены. Образованные в рабочей зоне кластеры фиксировались быстрым понижением температуры, и их размеры не изменялись. Можно сделать пред-

положение, что сохраняется распределение кластеров по размерам. Синтез кластеров происходил при различных температурах: 850, 950 и 1050 °С, при заданной концентрации источника железа в углеводородной смеси ферроцена с ксилолом. Скорость газа-носителя (Ar) составила 100 см³/мин. Размеры полученных кластеров катализатора определялись на просвечивающем электронном микроскопе марки Philips CM30. Контраст полученных при данных условиях образцов при температурах 850, 950 и 1050 °С приведен на рис. 1.1. Из результатов анализа следует, что диаметры кластеров изменяются в достаточно широком диапазоне: от 0,5 до 8,0 нм. Очевидно, что с увеличением температуры средний размер кластеров уменьшается. Для построения экспериментальной функции распределения по размерам РЭМ изображения обрабатывались в графическом редакторе и анализировались в системе распознавания образов, а затем строились гистограммы распределения с дискретностью 0,5 нм. Полученные результаты приведены на рис. 1.2.

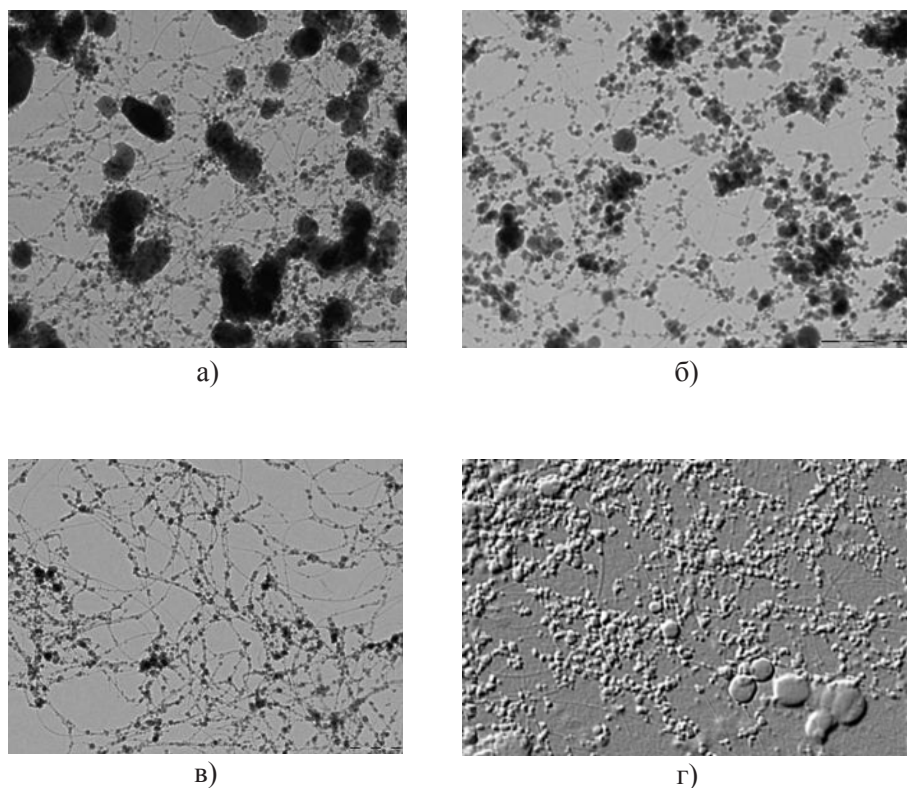


Рис. 1.1. Контрасты РЭМ изображений кластеров при температурах синтеза °С, а) 850, б) 950 в) 1050. Изображение кластеров после графической обработки г).

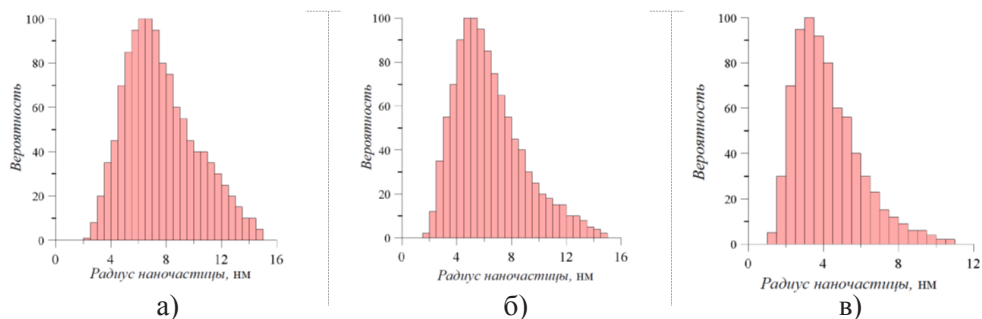


Рис. 1.2. Экспериментальные распределения наночастиц катализатора по радиусу. Температуры синтеза, °C: а) 850; б) 950; в) 1050.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Распределение вероятности появления частицы с данным радиусом является ассиметричным.
2. Максимум распределения с ростом температуры сдвигается в сторону образования наночастиц с меньшим радиусом, полуширина распределения при этом уменьшается.

1.3. Физические принципы формирования кластеров на кремниевой подложке чистой и покрытой слоем оксида. Необходимость буферного слоя.

На рис. 1.3 представлены РЭМ изображения наночастиц летучего катализатора на основе ферроцена, синтезированные на кремниевой подложке при температурах 900 и 800 °C.

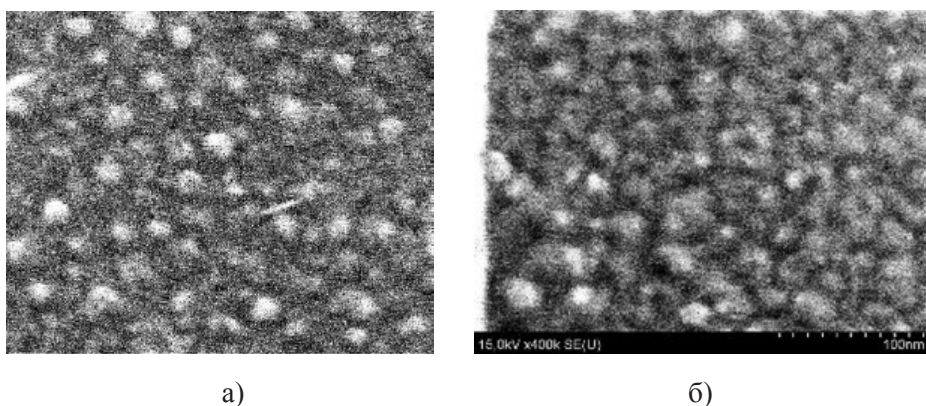


Рис. 1.3. РЭМ изображения наночастиц летучего катализатора на основе ферроцена, синтезированные на кремниевой подложке при температурах 900 (а) и 800°C (б).

При снижении температуры синтеза средний размер наночастицы катализатора увеличивается. Более точно судить об изменении размеров частиц можно по экспериментальным распределениям, построенным в результате анализа подобных изображений. Характеристики распределения наночастиц катализатора представлены на рис. 1.4.

Как и распределения частиц катализатора синтезированных в атмосфере аргона, так и в случае роста температуры максимум распределения смещается в сторону меньшего размера радиуса наночастицы. Полуширина возрастает только при наименьшей температуре синтеза, что может быть связано с явлением коалесценции.

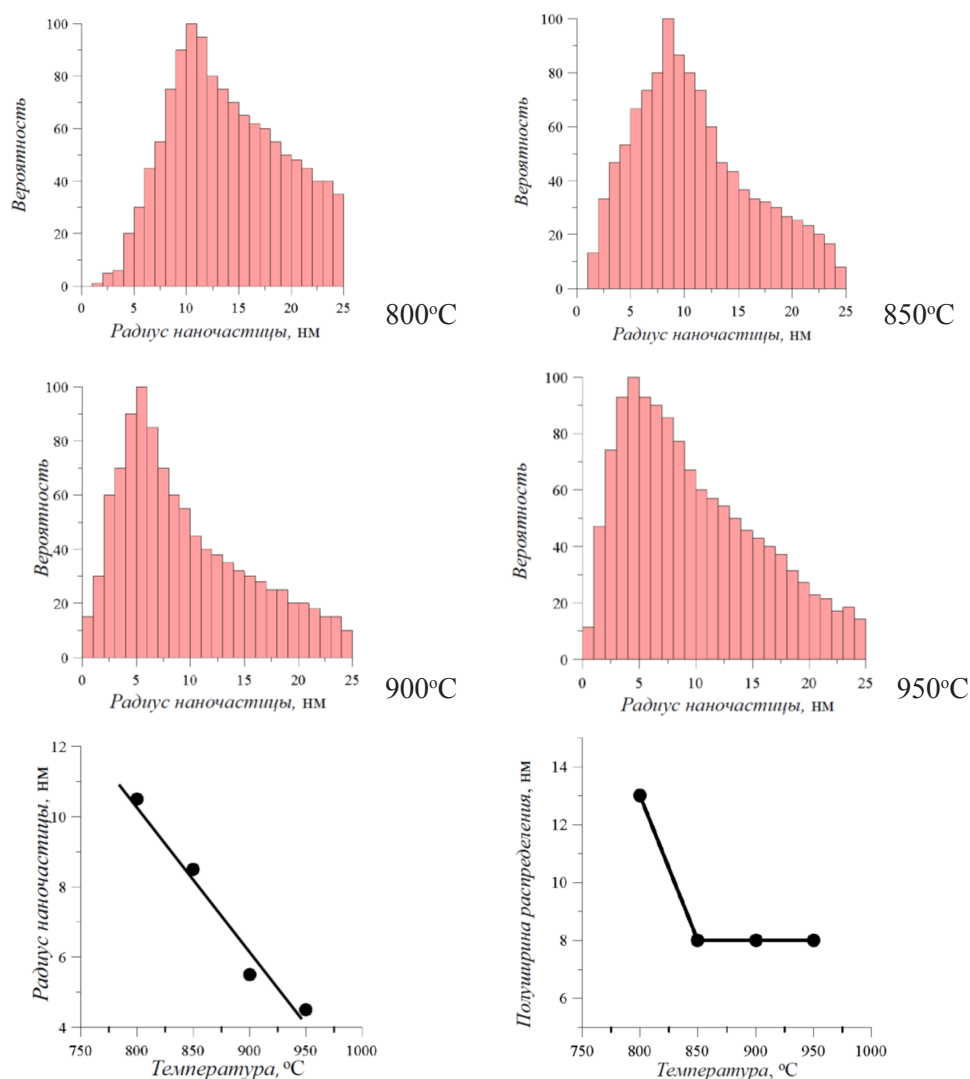


Рис. 1.4. Функции распределения наночастиц, синтезированных из летучего катализатора на кремниевой подложке при различных температурах, а также зависимости максимума и полуширины распределений от температуры синтеза.

На рис. 1.5 представлены распределения частиц, полученных из летучего катализатора в среде аргона, а также на поверхности кремния и оксида кремния. Очевидно, что распределение наночастиц катализатора зависит от подложки, на которой они формируются.

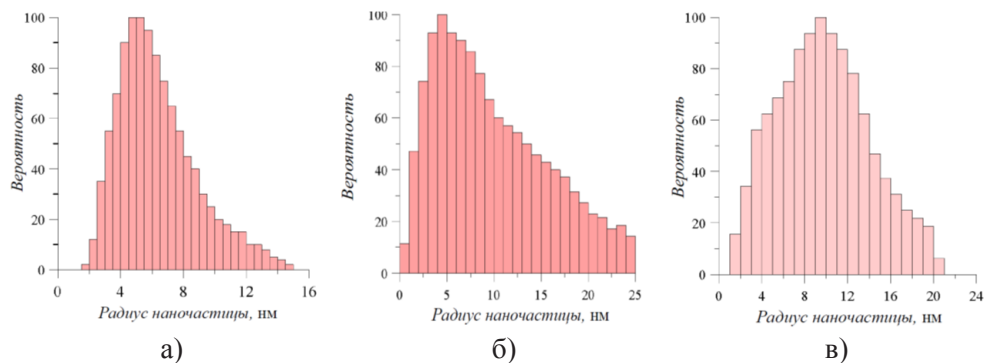


Рис. 1.5. Функции распределения наночастиц, выращенных из летучего катализатора, в атмосфере аргона (а); на подложке кремния (б); на подложке оксида кремния (в).

На чистой поверхности кремния нанотрубки из синтезированных наночастиц катализатора растут неудовлетворительного качества (рис. 1.6), это связано с образованием силицидов кремния с переходными металлами катализатора [34].

Суть наблюдаемого явления заключается в следующем. Атомы катализатора адсорбируются на поверхности кремния, где в результате поверхностной диффузии и межатомного взаимодействия происходит образование наночастиц катализатора. Однако параллельно протекает и другой процесс, а именно, атомы катализатора, в случае, если катализатор ферроцен – это железо, диффундируют в кремний, где формируются наночастицы интерметаллических соединений, вместо железа возникают фазы FeSi_2 и Fe_2SiO_4 . Из этих соединений УНТ не растут. Энтальпия их существенно выше энтальпии образования карбидов железа, поэтому карбиды, из которых растут углеродные нанотрубки, не образуются и нанотрубки не растут.

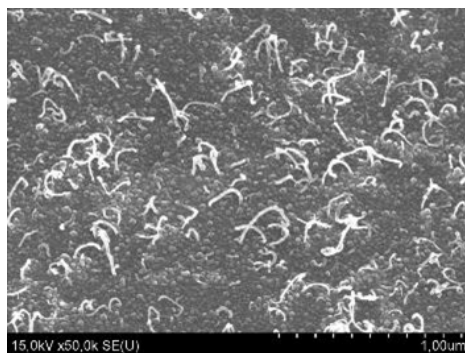


Рис. 1.6. Нанотрубки, синтезированные на чистой поверхности кремния с использованием ферроцена при температуре 850 °С.

Таким образом, для роста нанотрубок необходимо создать условия, при которых образуются карбиды металла катализатора, а диффузия в кремний и образования силицидов не происходит. Эти условия на чистой поверхности кремния реализовать трудно. Поэтому в современной технологии синтеза углеродных нанотрубок для нанoeлектроники от летучих катализаторов отказались, а применяют тонкопленочные катализаторы, которые располагаются на буферном слое, который препятствует диффузионному взаимодействию металла катализатора с кремнием.

В заключение данного пункта следует отметить:

- подложка в большой степени влияет на формирование наночастиц катализатора, что связано с ее поверхностной энергией;
- на чистой поверхности кремния при попадании на нее атомов металла наблюдаются два основных процесса, а именно: нуклеация атомов с образованием частиц катализатора и диффузионное взаимодействие катализатора с кремнием, приводящее к образованию силицидов. Первый процесс формирует наночастицы, из которых растут углеродные нанотрубки. Второй процесс приводит к уменьшению количества металла в них и снижает скорость роста.
- на поверхность кремния необходимо наносить буферный слой, который препятствует образованию силицидов. Этот слой должен быть проводящим, близким по свойствам к металлам, для того, чтобы массивы углеродных нанотрубок можно было использовать для нужд нанoeлектроники.

1.4. Физические принципы формирования наночастиц катализатора из тонких пленок металла на поверхности буферных слоев

Для синтеза УНТ обычно используются переходные металлы, например, железо, кобальт и никель [1]. В сочетании с Fe, Ni или Co для роста УНТ используется также молибден [35—37], вольфрам [38], иттрий и магний [1]. Применение данных катализаторов для роста УНТ связано с особенностями их взаимодействия с углеродом и диаграммами состояния их растворов с углеродом. Углерод образует с этими металлами карбиды, которые легко разлагаются на фронте роста углеродных нанотрубок и являются источниками углерода для них. При пересыщении расплава образуются твердые растворы и преципитаты из-за конечной растворимости углерода в используемых металлах при высокой температуре. Распадаясь на фронте кристаллизации нанотрубки, эти преципитаты обеспечивают ее рост.

Большая часть результатов, полученных с кобальтовыми катализаторами, касается образования многостенных нанотрубок (MCNTs) [39-51], несколько других - одностенных (SWNTs) [52-55]. Катализаторы на основе никеля обычно приводят к синтезу MWNTs [39, 56-69], редко к одностенным нанотрубкам [54, 55, 70]. Смеси переходных металлов часто более эффективны для производства УНТ, чем один металл. Установлено, что железоникелевые сплавы преимущественно обеспечивают синтез MCNTs [71-73], сплавы железа и кобальта - SWNTs [74-78].

Другие металлы в основном используются в качестве сокатализатора, улучшая каталитические свойства основного металла. Молибден добавляется к железу [70-88] или к кобальту [89-99]. Во всех этих работах, кроме [97], сообщается о формировании SWNTs с железомолибденовыми или кобальт-молибденовыми катализаторами. Оксиды магния и никеля были использованы в качестве катализаторов для роста MWNT [99-101], а оксиды магния и кобальта для роста SWNT [99, 102, 103]. Количество катализатора может влиять на тип растущей углеродной нанотрубки. Например, добавление молибдена к Co/MgO приводит к увеличению выхода одностенных углеродных нанотрубок. Сильное влияние на эффективность катализатора оказывает температура, что будет проанализировано ниже.

Наночастицы катализатора формируются разными методами [104—109]: предварительное напыление металла катализатора в виде тонкой пленки [110—114], использование жидкого катализатора [38, 115—117], использование летучего катализатора (ферроцен) [1]. Тип катализатора определяет кристаллическую структуру, диаметр, хиральность и скорость образования УНТ [118, 119]. В качестве катализаторов использовались ацетаты кобальта, никеля и железа, а также ацетил ацетонат ванадия и их смеси. Наибольшую активность демонстрирует кобальт на алюминии в качестве подложки. Добавка железа еще больше увеличивает выход готового продукта.

Уже обсуждался вопрос о роли комбинации металлов. При необходимости уменьшить диаметр растущих УНТ целесообразно применять металлы с меньшим коэффициентом поверхностного натяжения [1]. Использование никеля приводит к меньшему диаметру нанотрубок, так как никель имеет меньший коэффициент поверхностного натяжения. Также в данном случае будет выше скорость роста, что также косвенно приводит к снижению толщины нанотрубки при одинаковых условиях роста, так как поступление углерода в катализатор при этом одинаково.

Дай и соавторы заметили, что более крупные частицы всегда имеют вид луковичы и неактивны для катализа УНТ [120]. Было также обнаружено, что катализаторы с более высоким содержанием железа содержат более крупные частицы металлического железа. Поэтому синтез ведет к другой морфологии углеродных объектов, чем нанотрубки. Следовательно, крупные частицы не могут быть эффективными катализаторами роста УНТ.

В настоящее время расширение представлений о катализаторах идет по пути усложнения их состава [121—124]. В работе [122] исследовалось формирование интерметаллических соединений при создании катализаторов. Это направление является достаточно важным, так как при образовании интерметаллического соединения его свойства изменяются скачкообразно, в отличие от твердого раствора металлов. В работе [123] изучалось изменение свойств катализатора при увеличении доли кобальта и молибдена в (Co+Mo)/MgO. Данный катализатор готовился из раствора нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и гидроксида марганца и паромолибдената аммония ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Раствор смешивался при 90 °C, а затем прокаливался при 600 °C 3 ч. После этого печь охлаждалась со скоростью 10 °C/мин. Катализатор наносился на под-

ложку MgO. Нанотрубки выращивали из метана при 900 °С. Увеличение доли тяжелых металлов повышало эффективность катализатора.

В работах [123, 124] готовились катализаторы на основе многокомпонентных окислов. Анализируя различные работы, можно сделать вывод, что технологи движутся по пути усложнения компонентного состава и методик подготовки катализатора, пытаясь эмпирически найти наиболее оптимальные составы. Тем не менее, лучше основываться на выводах, сделанных исходя из теоретического анализа, который показывает, что надо стремиться к уменьшению до определенного размера частиц катализаторов. Для этого, подбирая компоненты, необходимо знать их коэффициенты поверхностного натяжения, характеристики формирования карбидов и учитывать влияние подложки, на которых они образуются.

Таким образом, размер наночастиц катализатора, по-видимому, является определяющим фактором для диаметра выращенной на нем УНТ. Помимо этой размерной корреляции, только маленькие наночастицы способны катализировать образование УНТ. Это можно объяснить в частности тем, что такие частицы находятся в расплавленном состоянии. Они также могут проявлять своеобразные электронные и каталитические свойства. Такие частицы имеют высокое соотношение поверхности к объему, который занимают атомы частиц. Частицы катализатора большего размера расплавлены только по поверхности и не всегда равномерно. Поэтому рост нанотрубок из них затруднен.

Вопросы, связанные с формированием катализаторов на буферных слоях, изучались в различных работах, в том числе [125 - 131].

При создании вертикальных массивов углеродных нанотрубок важна морфология наночастиц катализаторов. В идеале они должны представлять полусферы с диаметром, который желателен для нанотрубок будущего массива, выращенного на этих наночастицах. На практике это не так. В данном разделе будут приведены некоторые результаты экспериментов, которые покажут тенденции при формировании наночастиц катализатора. Исследования выполнены на катализаторе с буферным слоем титана толщиной 20-30 нм и катализатора никеля, толщиной 2-4 нм. Слои катализатора наносились на кремниевую подложку, созданную по планарной технологии. Напыление металлов осуществилось магнетронным способом. Характеристики полученных слоев контролировались на растровом электронном микроскопе. Результаты приведены на рис. 1.7.

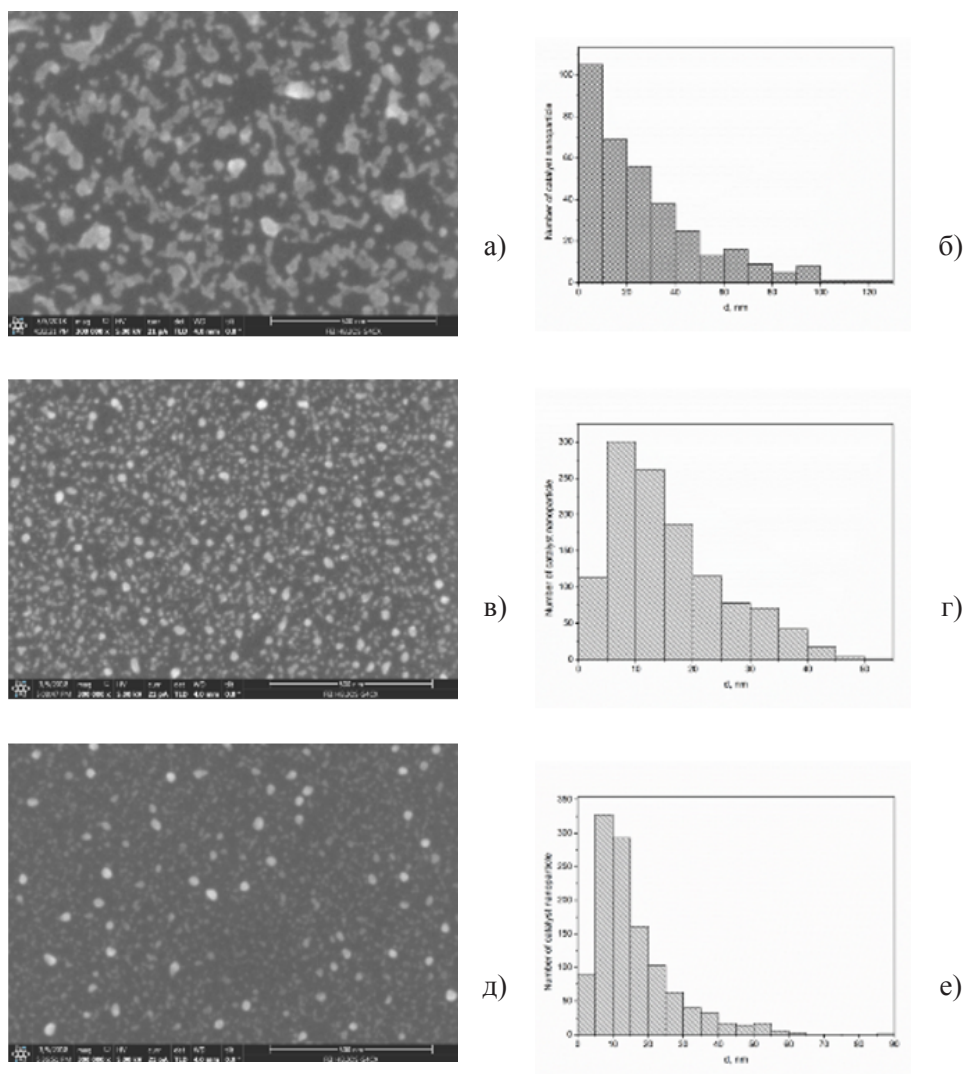


Рис. 1.7. Формирование наночастиц катализатора при восстановительном отжиге в атмосфере аммиака. Изображение наночастиц катализатора после отжига при 550 °C (а,в,д); гистограммы распределения частиц по размерам (б,г,е); время отжига, мин: 1 –(а,б), 5 – (в,г), 20 – (д,е).

При отжиге в течение 1 минуты наночастицы сформироваться еще не успевают. Разрывы пленки катализатора уже возникли (рис.1.7 а), но наночастицы имеют неправильную вытянутую форму, их конфигурация весьма разнообразна. Распределение кластеров по размерам демонстрирует отсутствие мелких кластеров (рис.1.7 б). Наименьшие частицы имеют характерный геометрический размер порядка 10 нм, а отдельные частицы достигают в длину 100 – 120 нм.

После отжига в течение 5 минут наночастицы начинают обретать свою форму (рис.1.7 в), большинство из них имеет размер от 5 до 25 нм (рис.1.7 г). Однако дисперсия распределения еще достаточно велика.

После 20 мин отжига формирование наночастиц катализатора практически завершается (рис.1.7д), дисперсия распределения частиц по размерам уменьшается, и преимущественное число частиц имеют размеры от 5 до 15 нм (рис.1.7 е). При этом синтезированные на их основе УНТ имеют диаметр от 9 до 25 нм, которые повторяют диаметры наночастиц катализатора (рис. 1.8).

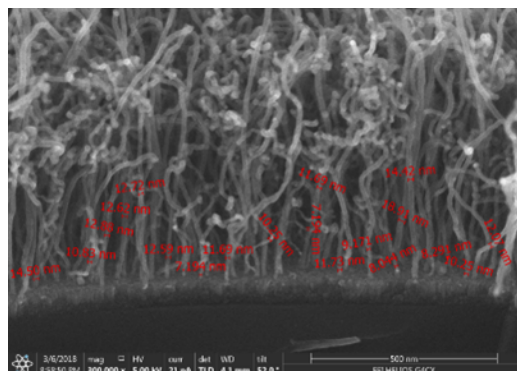


Рис. 1.8. Изображение УНТ, синтезированных на наночастицах после формирования в течение 20 мин в атмосфере аммиака.

На рис. 1.9 приведены результаты формирования наночастиц катализатора при температуре 680 °С.

При восстановительном отжиге при 680 °С первые 5мин распределение частиц практически не изменяется и подобно распределениям при 500 °С. После 15 мин размеры частиц даже уменьшаются, а после получаса существенно образом увеличиваются, и характер распределения также изменяется. Это распределение приближается к распределениям, которые получены в работах [132-135].

В этих работах приведены временные зависимости характеристик процесса коалесценции по диффузионному механизму. Показано, что вид функции распределения частиц по размерам не меняется от разных начальных условий при рассмотрении больших времен. В то же время, вид функции распределения зависит от условий, при которых проходит коалесценция. По результатам, которые изложены выше, можно сделать вывод о том, что формирование катализатора зависит от технологии его подготовки, включая последовательность осуществления процессов, температуру и время проведения процессов. Результаты исследования этих процессов подробнее представлены в следующем разделе.

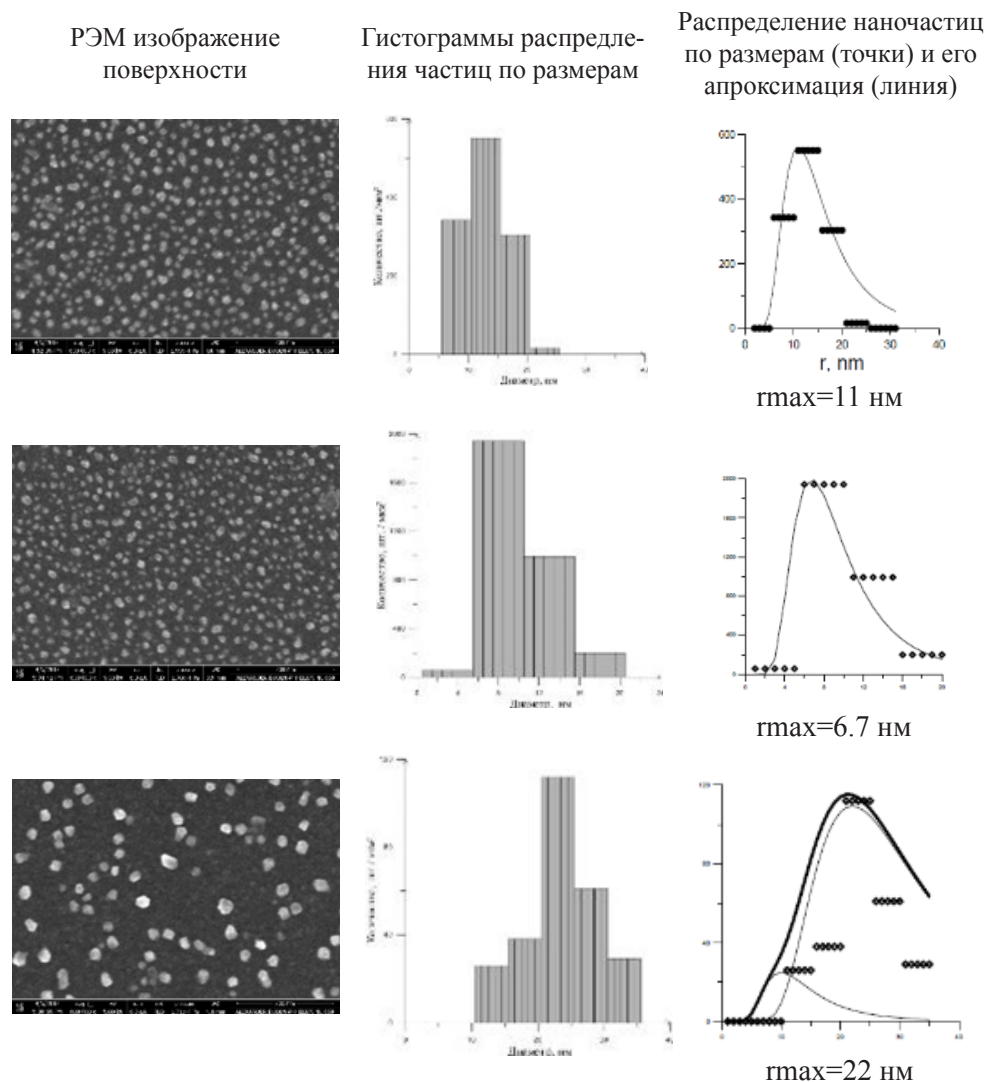


Рис. 1.9. Экспериментальные результаты, характеризующие влияние на наночастицы катализатора восстанавливающего отжига при температуре 680 °С и временах, мин: а) 5; б) 15; в) 30.

1.5. Физические принципы и закономерности протекания физико-химических процессов при формировании катализатора на основе тонких пленок, образующих буферный и каталитический слой

В данном разделе исследуются процессы образования частиц катализатора на базе тонкой пленки никеля, наносимой на буферные пленки трех видов: оксид и нитрид титана, а также титан. Показано, что при проведении синтеза

нанотрубок с применением трех последовательных этапов (окисления, восстановления и роста) может возникнуть ситуация, когда металл катализатора окажется изолирован от поверхности и, соответственно, от потока углеводорода, что приведет к остановке роста нанотрубок. Разделение возникает при движении границы оксида титана и газовой среды, во время чего оксид титана полностью окружает наночастицу, содержащую никель. В этом случае важным становится расчет коэффициента диффузии кислорода в оксиде титана и скорости перемещения границы раздела.

Начальным блоком технологического процесса синтеза УНТ методом CVD является подготовка и формирование наночастиц катализатора. Синтез УНТ определяется набором процессов, которые протекают без участия и с участием катализатора. Без участия материала катализатора проходит диссоциация углеводородов в газовой фазе, диффузия и осаждение молекул на поверхность металлической наночастицы. При участии катализатора протекает разложение углеводородов на его поверхности, диффузия углерода внутрь катализатора, формирование карбидов, разложение этих карбидов на фронте кристаллизации и, непосредственно, рост УНТ. В настоящее время в технологии УНТ используются твердые тонкопленочные катализаторы, в состав которых входит несколько тонких металлических слоев. Металлические слои при нагреве плавятся и участвуют в различных химических реакциях, которые приводят к гетерогенному составу наночастицы катализатора, из которого растет углеродная нанотрубка. Состав и размеры наночастицы катализатора в конечном итоге приводит к определенному качеству углеродной нанотрубки, которая растет из данной частицы [1, 137-141].

Образование наночастиц катализатора из тонких пленок происходит в два этапа непосредственно перед ростом УНТ. На первом – образец окисляется. При окислении в сухом кислороде происходит очистка катализатора от возникших на предыдущем этапе загрязнений, кроме того, тонкие пленки металлов также частично окисляются. На втором – проводится восстановление в среде водорода или аммиака, восстанавливаются окисленные металлы, загрязнения поверхности катализаторов углеродом удаляются за счет образования летучих соединений с веществом газа восстановителя. Именно на этом этапе наблюдается коалесценция частиц металлов и формируются геометрические размеры наночастиц катализатора, из которых в дальнейшем происходит рост нанотрубок. Вещества, которые составляют металлические слои, активно участвуют во взаимодействии с газовой фазой реактора, в химических реакциях окисления и восстановления, взаимно диффундируют друг в друга, а также достигают подложки и взаимодействуют с нею. Состав наночастиц изменяется. Происходит перемешивание и перемещение веществ, образующихся в катализаторе. Итогом этих процессов является образование гетерогенных частиц катализатора, из которых происходит рост углеродных нанотрубок.

Объектом исследования является катализатор, состоящий из тонкой пленки никеля толщиной 2–4 нм, которая магнетронным методом напыляется на буферную пленку. Она, в свою очередь, формируется на подложке окисленного кремния. Рассматривается процесс взаимодействия никеля и буферных слоев трех типов с газовой фазой реактора. Первый тип образцов содержал буфер-

ный слой, состоящий из титана, второй - из оксида титана (TiO_2), а третий - из нитрида титана (TiN). Все три типа образцов проходили все этапы технологической цепочки синтеза УНТ. Первый этап – окисление в чистом кислороде при температуре 240–290 °С в течение 5 минут, второй – восстановление в потоке аммиака при температуре 500–600 °С в течение 5 минут, третий – рост УНТ при температуре восстановления катализатора из потока газовой смеси состава $\text{C}_2\text{H}_2:\text{NH}_3:\text{Ar}$ в соотношении 1:1:1.

До начала термообработок и после каждой стадии синтеза проводилось исследование морфологии, химического состава катализатора и распределения элементов по глубине рабочего слоя.

Исследование морфологи производилось с помощью растрового электронного микроскопа. Распределение химического состава слоя катализатора как на его поверхности, так и по глубине определялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) с помощью универсального микроанализатора VersaProb III. Данный прибор использует метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС, XPS), который заключается в том, что фотон рентгеновского излучения поглощается веществом. При этом испускается электрон определенной энергии. Кинетическая энергия этого электрона определяется энергией связи в атоме мишени. В табл. 1.1 представлены результаты анализа поверхностных спектров РФС для элементов Ti, Ni, O. Для каждого пика указано вещество, в состав которого входит данный элемент.

Табл. 1.1. Энергия связи (пик на спектре РФС) Ni, Ti, O на поверхности образцов и соответствующее вещество, в состав которого входят элементы («ox» – окисление, «red» – восстановление).

Буфер- ный слой	Обработка	Ni ($2p_{3/2}$) энергия связи, eV	Ti ($2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$) энергия связи, eV	O (1s) энергия связи, eV
Ti	ox	855.60 (гидроксид) 857.69 (оксид)	458.41, 464.11 (TiO_2)	529.89 (оксиды мет.) 531.29 (гидроксиды) 532.35 (органика)
	ox+ red	не детектируется	454.82, 460.62 (TiN) 455.88, 461.28 (TiO_xN_y) 458.16, 463.86 (TiO_2)	530.21 (оксиды мет.) 531.74 (гидроксиды) 533.09 (органика)
TiO_2	ox	854.64 (NiO) 856.41, 857.34 (Ni_2O_3)	458.63, 464.33 (TiO_2)	529.35 (оксиды мет.) 532.20 (C–O)
	ox+ red	852.17 (мет.) 854.04 (NiO)	455.30 (TiO) 456.87, 462.78 (TiO_xN_y)	529.63 (оксиды мет.) 531.14 (C=O)

Буфер- ный слой	Обработка	Ni (2p _{3/2}) энергия связи, eV	Ti (2p _{3/2} , 2p _{1/2}) энергия связи, eV	O (1s) энергия связи, eV
		855.85 (гидрокси- ды) 857.30 (Ni ₂ O ₃)	458.35, 464.19 (TiO ₂) 460.65 (TiN)	532.19 (C–O)
TiN	ox	853.89(NiO) 855.60, 856.88(Ni ₂ O ₃)	458.15, 463.87 (TiO ₂)	529.29 (оксиды мет.) 531.18 (C=O) 532.85 (C–O)
	ox+ red	852.34 (мет.) 854.07 (NiO) 855.95 (гидрокси- ды) 857.61 (Ni ₂ O ₃)	455.05 (TiO) 456.64, 462.04 (TiO N _x Y) 458.45, 464.15 (TiO ₂) 460.45 (TiN)	529.77 (оксиды мет.) 531.08 (C=O) 1.11 (C–O)

Табл. 1.2. Концентрация основных атомов на поверхности образцов, %.

Образец	Буферный слой	Обработка	C	O	Ni	Ti	N	Si	Cl
Redox 1-0	Ti	Control	45,0	36,2	10,1	5,5	1,2	0,3	1,7
Redox 1-1	Ti	Control + ox	21,0	53,1	5,7	18,1	1,3	0,9	--
Redox 1-2	Ti	Control + ox + red	19,5	30,5	0,1	22,0	24,4	3,6	--
Redox 3-0	TiO ₂	Control	42,3	38,7	13,2	0,4	1,5	0,2	3,6
Redox 3-1	TiO ₂	Control + ox	24,4	42,7	29,4	0,8	1,2	0,3	1,3
Redox 3-2	TiO ₂	Control + ox + red	29,5	38,2	19,5	5,5	5,6	..	0,8
Redox 3-3	TiO ₂	Control + ox + red + syn	97,1	2,1	0,1	--	0,3	0,4	0,1
Redox 6-0	TiN	Control	38,0	35,9	19,7	0,8	1,6	0,1	3,9
Redox 6-1	TiN	Control + ox	24,7	41,6	30,9	0,9	0,9	0,3	0,7
Redox 6-2	TiN	Control + ox + red	25,2	35,2	13,6	12,1	11,8	1,6	0,4
Redox 6-3	TiN	Control + ox + red + syn	97,8	1,3	0,1	--	0,5	0,3	<0.1

Примечание: Control – исходный образец партии; ox – образец прошел обработку в окислительной среде; red – образец прошел обработку в восстановительной среде; syn – на образце синтезированы углеродные нанотрубки.

Обращают внимание следующие особенности концентрации атомов на поверхности образцов. Во-первых, обнаруживается высокая концентрация углерода на поверхности образцов. Концентрация углерода 97 - 98% является естественной после синтеза. Однако для исходных образцов, которые состоят из буферного и каталитического слоев и не содержат нанотрубок, она имеет слишком высокое значение 38-45%. Избыточный кислород также имеется на поверхности. Это говорит о том, что в процессе магнетронного испарения происходит загрязнение наносимых на поверхность веществ. Источником загрязнения является реактор и столик, на котором закреплена подложка. Загрязнение также возникает в результате частичного распыления верхнего слоя подложки, который состоит из оксида кремния. Во-вторых, после окисления и восстановления загрязнение поверхности уменьшается, что указывает на необходимость проведения этих стадий. Однако наблюдается уменьшение концентрации никеля на поверхности и, напротив, рост концентрации титана. По-видимому, это связано со следующими обстоятельствами. Сразу после напыления атомы никеля более или менее равномерно распределены по поверхности. Так как пленка тонкая, то она имеет островковый характер. Уже в процессе окисления начинается ее преобразование, обусловленное формированием наночастиц катализатора, а также диффузией никеля вглубь образцов. Рост концентрации титана обусловлен диффузией никеля в сторону от поверхности и протекание реакций титана с газовой фазой реактора в процессе окислительных и восстановительных отжигов.

1.5.1. Исходные образцы с буферным слоем титана

Распределение элементов по объему образца представлено на рис. 1.10.

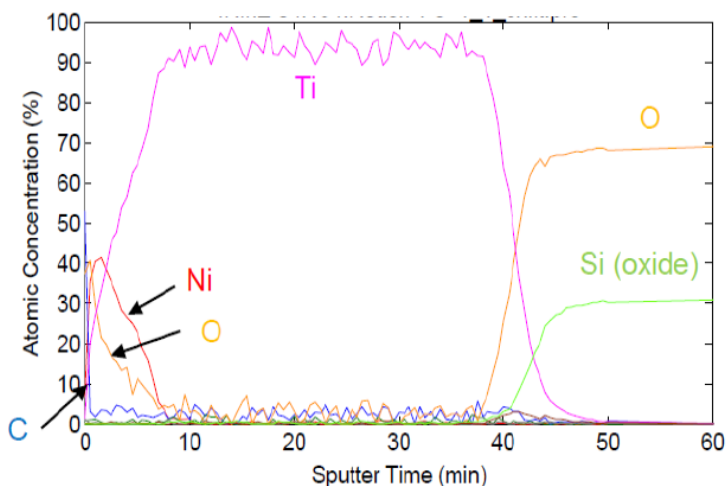


Рис. 1.10. Распределение элементов по объему образца.

Распределение элементов на рис. 1.10 показывает, что сразу после напыления магнетронным методом существуют свободный никель и титан. Происходит загрязнение поверхности углеродом и кислородом, которое обсуждалось выше.

Однако данные РФС – анализа (рис.1.11) показывают, что взаимодействие атомов в процессе нанесения слоев уже имеет место. Спектр никеля (рис.1.11 а) и титана (рис.1.11 б) имеют достаточно сложную природу.

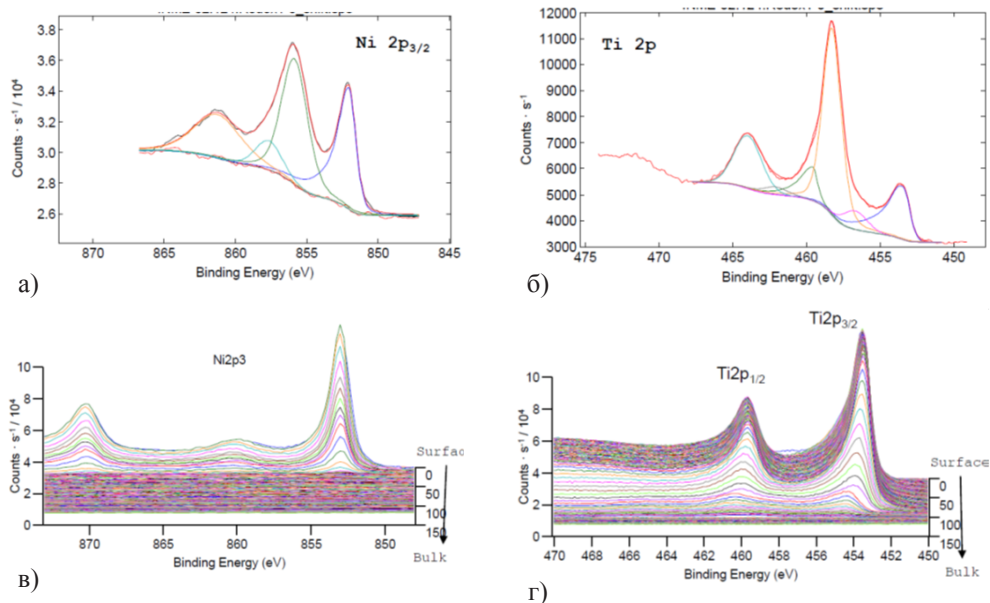


Рис. 1.11. Распределение элементов в исходном образце с буферным слоем титана. а,в) распределение никеля; б,г) распределение титана.

Никель находится в металлическом состоянии (пик 852 эВ), в виде оксидов и гидроксидов (856 и 858 эВ). То же самое происходит с титаном. Он находится в виде металла (453, 464 эВ), оксидов сложного состава (457, 458, 462 эВ), в виде TiO₂ (464 эВ). Никель тяготеет к поверхности, а титан распределен вдоль своего слоя.

1.5.2. Образцы с буферным слоем титана после окисления

Распределение элементов по объему образца после окисления представлено на рис.1.12.

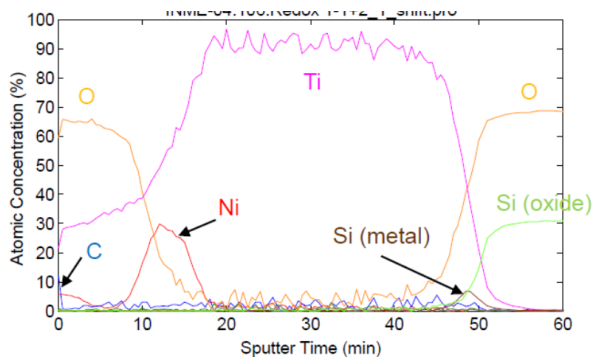


Рис.1.12. Распределение элементов по объему образца после окисления.

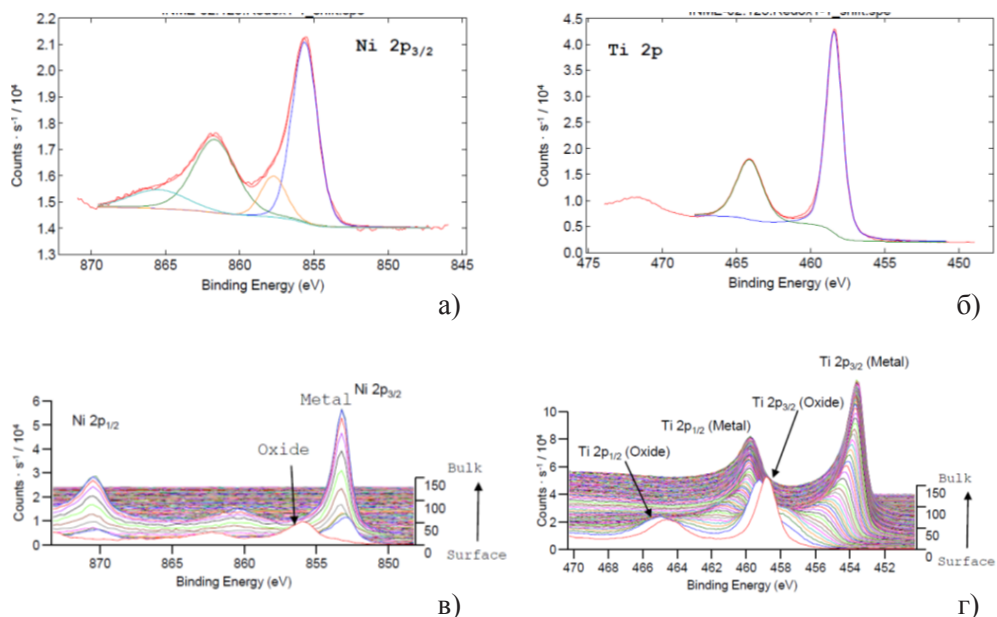


Рис. 1.13. Распределение элементов в образце после окисления с буферным слоем титана: а,в) распределение никеля; б,г) распределение титана.

После окисления происходят существенные изменения. Во-первых, поверхность обогащается титаном и углеродом, во-вторых, никель погружается в слой титана. Происходят химические превращения в слое катализатора (рис.1.13). Погружение никеля в оксид титана подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. (рис. 1.14).

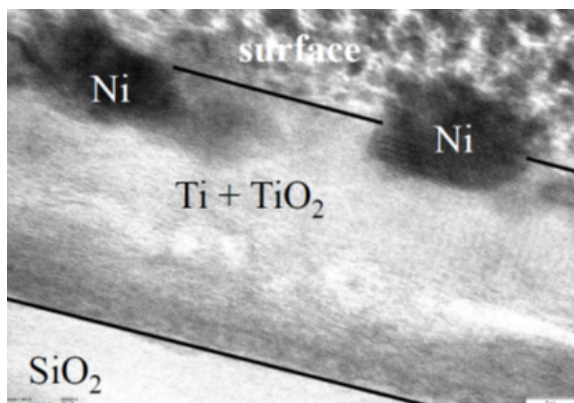


Рис. 1.14. Изображение наночастиц никеля в слое титана на поверхности кремниевой подложки, полученное при помощи ПЭМ.

Никель окисляется не полностью, некоторую часть его составляет металл. Титан окисляется сильнее до оксида TiO_2 . Для того чтобы понять, по-

чему никель окисляется меньше титана, надо обратиться к термодинамике протекания химических реакций. Если реакция протекает при постоянной температуре и давлении и совершается только работа объемного расширения, а другие виды работ отсутствуют, то теплота химической реакции будет определяться изменением энтальпии вещества $\Delta Q_p = \Delta H$ [1]. Реакции окисления никеля и титана экзотермические и изменение энтальпии отрицательное, однако при окислении титана выделяется в 4 раза больше энергии, чем при окислении никеля. Поэтому процесс окисления титана энергетически более выгоден, и он на поверхности образцов проходит до конца. При этом никель практически не окисляется.

1.5.3. Образцы с буферным слоем титана после окисления и восстановления

Восстановление проводилось в потоке аммиака. Распределение элементов от поверхности в ее глубину показывает, что слой, ближний к поверхности, обогащается азотом (рис.1.15). Это связано с тем, что оксид титана частично превращается в оксинитрид, который состоит из смеси нитридов и оксидов титана. В результате никель становится полностью изолированным от поверхности (рис. 1.15 б), взаимодействие с углеродом становится невозможным и синтеза углеродных нанотрубок не происходит.

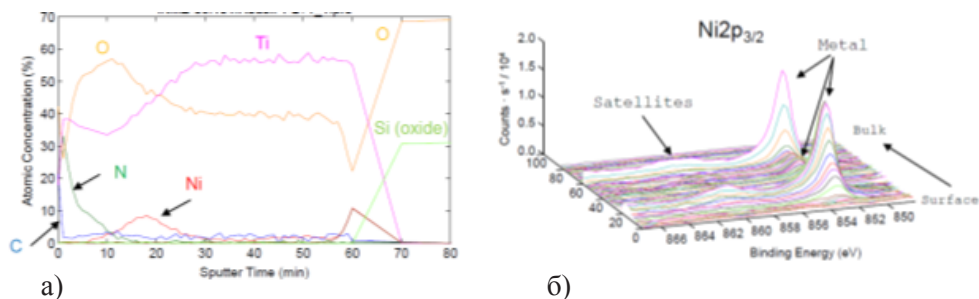


Рис. 1.15. Физико-химические превращения после восстановительного отжига образцов титан-никель.

1.5.4. Образцы с буферным слоем оксида титана

Результаты их исследования показаны на рис.1.16.

Распределение элементов по глубине образца показывает, что его поверхность сразу сильно обогащена кислородом и углеродом (рис.1.16а). Никель в основном находится в металлическом состоянии и непосредственно на поверхности, однако он частично окислен (рис.1.16 б). Пик РФС 852 эВ соответствует металлическому никелю, 854 эВ оксиду NiO, 856 и 857.5 гидроксидам и оксиду Ni_2O_3 (рис.1.16 г) Титан полностью находится в виде оксида TiO_2 . (рис.1.16 в)

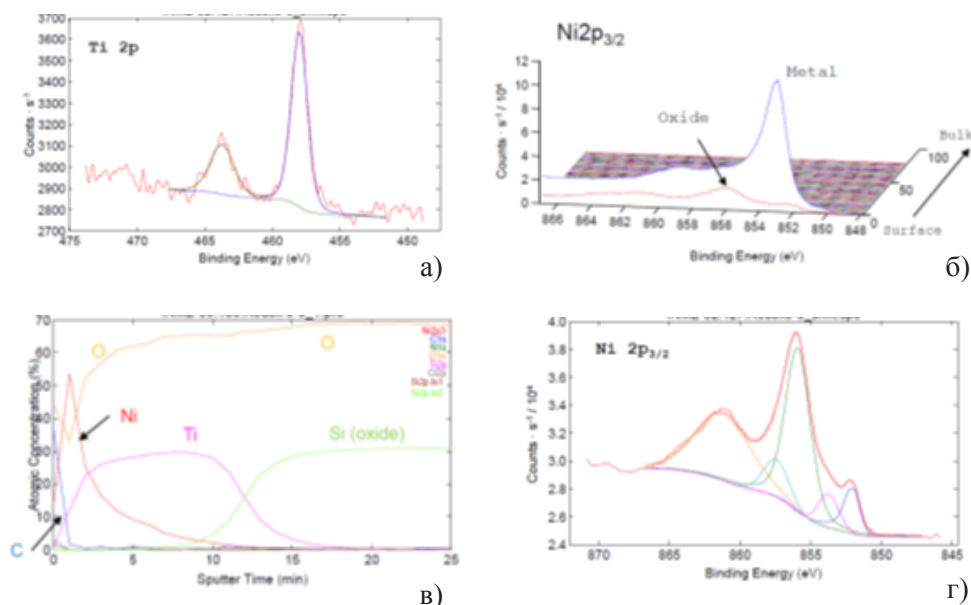


Рис. 1.16. Спектры РФС образцов с буферным слоем из оксида титана:

- а) распределение элементов по глубине образца
 б) распределение никеля по глубине образца, в) спектр титана, г) спектр никеля.

После операции окисления металлический никель не сохраняется (пик 852 эВ) (рис.1.17а) исчезает. Никель по-прежнему остается в поверхностном слое (1.17.б), однако он находится в окисленном состоянии, спектр состоит из пиков этих состояний (рис. 1.17а). Состояние титана не меняется. Он находится в виде оксида TiO_2 .

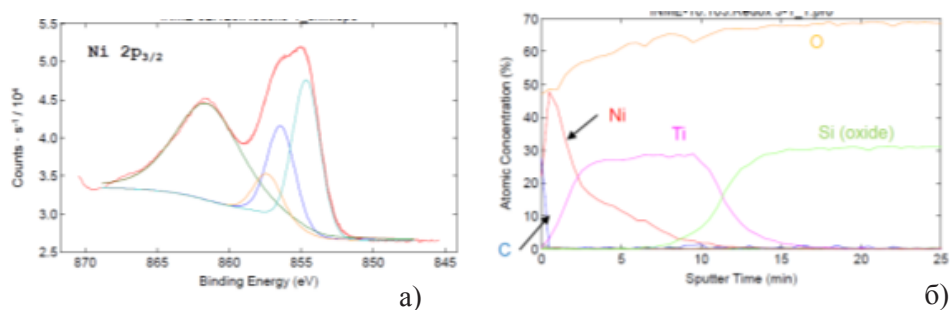


Рис. 1.17. Физико-химические превращения никеля после окислительного отжига образцов с буферным слоем оксида титана. а) спектр РФС никеля, б) распределение элементов по глубине образца.

После восстанавливающего отжига никель по-прежнему остается в поверхностном слое, и появляется пик, соответствующий металлическому состоянию (рис.1.18а). Титан до металлического состояния не восстанавливается, однако, в отличие от никеля, кроме оксида TiO_2 (458 эВ), (рис. 1.18 б), появляются пики, связанные с оксинитридами (457 и 463 эВ) (рис. 1.18 б) и нитридом титана (461 эВ).

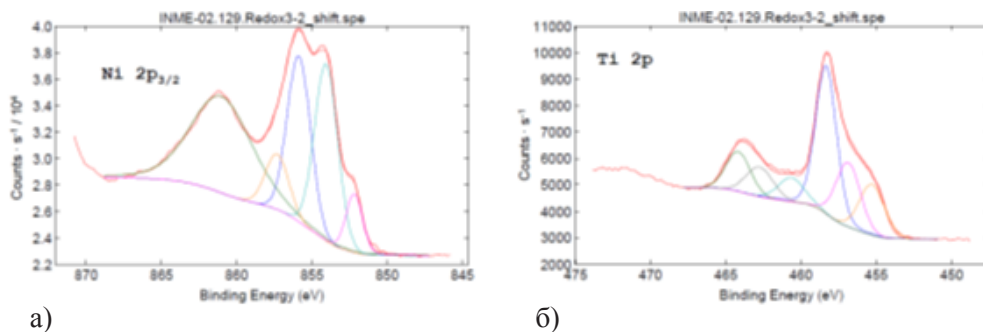


Рис. 1.18. Физико-химические превращения никеля после восстановительного отжига образцов с буферным слоем оксида титана. а) спектр РФС никеля, б) спектр РФС титана.

1.5.5. Образцы с буферным слоем нитрида титана

Сразу после нанесения никеля он находится на поверхности образца. Доминирует металлическое состояние, однако окисление частично происходит.

Окисляющий отжиг приводит к полному окислению никеля. В спектре РФС отсутствует пик, связанный с металлическим состоянием, и этот спектр состоит только из пиков, связанных с оксидами (NiO – 854 эВ и Ni_2O_3 – 856, 857 эВ) (рис. 1.19а). После восстановительного отжига появляется металлический никель, пик 852 эВ (рис. 1.19 б).

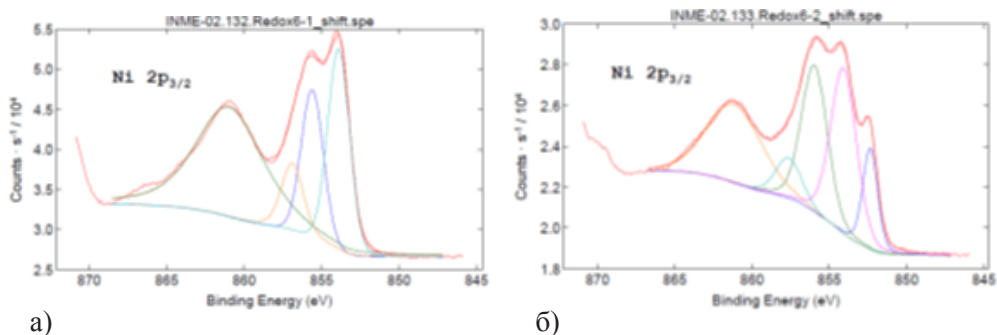


Рис. 1.19. Физико-химические превращения никеля после окислительного (а) восстановительного (б) отжига образцов с буферным слоем нитрида титана.

Нитрид титана после окисления переходит в TiO_2 (рис.1.20 а), а после восстановления вновь появляется нитрид (455 и 460.5 эВ) титана, оксинитриды (457 и 462 эВ), а также остается оксид TiO_2 (458 эВ) (рис. 1.20 б).

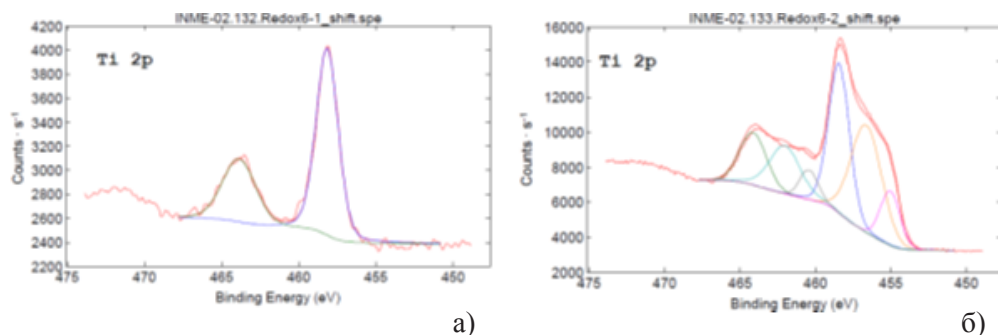


Рис. 1.20. Физико-химические превращения титана после отжига образцов: (а) окислительного, (б) восстановительного.

Экспериментально подтверждается предположение о том, что главным препятствием для роста УНТ является изоляция никеля от поверхности титаном и его соединениями. Данный эффект проявляется в случае буферного слоя из чистого титана, в который, с одной стороны, диффундирует, а с другой при окислении оксид титана окружает никель и последний утопает в оксиде. В результате газ-восстановитель и углеводороды из объема реактора не могут проникнуть к никелю. Его оксиды не проходят стадию восстановления, поэтому рост УНТ не наблюдается.

Оптимальным, слабо взаимодействующим и проводящим буферным слоем является нитрид титана. При этом эти слои лучше наносить методом атомно-слоевого осаждения (АСО). В этом случае буферный слой имеет более высокое качество и частицы катализатора имеют выраженную форму, необходимую для роста УНТ (рис.1.21).

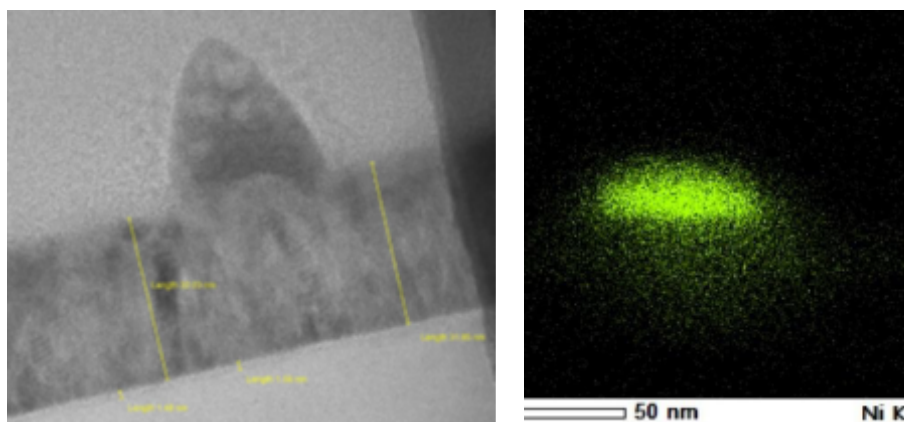


Рис. 1.21. ПЭМ изображение наночастицы никелевого катализатора, которая сформировалась на буферном слое из нитрида титана. На втором рисунке ПЭМ картирование наночастицы.

1.5.6. Модель окисления слоев Ti-Ni

На следующем этапе рассмотрена причина, по которой никель оказывается под слоем соединений титана в первом типе образцов и почему это не происходит для образцов второго и третьего типа. Модель, описывающая процесс окисления материала при диффузии кислорода через слой растущего оксида, была создана применительно к процессу термического окисления кремния. Это широко известная модель Дила и Гроува, которая и по сей день используется в микроэлектронной технологии для описания роста диэлектрических слоев SiO_2 [142, 143].

Модель Дила-Гроува основана на рассмотрении стационарных потоков кислорода через границу газ- SiO_2 , SiO_2 -Si и в самом слое SiO_2 . Она имеет ограничения: во-первых, аналитические выражения для зависимости толщины оксида SiO_2 от времени окисления получены только для двух предельных случаев, во-вторых, эта модель не может применяться в случае очень тонких пленок SiO_2 . В дальнейшем модель Дила-Гроува была пересмотрена и исправлены некоторые неточности. Сама проблема окисления Ti возникла в связи с применением этого материала в различных компонентах, подвергающихся воздействию влажности, высоких температур, химически активных веществ. В [144] представлено теоретическое описание окисления титана с акцентом на математический вывод двумерной (2D) модели и ее аналитическое решение для некоторых особых случаев. Эта модель учитывает неподвижный кислород, содержащийся в оксиде, скачок концентрации кислорода, содержащегося в оксиде, и кислорода, растворенного в Ti, но она не учитывает объемное расширение TiO_2 . Это является большим недостатком, так объем элементарной ячейки оксида титана больше, чем объем ячейки чистого титана более, чем в 10 раз. Это связано с тем, что отношение Пиллинга-Бедворта в Ti больше единицы. Этот недостаток устранен в работе [145], в которой разработана 3D-модель окисления титана на основе диффузии кислорода в оксиде, получены уравнения, описывающие движение границ кислород-оксид и металл-оксид, связанных с расширением оксида. На данный момент это одна из полных моделей окисления Ti. Аналитические выражения этой работы, полученные для случая одномерного плоского окисления, можно использовать для оценки коэффициента диффузии кислорода в диоксиде титана. Из данной модели вытекает, что при окислении происходит расширение окисленной части катализатора и граница поверхности движется навстречу диффузионному потоку кислорода в титан. При этом никель участвует в двух процессах: во-первых, диффундирует сквозь слой титана, о чем свидетельствует накопление никеля на границе с оксидом кремния, во-вторых, он окисляется. Оксид никеля является устойчивым соединением. Поэтому диффундировать он может только в качестве молекулы, коэффициент диффузии которой значительно меньше, чем у атомов никеля. В связи с этим после того как никель окислился до оксида, он диффундировать не может и остается у границы с титаном. Титан же, окисляясь, огибает оксид никеля и его слой, что приводит к изоляции оксида от воздействия газов реактора. Поэтому никель на дальнейших этапах не восстанавливается и не участвует в росте УНТ.

Технологии выращивания УНТ с использованием тонкопленочных катализаторов требует тщательного изучения физико-химических процессов, которые сопровождают формирование наночастицы катализатора. Частица, которая образовалась при термических обработках в различных газовых средах, является гетерогенной и может кроме металла катализатора включать его оксиды и другие соединения, которые могут возникнуть в процессе ее формирования. Рост нанотрубки происходит только при участии металла катализатора, поэтому его количество в наночастице должно быть максимально. Кроме того, к этой частице необходим свободный доступ углеводородов. В данной работе показано, что необходимого качества наночастицы катализатора можно достичь выбором буферного слоя между пленкой катализатора и подложкой, а также выбором температуры и времени процессов окисления и восстановления.

1.6. Влияние поверхностного натяжения на растворимость углерода в наночастицах катализатора

Ограниченная растворимость углерода в переходных металлах [146] может оказывать важное влияние на процессы роста. Как только углерод диффундирует в частицу катализатора, происходит перенасыщение углерода в металле, за которым следует распад твердого пересыщенного раствора. Этот распад приводит к росту нанотрубки. Роль растворимости углерода в металле катализатора является предметом споров в научной литературе. Например, авторы [147] утверждали, что перед зародышеобразованием углеродных нитей требуется высокое содержание карбидов. Карбид железа Fe_3C был обнаружен в УНТ, растущих на катализаторе из железных наночастиц. Было высказано предположение, что именно карбид является реальным катализатором [148]. Авторы работы [149] изучали эволюцию катализатора на основе железа. Они действительно обнаружили образование Fe_3C , но идентифицировали эту фазу как причину отравления катализатора. Йошида и соавт. [150] и Арье и другие [151] также идентифицировали частицу катализатора на конце нанотрубок как Fe_3C либо Ni_3C . Эрнади и соавторы пытались использовать наночастицы Fe_3C в качестве катализатора, но не обнаружили каталитической активности [152]. Эти результаты указывают на то, что карбид является промежуточным этапом синтеза. Углерод проникает в катализатор, что приводит к образованию карбида металла. В свою очередь, карбид диссоциирует на фронте кристаллизации углеродной нанотрубки, выделяет свободный углерод и происходит рост нанотрубки. Это обычная схема катализа. Реализации этой схемы способствует факт, который состоит в том, что теплота образования карбидов железа и, в особенности, никеля существенно меньше энергии образования химических связей, формирующих нанотрубку. Поэтому карбиды распадаются, а свободный углерод захватывается нанотрубкой.

Можно сделать вывод о том, что проникновение углерода из газовой фазы является важнейшим процессом. Ниже будет показано, что на растворимость углерода оказывает влияние поверхностная энергия наночастицы катализатора и в очень маленьких наночастицах при низких температурах синтеза углерод не растворяется.

Важной задачей является снижение температуры роста УНТ с тем, чтобы приблизить условия роста к условиям протекания технологических процессов при планарной технологии. Снижения этой температуры можно добиваться путем применения катализаторов, имеющих малое поверхностное натяжение, например, добавлением Ni [153], и с использованием биметаллических (Co–Fe) и триметаллических (Ni–Co–Fe) катализаторов, нанесенных на различные подложки. В качестве подложки используются оксиды, которые обладают низкой поверхностной энергией [153,154]. Ведутся работы по нанесению монометаллических пленок катализаторов на SiO₂ [155], который также уменьшает поверхностную энергию [156].

Одним из направлений снижения температуры и улучшения условий роста является влияние на поверхность катализатора окисляющей атмосферы [156]. Присутствие аммиака в составе газа носителя увеличивает размер частиц и ускоряет рост УНТ. Такое же влияние оказывает создание на поверхности медного катализатора закиси меди [157]. В патенте [158] предлагается ускорять рост УНТ путем отжига образцов в кислородной среде в диапазоне температур от 200 до 400 °С до проведения синтеза нанотрубок. Таким образом, подготовка поверхности катализатора перед ростом углеродных нанотрубок является важным технологическим этапом.

В то же время, растворимость углерода в наночастице катализатора исследована пока недостаточно. Эти явления рассматривались в работах [159, 160]. Оказывается, что нанотрубки растут не из каждой наночастицы катализатора. Чаще всего рост происходит из наночастиц среднего для данного распределения размера. При этом понятие «средний размер» зависит от условий формирования наночастиц катализатора, в том числе толщины слоя катализатора, который наносится на буферный слой, самого буферного слоя, температуры отжига в окислительной и восстановительной атмосферах. При толщине пленки катализатора порядка 2 нм и температуре восстановления 550 °С, средний размер составляют наночастицы с диаметром 4–18 нм практически для любого времени отжига. При этом из частиц размером менее, чем 7 нм, нанотрубки не растут, а при диаметре большем, чем 20 нм, растут с много меньшей вероятностью. В настоящей работе анализируются причины таких особенностей синтеза нанотрубок. Одной из них является различная растворимость углерода в частицах разного размера. В настоящей работе построена термодинамическая модель процессов растворения углерода в никеле с учетом влияния на растворимость поверхностной энергии наночастицы.

Синтез углеродных нанотрубок проводился на установке «Nanofab 800 Agile», разработанной на основе серии «PlasmaLab System 100» фирмы «Oxford Instruments». В качестве подложки использовался окисленный монокристаллический кремний. На эту подложку методом электронно-лучевого напыления были нанесены пленки титана и никеля толщиной 10 нм и 2 нм соответственно.

Синтез углеродных нанотрубок проводился в три стадии, а именно: окисление при температуре 280 °С в течение 5 мин, восстановление в потоке аммиака

при температуре 550 °С в течение 1 мин и рост при этой же температуре в потоке аргона, ацетилена и аммиака. На рис. 1.21 представлен результат синтеза в течение 30 с, демонстрирующий синтез углеродных нанотрубок в данном процессе. Приведенные результаты показывают, что рост нанотрубок происходит преимущественно из наночастиц среднего размера среди данного распределения. Для того чтобы убедиться в существовании этой закономерности, были построены диаграмма распределения наночастиц по размеру, а также диаграмма распределения растущих из них нанотрубок по диаметру, которые представлены на рис. 1.22. Рис. 1.21 и 1.22 убедительно показывают, что нанотрубки при температуре синтеза 550 °С не растут как в наночастицах катализаторов малых размеров (до 6 нм), так и больших (больше 20 нм). Заметим, что распределения на рис. 1.23 справедливы именно при температуре 550 °С. При более высоких температурах возможен рост в наночастицах меньшего и большего размеров. Например, при 1000 °С одностенные нанотрубки растут из частиц диаметром 1.5 - 2 нм. Ниже покажем, что ограничение роста из малых частиц обусловлено ростом поверхностного натяжения.

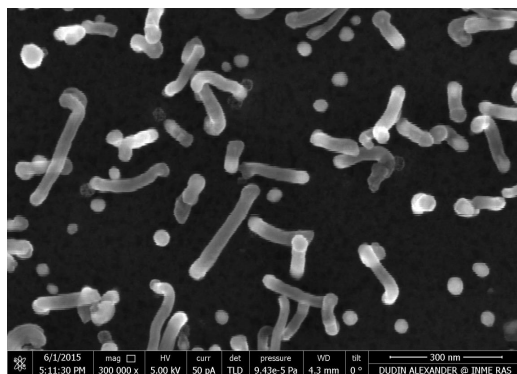


Рис. 1.22. Синтез УНТ на наночастицах никелевого катализатора различного диаметра.

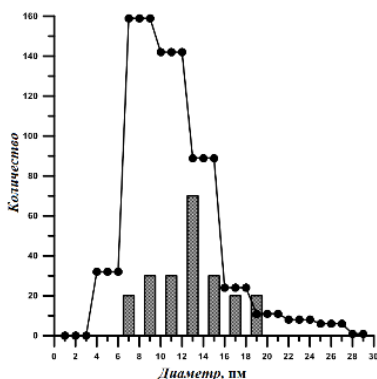


Рис. 1.23. Распределение наночастиц и УНТ по диаметрам Точечный график - распределение размеров наночастиц никеля после окислительного (280 °С, 10 мин.) и восстановительного (500 °С, 1 мин.) отжига; гистограмма - распределение диаметров УНТ, которые растут из данных наночастиц.

Прекращение роста из больших частиц обусловлено тем, что они находятся в твердом состоянии при низких температурах синтеза. При более высоких температурах наночастица катализатора становится гетерогенной и состоит из твердого ядра и поверхностного расплавленного слоя [1]. Таким образом, поверхностные эффекты становятся заметными для наноразмерных кристаллов, в том числе для наночастиц катализаторов.

1.7. Краткие выводы

Анализ научной литературы и специально поставленные эксперименты позволяют сделать следующие выводы о физических принципах формирования наночастиц катализаторов:

1. Наночастицы катализатора в большей степени определяют качество синтезированных углеродных нанотрубок. Диаметр их примерно равен диаметру наночастиц катализатора, а скорость роста во многом определяется квазихимическими взаимодействиями и диффузионными процессами в нем.

2. Существенную роль играет диаметр наночастиц катализатора и не только для определения размеров нанотрубок. Существуют ограничения размеров наночастиц катализатора как с меньших, так и с больших размеров. Ограничение снизу связано с увеличением энергии поверхности на единицу площади, что препятствует попаданию углерода в катализатор и, соответственно, тормозит рост углеродных нанотрубок. Преодолеть это ограничение можно увеличивая температуру синтеза. При этом могут быть синтезированы одностенные углеродные нанотрубки, но высокая температура синтеза не совместима с планарными технологиями и ограничивает создание нанoeлектронных элементов. Большие наночастицы катализатора находятся в твердом состоянии или имеют частично расплавленные области в точках с наибольшей кривизной поверхности. Из таких наночастиц нанотрубки не растут или растут низкого качества, т.к. в твердом теле затруднены диффузионные процессы.

3. Летучие катализаторы позволяют получить достаточно качественные наночастицы для синтеза углеродных нанотрубок с ясными законами их формирования. Однако на подложках они взаимодействуют с поверхностью, что существенно изменяет качество формируемых наночастиц, а на чистой поверхности кремния, из-за взаимодействия переходных металлов с ней, рост нанотрубок затруднен. Для нанoeлектроники большую практическую ценность имеют тонкопленочные катализаторы, которые нанесены на буферный проводящий слой.

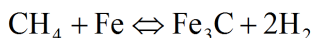
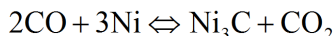
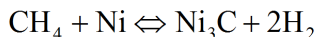
4. Во время формирования наночастиц катализатора из тонкой металлической пленки, которая нанесена на слой буферного материала, в ходе принятого двухступенчатого процесса происходят сложные физико-химические процессы, связанные с химическими реакциями в них. Эти процессы становятся ясными при построении математических моделей их протекания.

5. На формирование частиц катализатора большую роль играет качество подложки и физико-химическое состояние ее поверхности. Большое значение имеют процессы диффузии атомов катализатора в подложку и поверхностное натяжение как на границе наночастицы с подложкой, так поверхности самой наночастицы.

2. МОДЕЛЬ ОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТИЦ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СИНТЕЗА УНТ

2.1. Термодинамическая модель образования наноразмерных частиц катализатора в газовой фазе

Разработка термодинамических моделей выполнена в работах [27-33] параллельно с экспериментами по формированию кластеров. Модель опиралась на теорию, разработанную в работах [161 - 163]. Исследования показывают, что в процессе роста УНТ чередуются процессы диссоциации молекул, диффузии атомов углерода в газовой фазе и их осаждения на поверхность частиц катализатора, после чего углерод диффундирует внутри частиц и присоединяется к растущим УНТ [1]. В ходе конденсации катализатора и продуктов пиролиза формируются зародыши УНТ, которые представляют капли металлического катализатора или расплава углерода в катализаторе. Рост происходит на этих каплях, продолжающих двигаться в потоке газа [164,165]. Сразу заметим, что эта модель не объясняет упорядоченного роста УНТ на металлических подложках [166,167]. По-видимому, следует говорить не о металлической капле, а о кластере металлических атомов, который имеет иную температуру плавления. В работе [168] показано, что при использовании в качестве катализаторов переходных металлов (Ni и Fe) и росте из CO либо CH₄ карбиды возникают вследствие реакций:



При определенных условиях карбиды могут инкапсулироваться в трубки, искажая их структуру. Таким образом, рост обусловливается атомарным углеродом и осуществляется в несколько стадий: 1) Диффузия газа, источника углерода, к месту роста; 2) Пиролиз на катализаторе: адсорбция газа на поверхность, каталитическая реакция, удаление продуктов реакции; 3) Формирование карбидов; 4) Диффузия карбидов к месту роста; 5) Разложение карбидов. 6) Сегрегация углерода растущей трубкой. Эта схема соответствует основной схеме катализа.

В данной работе при разработке моделей используется метод минимизации свободной энергии системы, которая состоит из ансамбля наноразмерных частиц катализатора и подложки, оказывающей существенное влияние на энергию формирования частиц [169 - 175]. В работе вводится коэффициент поверхностного натяжения γ_l , который устанавливает связь поверхностной энергии кластера с квадратом ее линейного размера с помощью простого

соотношения $G_s = 4\pi i^2 \cdot \gamma_l$. С учетом данного определения энергия кластера, расположенного на поверхности подложки, выражается формулой:

$$G_k = -g_i n_i + 4\pi i^2 \gamma_l. \quad (2.1.1)$$

Минус перед первым слагаемым говорит о притяжении атомов в кластере. Второе слагаемое связано с ограничениями его геометрических размеров и возникновением границы раздела с окружением.

Гетерогенный рост на подложке из другого вещества. Гетерогенное образование наноразмерных частиц катализатора происходит при участии подложки, которая может приводить к уменьшению энергии формирования устойчивого зародыша по сравнению с гомогенным образованием кластеров в газовой фазе. На рис. 2.1 показан кластер, имеющий форму шарового сегмента.

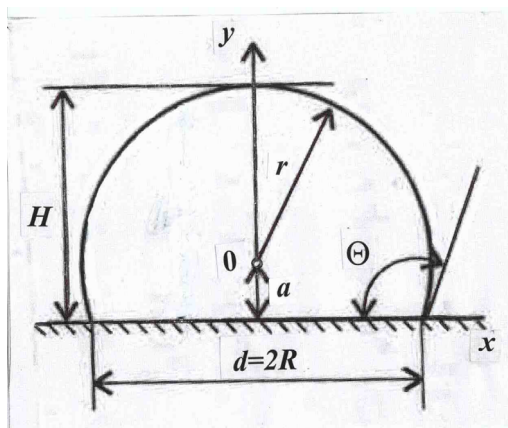


Рис. 2.1. Кластер, имеющий форму шарового сегмента, расположенного на поверхности подложки.

На рисунке также показаны основные характеристики кластера с выбранной геометрией: r – радиус поверхности кластера; R – радиус основания кластера; H – высота кластера. Энергия взаимодействия кластера с подложкой равна:

$$G_s = 2\pi r H \gamma_l + \pi R^2 \gamma_{sl}. \quad (2.1.2)$$

Где γ_l – коэффициент поверхностного натяжения жидкого металла, образующего кластер, γ_{sl} – коэффициент поверхностного натяжения на границе кластера с подложкой.

Закон Юнга будет иметь вид:

$$\cos \tilde{E} = (\tilde{a}_s - \tilde{a}_i) / \tilde{a}_l,$$

где $\tilde{E}$ – угол смачивания.

С учетом данного выражения, после преобразований, получаем выражение для эффективного коэффициента поверхностного натяжения γ_{ef} , который связывает энергию поверхности кластера с квадратом его линейного размера, в качестве которого удобно выбрать радиус r :

$$G_s = \pi r^2 [2\gamma_1(1 + \cos\Theta) + \gamma_{sl}(1 - \cos\Theta)] = \pi r^2 \gamma_{ef}. \quad (2.1.3)$$

2.2. Функция распределения частиц по размерам

В п.2.2. выполнен вывод распределения частиц кластера по размерам с учетом явления коалесценции и гетерогенности среды. С этой целью рассматривается глобулярный кластер, который состоит из монокластеров и их ассоциатов. Ассоциация связана с коалесценцией. Рассматривается наиболее простой случай глобулярного кластера, когда он состоит из одинаковых атомов. Его свободная энергия может быть записана в виде:

$$G_k = \sum_j M_j (g_j + \gamma_j r_j^2) + \sum_j N_i (g_i + \gamma_i r_i^2) \quad (2.2.1)$$

где M_j – число глобулярных кластеров; N_i – число независимых монокластеров; g_j – парциальная энергия присоединения частицы к кластеру; g_i – парциальная энергия присоединения частицы к независимому монокластеру; γ_j – коэффициент поверхностного натяжения глобулы; γ_i – коэффициент поверхностного натяжения независимого монокластера; r_j – радиус глобулы; r_i – радиус монокластера.

Предположим, что имеет место самоформирование монокластера. Рассмотрим случай, когда монокластер состоит из атомов железа. Вне зависимости от агрегатного состояния молекулы, можно выделить число мест (N^{Fe}), которые могли бы занять атомы железа и число частиц (N_{Fe}), которые они реально занимают. В конденсированной жидкой среде все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны. В случае идеального газа эти числа можно представить через давления:

$$N^{Fe} = p_s^{Fe} V^{Fe} / kT, \quad N_{Fe} = p^{Fe} V^{Fe} / kT, \quad (2.2.2)$$

где p^{Fe} – парциальное давление; p_s^{Fe} – парциальное давление насыщенного пара; V^{Fe} – объем, занимаемый атомами железа [1].

Законы сохранения числа мест играют важную роль. В рассматриваемом случае происходит кластеризация одного сорта атомов, поэтому закон сохранения числа мест описывается следующим уравнением:

$$\phi^{Fe} = N^{Fe} - N_{Fe} - N_0^{Fe} = 0, \quad (2.2.3)$$

где N_0^{Fe} – число мест, которые остаются свободными (в газовой фазе).

В случае глобулярного кластера закон сохранения числа частиц имеет свои особенности. Атомы железа, находящиеся в системе, присутствуют в виде оди-

ночных атомов. Некоторая часть атомов железа адсорбируется на поверхности подложки, что приводит к образованию монокластеров, для которых может быть принята рассмотренная выше модель сферического сегмента. Также взаимодействие между частицами в газовой фазе может приводить к образованию кластеров, имеющих сферическую геометрию. Такие кластеры будем называть глобулами. Для рассмотрения ансамбля кластеров введем следующие характеристики: N_i – число монокластеров, содержащих одинаковое число частиц материала кластера равное n_i . Произведение этих характеристик ($N_i n_i$) показывает общее число атомов в кластерах. Величина N_j – количество глобул, состоящих из n_j частиц. При установлении стационарного состояния общее число атомов материала в системе остается постоянным и определяется условиями разложения ферроцена. Законы сохранения атомов описываются следующим уравнением:

$$\varphi_{\text{Fe}} = N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j - N_{\text{Fe}}^0 = 0. \quad (2.2.4)$$

В случае глобулярного кластера термодинамическая вероятность имеет вид:

$$W = \frac{N^{\text{Fe}}! \prod_i (R_i)^{N_i} \prod_j (R_j)^{M_j}}{(N^{\text{Fe}} - N_{\text{Fe}})! \prod_j M_j n_j! \prod_i N_i n_i! \left(N_{\text{Fe}} - \sum_i N_i n_i - \sum_j M_j n_j \right)!}. \quad (2.2.5)$$

Здесь R_j и R_i – факторы вырождения кластера и глобулы. Величина фактора вырождения равна числу неприводимых представлений группы симметрии. Для сферического кластера этот фактор равен 1.

Свободную энергию кластера запишем в виде:

$$G_k = \sum_j M_j (g_j + \gamma_j r_j^2) + \sum_i N_i (g_i + \gamma_i r_i^2) - k \ln W \quad (2.2.6)$$

Процедура минимизации позволяет получить следующие распределения:

$$N_i = a_{\text{Fe}} (R_i)^{\frac{1}{n_i}} \frac{N^{\text{Fe}}}{n_i} \exp \left[\frac{\Delta H_i - \pi^{1/3} a^2 \gamma_{\text{ief}} (n_i)^{-\frac{1}{3}} \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{2}}}{kT} \right] \quad (2.2.7)$$

и глобул, которые имеют n_j атомов,

$$M_j = a_{\text{Fe}} (R_j)_{n_j}^{\frac{1}{n_j}} \frac{N^{\text{Fe}}}{n_j} \exp \left[\frac{\Delta H_j - \pi^{1/3} a^2 \gamma_{\text{ef}} (n_j)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{2}}}{kT} \right], \quad (2.2.8)$$

a_{Fe} - описывает активность атомов железа.

Проанализируем, какие параметры системы определяют характеристики распределений (2.2.7) и (2.2.8). Форма распределения, а именно максимум и полуширина, определяются только коэффициентом поверхностного натяжения кластеров.

Количество кластеров зависит от энергии сублимации атомов, температуры и концентрации ферроцена в газовой фазе.

Если учесть, что атомы железа в кластерах располагаются в узлах границентрированной решетки, то объем глобулярного кластера, состоящего из n_i атомов железа, равен $v_i = 4\pi r_i^3 / 3 = a^3 n_i / 4$. Полученный таким образом эффективный радиус глобулярного кластера задается с помощью формулы:

$$r_i = \left[\frac{3}{16} \frac{a^3 n_i}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.2.9)$$

Подставим (2.2.9) в (2.4.7) и получим распределение кластеров по размерам в явном виде:

$$N_i = \frac{A}{r_i^3} \exp \left(-\frac{b}{r_i} \right), \quad (2.2.10)$$

где

$$A = \frac{3a_{\text{Fe}} (R_i)_{n_i}^{\frac{1}{n_i}} N^{\text{Fe}} a^3}{16\pi} \exp \left(\frac{\Delta H}{kT} \right), \quad b = \frac{3a^3 \gamma_{\text{ef}}}{4kT}. \quad (2.2.11)$$

При радиусе кластера $r_{i \max} = b / 6$ распределение достигает максимума.

Известно, что рост монокластеров и глобулярных кластеров проходит одновременно. При этом глобулы образуются при взаимодействии монокластеров. Поэтому экспериментальное распределение кластеров по размерам представляет собой суперпозицию выражений (2.2.7) и (2.2.8). Выполним математическое моделирование данного распределения (см. рис. 2.2.). На рис. 2.3 хорошо видно, что экспериментально могут быть получены глобулярные (стрелка 1) и

монокластеры (стрелка 2). Видно, что глобулярные кластеры значительно превосходят по размерам монокластеры.

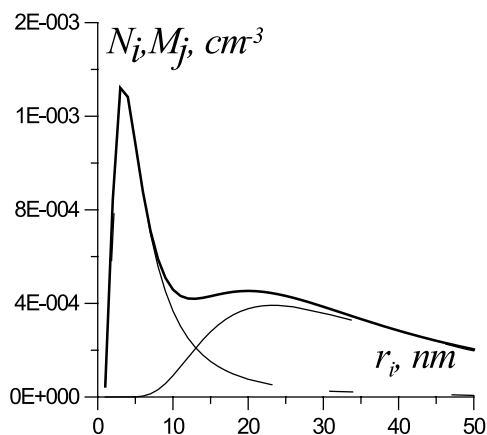


Рис. 2.2. Распределение кластеров по размерам монокластера (1), глобулярного кластера (2), а также вероятной экспериментальной кривой (3) по формуле (2.2.10).

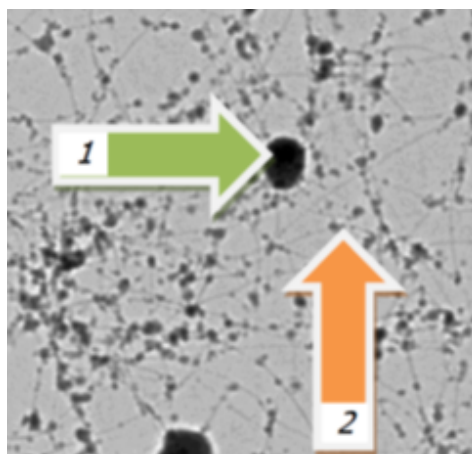


Рис. 2.3. Фотографии кластеров. 1 - глобулярный кластер, стрелка, 2 – монокластер.

2.3. Вычисление размеров металлических кластеров

Размер оптимального кластера, соответствующего максимуму распределения, можно оценить по формуле:

$$r_{\max} = \frac{a^3 \gamma_{ef}}{4kT} \quad (2.3.1)$$

Больше всего вопросов вызывает значение коэффициента поверхностного натяжения. Эта величина уже анализировалась, показано, что она зависит от состава кластера. Однако есть и другие важные факторы, которые оказывают на нее влияние. С уменьшением размеров изменяется поверхностная энергия и, соответственно, температура плавления частиц. [172-176]:

$$\dot{O}_{mel} = T_{mel}^{\infty} / \left(1 + \frac{2\ddot{a}}{r} \right) \quad (2.3.2)$$

Здесь T_{mel}^{∞} — значение температуры плавления для плоской поверхности, r — радиус кривизны поверхности; δ — постоянная Толмена, равная величине

поверхностного слоя [172]. Аналогичную формулу приводят и для величины коэффициента поверхностного натяжения:

$$\gamma = \gamma_{mel}^{\infty} \left(1 + \frac{2\delta}{r} \right) \quad (2.3.3)$$

Для того чтобы воспользоваться формулой (2.3.2) для расчетов, надо понять смысл постоянной Толмена и оценить порядок ее величины.

Рехиашвили [174] дает оценку этой величины $\delta = 6d$.

Оценить изменения радиуса при переходе из твердого состояния в жидкое можно по отношению молярных объемов [177]: Индекс 1 относится к жидкому состоянию, а s к твердому.

$$\left(\frac{V_1}{V_s} \right)^{1/3} = \frac{r_1}{r_s}.$$

В заключение данного пункта отметим:

1. Пока нет моделей, которые могли бы дать точные значения коэффициентов поверхностного натяжения нанокластеров и ожидаемых размеров металлических кластеров.

2. Коэффициенты поверхностного натяжения нанокластеров надо определять экспериментально, как это было сделано в работах [44-47].

3. Можно говорить только о тенденциях изменения коэффициентов поверхностного натяжения и размеров нанокластеров и их температур плавления. Тем не менее, развитая выше теория позволяет провести анализ многочисленных экспериментальных результатов, накопившихся в мировой научной литературе.

2.4. Сопоставление экспериментальных и расчетных распределений наночастиц катализатора

Из теоретических расчетов, приведенных в предыдущих пунктах, следует, что размер кластера зависит от температуры его формирования, вещества кластера, подложки, и скорости охлаждения от температуры формирования до температуры измерения.

Для верификации, разработанной теоретической модели [27-33], был проведен набор экспериментов по осаждению на полупроводниковые подложки массивов кластеров железа, полученных в результате разложения ферроцена. Исследование проводилось для различных температур. При сопоставлении экспериментальных результатов с теорией использовались данные, представленные на рис. 1.1 -1.4 главы 1. Сравнение показано на рис. 2.4 а) и б).

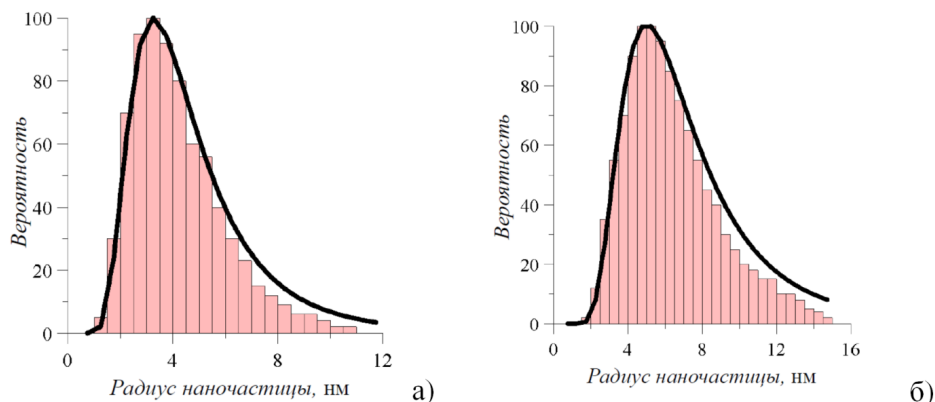


Рис. 2.4. Распределение кластеров катализатора по размерам (гистограмма – экспериментальное распределение, сплошная кривая – расчет по формуле (2.2.10); размер – радиус кластеров), синтезированных из ферроцена в газовой среде реактора. Распределения представлены при температурах синтеза: а) 1050 °С; б) 950 °С.

Результаты, представленные на рис. 2.4, демонстрируют хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов, что указывает на достоверность развитой термодинамической модели.

Опираясь на параметр b , определенный на основе экспериментальных данных распределения, рассчитывался и коэффициент поверхностного натяжения. Значения $r_{max} = 6b$ определялось на основе нахождения экстремума функции распределения (2.2.7).

Исходя из полученных данных, поверхностная энергия значительно зависит от размеров кластера и от температуры. При формировании кластеров в условиях равновесия параллельно работают оба фактора, поэтому вычисление экспериментальных величин, описывающих функцию распределения, является важной задачей [28].

Рассчитанные зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры и размера кластера показаны на рис. 2.5.

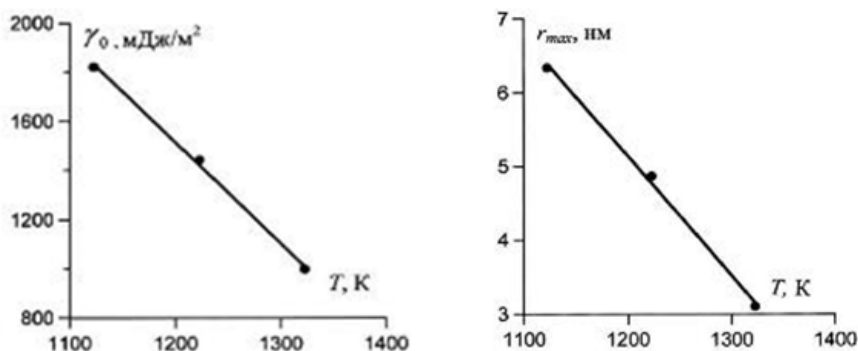


Рис. 2.5. Коэффициент поверхностного натяжения (а) и диаметр кластера, соответствующего центру распределения (б).

Эти зависимости близки к линейным. Аппроксимируя их соответствующими функциями, получаем характеристические коэффициенты температурной зависимости, позволяющие выразить эти параметры как функции от температуры [28]:

$$\gamma_0 = -4.10 T + 6440, \quad r_{\max} = -0.016T + 24. \quad (2.4.1)$$

В случае гомогенного образования кластеров в газовой фазе эффективный коэффициент поверхностного натяжения равен коэффициенту поверхностного натяжения вещества катализатора, значения которого были сравнены с результатами расчета по формуле Толмена, приведенными в табл. 2.4.1.

Табл. 2.4.1. Коэффициенты поверхностного натяжения для наноразмерных кластеров железа.

T, K	$r_{i\max} / d_{i\max}^{1)}, \text{ нм}$	$\gamma_T^{2)}, \text{ Дж м}^{-2}$	$\gamma_{Fe}^{3)} \text{ Дж м}^{-2}$
1023	3.7/7.4	1.5	1.7
1073	3.3/6.6	1.4	1.6
1123	2.8 /5.6	1.3	1.5
1173	2.4 /4.8	1.2	1.3
1223	2.0 /4.0	1.1	1.2
1273	1.7 /3.4	1.0	1.0

Примечание: ¹⁾ рассчитано с помощью экспериментальной гистограммы; ²⁾ рассчитано с помощью выражения (2.2.7); ³⁾ рассчитано с помощью выражения (2.2.10).

Таким образом, задав температуру образования кластеров, вычисляем коэффициент поверхностного натяжения и восстанавливаем само распределение [28].

Представленные результаты экспериментов и моделирования подтверждают, что с ростом температуры средний размер кластера уменьшается. По причине данной зависимости заставляет синтез одностенных трубок вести при повышенных температурах [28].

Гетерогенное формирование кластеров. В качестве подложек использовались две технически важные поверхности: пластины чистого кремния и поверхность кремния, покрытая двуокисью кремния. Эксперимент проводился в реакторе, который описан выше, при тех же технологических условиях [28]. Результаты экспериментов приведены на рис. 2.6.

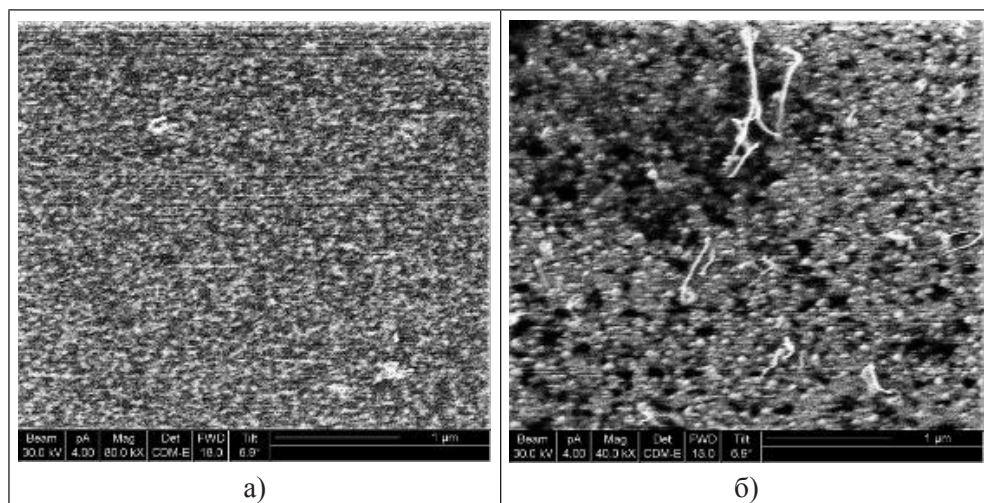


Рис. 2.6. Электронно-микроскопические контрасты кластеров на подложке кремния (а) и на подложке оксида кремния (б) (T , °C: 900) .

Результаты синтеза существенным образом зависят от типа подложки. На подложке оксида кремния наночастицы катализатора заметно крупнее. Таким образом, подложка оказывает существенное влияние на формирование кластеров. На рис. 2.7 проведено сопоставление термодинамической модели, которая развита выше, и экспериментальных результатов, которые получены на кремнии.

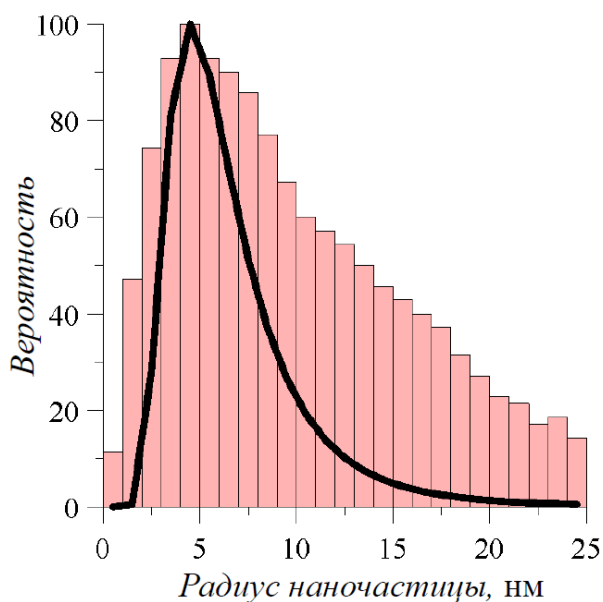


Рис. 2.7. Экспериментальное (гистограмма) и расчетное (кривая) распределение вероятности наблюдения наночастиц катализатора от их радиуса, синтезированных на кремнии при температуре 950°C.

Расчеты по формулам (2.2.11) не согласуются с экспериментами. Можно сделать вывод, что закономерности формирования наночастиц катализатора на подложке отличаются от термодинамической модели, которая разработана для газовой фазы. Это распределение приближается к распределениям, которые получены в работах [132-135]. В этих работах выполнен анализ основных характеристик новой фазы на поздней стадии, когда основным механизмом фазового превращения является коалесценция. Авторами [132-135] получены аналитические выражения, описывающие асимптотические зависимости пересыщения, среднего размера и концентрации зерен новой фазы. Также было строго доказано, что на асимптотическом участке функция распределения зерен по размерам имеет универсальный вид в безразмерных переменных и не зависит от исходного состояния системы. Вид функции распределения зависит от механизма переноса атомов. Функция распределения по размерам при реализации механизма поверхностной диффузии задается с помощью выражения [132]:

$$P_{LS}(u) = \begin{cases} \frac{3^4 \cdot u^2 \cdot \text{Exp}\left(-\frac{1}{1-\frac{2u}{3}}\right)}{2^{\frac{5}{3}}(u+3)^{\frac{7}{3}}\left(\frac{3}{2}-u\right)^{\frac{11}{3}}}, & u \leq u_0 = \frac{3}{2} \\ 0, & u > u_0 \end{cases} \quad (2.4.2)$$

Здесь $u = R/R_k$ – относительный размер, R – размер частицы, R_k – критический размер, зависящий от степени пересыщения. Связь критического размера с пересыщением определяется условием динамического равновесия у поверхности растущей частицы.

Если процесс переноса атомов осуществляется по механизму зернограничной диффузии [100], то распределение выражается с помощью аналитической зависимости:

$$P(u) = A \frac{u^2 \exp\left[-\frac{2}{1-\frac{2}{3}}u\right]}{\left(u^2 + \frac{8}{3}u + 5.33\right)^{\frac{23}{12}} \left(\frac{4}{3} - u\right)^{\frac{19}{6}}} \quad (2.4.3)$$

Функции распределения по размерам на стадии коалесценции, построенные для рассмотренных механизмов переноса атомов, показаны на рис. 2.8.

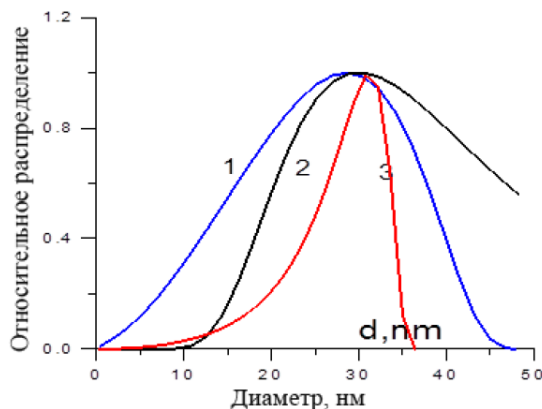


Рис. 2.8. Функции распределения частиц по размерам, рассчитанные по формулам: 1- (2.2.11); 2- (2.4.2); 3 – (2.4.3) [135].

Показанные на рис. 2.8 функции распределения отличаются друг от друга как по величине дисперсии, так и по своей форме (асимметрии). Сравнивая вид этих распределений с экспериментальными результатами на поздней стадии фазового перехода, можно установить реализуемый механизм роста наночастиц. Данные, приведенные на рис. 2.8., показывают, что к описанию экспериментальных результатов больше подходит формула (2.4.2), однако и эта формула не описывает экспериментальные результаты с необходимой точностью.

Таким образом, до настоящего времени не создано удовлетворительных моделей формирования катализаторов на подложках. В связи с этим была разработана гидродинамическая модель формирования наночастиц катализаторов.

2.5. Разработка гидродинамической модели формирования наночастиц катализатора

Частицы катализатора, при химическом парофазном осаждении, формируются из пленок переходного металла на кремниевой подложке с буферным слоем, который предотвращает взаимодействие кремния и катализатора. Как правило, частицы катализатора формируются из тонких пленок металла наноразмерной толщины [24, 178, 179]. Ансамбль частиц эволюционирует непрерывно и при этом не достигает равновесной функции распределения. Именно кинетика формирования наночастиц катализатора играет важную роль, когда рассматриваются процессы на подложке. Для такого случая термодинамическое равновесие устанавливается значительно медленнее, чем это происходит при образовании частиц катализатора в газовой фазе. Поэтому термодинамические модели, пригодные для анализа формирования частиц из газовой фазы [30–33], не могут быть использованы, что было показано в п.2.4. Установление механизмов формирования частиц катализатора из тонких пленок может быть выполнено на основе теории смачивающих переходов [180 - 182]. Данная теория

позволяет рассчитывать равновесную форму капель на подложке [181, 183, 184], а также моделировать динамику тонких пленок жидкости в процессе термического отжига [185 - 186]. Многочисленные исследования [180 - 185] показывают, что ультратонкие пленки в процессе смачивающего перехода трансформируются в массив обособленных частиц. Данный процесс наблюдается для полимерных [186-188] и металлических пленок [189, 190], находящихся в условиях термического отжига, если их толщина составляет величину порядка 10 нм. Теория смачивающих переходов может дать подробную информацию о трансформации тонких пленок и помочь найти наиболее эффективные технологические режимы формирования частиц катализатора пригодных для последующего выращивания массивов УНТ. Основной проблемой применения теории смачивающих переходов к реальным системам является отсутствие данных об эффективном потенциале взаимодействия между пленкой катализатора и подложкой (буферным слоем). Еще одна проблема связана с неизвестными значениями вязкости и поверхностного натяжения, которые оказывают существенное влияние на кинетику смачивающего перехода и зависят от температуры. Обычно температура смачивающего перехода в пленке катализатора наноразмерной толщины находится ниже точки плавления. В связи с этим изменение вязкости и поверхностного натяжения при температурах формирования частиц катализатора может быть крайне затруднительным. Это особенно важно для вязкости, которая может изменяться на несколько порядков при переходе из жидкого в твердое состояние.

Основной задачей данного раздела является теоретическое и экспериментальное исследование частиц катализатора из никелевой пленки, осажденной на кремниевую подложку с буферным слоем из нитрида ниобия, в дальнейшем используемой для выращивания массивов УНТ. Кинетика формирования частиц никеля должна быть описана на основе теории смачивающих переходов. Основываясь на экспериментальных данных по кинетике формирования частиц катализатора, необходимо оценить параметры рассматриваемой системы, такие как эффективный потенциал взаимодействия между никелевой пленкой и буферным слоем, а также вязкость.

2.5.1. Эксперимент по формированию частиц никеля на поверхности буферного слоя

Были выполнены специальные эксперименты по формированию наночастиц катализатора на кремниевой подложке. Буферный слой из нитрида ниобия и никелевая пленка формировались с помощью магнетронного напыления на окисленную поверхность кремниевой подложки (SiO_2/Si). Толщина оксида кремния и буферного слоя составляют 200 и 20 нм соответственно. Толщина пленки никелевого катализатора составила 9 нм.

Формирование наноразмерных частиц никеля было выполнено с помощью установки «Nanofab 800 Agile» (Oxford Instruments). Никелевая пленка отжигалась при температуре 880 °C в течение 1,3, 10 и 30 мин. После отжига поверх-

ность анализировалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Распределения частиц никеля, полученные с помощью АСМ, приведены на рис. 2.9 (a-d). Участок подложки, представленный на рис. 2.9 (a-d), имеет размер $5.0\mu\text{m} \times 5.0\mu\text{m}$ при разрешении 512×512 пикселей.

Затем все частицы никеля были идентифицированы с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.51. Данная программа также была использована для сглаживания и увеличения контрастности полученных АСМ изображений. Область, занятая частицами никеля, определялась по пороговому значению толщины пленки равному 9 нм для всех образцов. Данные частицы, сформированные из никелевой пленки, характеризовались эквивалентным радиусом, рассчитываемым с помощью формулы

$$R = (A_0 N / \pi)^{1/2},$$

где N – количество пикселей, соответствующих рассматриваемой частице, A_0 – площадь, приходящаяся на один пиксель. Значение A_0 соответствует разрешению АСМ, которое в данном эксперименте составляет $A_0 = 9.77\text{nm} \times 9.77\text{nm}$.

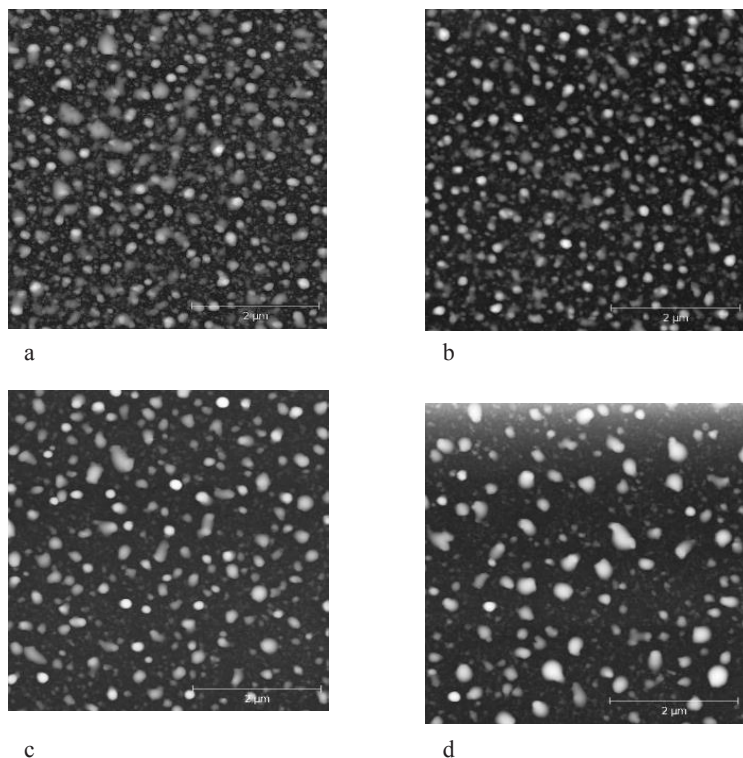


Рис. 2.9. АСМ изображения никелевых частиц после отжига при температуре 880 °С в течение интервала времени: (a) – 1 мин; (b) – 3 мин; (c) – 10 мин; (d) – 30 мин.

Высота частицы H определялась как максимальное значение толщины пленки на участке, занятом рассматриваемой частицей. Ансамбль сформированных частиц характеризовался средним радиусом $\langle R \rangle$, средней высотой $\langle H \rangle$, а также соответствующими функциями распределения.

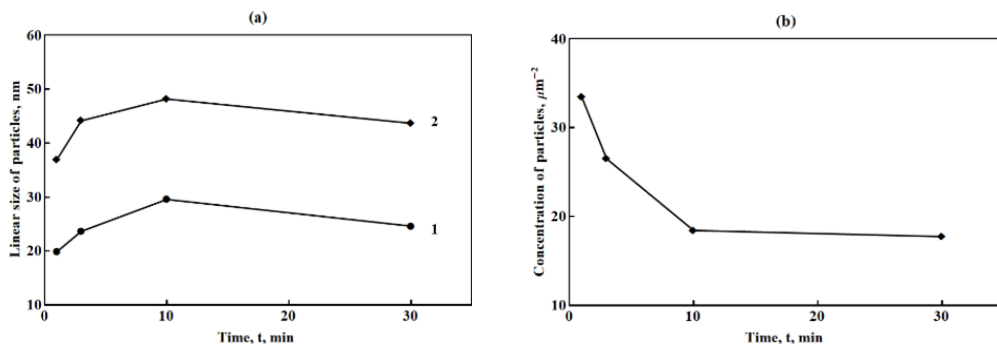


Рис. 2.10. Экспериментальные данные по кинетике формирования частиц никеля при температуре $T = 880^\circ\text{C}$. Рис. (a) показывает кинетику среднего размера (1) и высоты (2) частиц.

На рис. (b) приведена зависимость концентрации частиц никеля от времени отжига.

Линии – линейная аппроксимация.

Расчет среднего радиуса и высоты частиц выполнялся только для всех частиц, видимых целиком, частицы, находящиеся на границе рассматриваемой области, были исключены из вычисления средних значений.

Еще одно важной характеристикой ансамбля частиц является их концентрация на поверхности подложки X . Для расчета концентрации примем следующее определение:

$$X = \frac{1}{A} \left[N_{WP} + \frac{1}{2} N_{BP} \right].$$

Здесь A – площадь видимой области подложки, N_{WP} – количество частиц, видимых целиком на поверхности образца, N_{BP} – количество частиц, оказавшихся на границе анализируемой области и видимых частично. Похожая методика расчета концентрации частиц используется в методе атомно-зондовой томографии при анализе распределения вторых фаз [191].

Кинетика среднего размера, средней высоты и концентрации никелевых частиц приведена на рис. 2.10. Экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что средний радиус и средняя высота частиц возрастают, в то время как концентрация частиц убывает.

Важно отметить, что температура формирования никелевых частиц происходит при достаточно низкой температуре $T = 880^\circ\text{C}$, что позволяет пренебречь испарением никеля. Таким образом, экспериментальные данные, представленные на рис. 2.10, могут быть рассмотрены с учетом сохранения полного количества никеля в течение всего времени наблюдения.

Экспериментальные данные показывают, что равновесное состояние пленкой не было достигнуто. Непрерывное изменение среднего размера, высоты и концентрации никелевых частиц наблюдалось на всем интервале отжига. Рассмотрим процесс трансформации никелевой пленки на основе теории смачивающих переходов.

2.5.2. Теория смачивающих переходов и оценка эффективного потенциала взаимодействия

Формирование частиц никеля происходит в пленках наноразмерной толщины. Хорошо известно, что ультратонкие пленки и сферические частицы могут плавиться при значительно меньших температурах, чем температура плавления макроскопических фрагментов данного вещества [192-194]. Данное свойство, главным образом, связано с влиянием поверхностного натяжения на свободную энергию пленки.

В соответствии с теорией смачивающих переходов, динамика распределения толщины пленки $h \equiv h(x, y, t)$ описывается с помощью уравнения [180 - 186]:

$$\eta \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \left(\frac{h^3}{3} \nabla \left[\frac{\partial V}{\partial h} - \sigma \nabla^2 h \right] \right), \quad (2.5.1)$$

где x и y - координаты, t - время, $V(h)$ - эффективный потенциал взаимодействия между пленкой и подложкой (буферным слоем), η и σ - динамическая вязкость и поверхностное натяжение соответственно.

Применение уравнения (2.5.1) существенно ограничивается наличием надежных данных о потенциале взаимодействия $V(h)$ между никелевой пленкой и буферным слоем нитрида ниобия. Вязкость и поверхностное натяжение никеля обычно определяется для жидкого состояния при температурах вблизи температуры плавления [195 - 197]. Значения данных параметров зависят от температуры. Температура формирования частиц никеля $T = 880^\circ\text{C}$ оказывается значительно ниже температуры плавления. В связи с этим можем предположить, что никелевая пленка находится в жидком, сильно переохлажденном состоянии. Температурная зависимость поверхностного натяжения для переохлажденного никеля исследовалась в работе [195]. Полученная температурная зависимость поверхностного натяжения определяется формулой

$$\sigma = \sigma_L + \alpha_T (T - T_L),$$

Где: $\sigma_L = 1.77 \text{ Дж/м}^2$, $\alpha_T = -3.3 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/м}^2/\text{К}$ - параметры линейной аппроксимации. Такая аппроксимация приводит к значению поверхностного натяжения $\sigma = 1.96 \text{ Дж/м}^2$ при рассматриваемой температуре $T = 880^\circ\text{C}$. В данной работе эффективный потенциал взаимодействия и динамическая вязкость оцениваются на основе сравнения экспериментальных данных и результатов моделирования, полученных с помощью уравнения (2.5.1).

Предварительную оценку эффективного потенциала взаимодействия $V(h)$ можно получить с помощью прямого анализа распределения толщины пленки, полученного с помощью АСМ в п. 2.5.1. Если предположить, что никелевая пленка приближается к равновесному состоянию, то должно выполняться при-

ближенное равенство $\frac{\partial V}{\partial h} \approx \sigma \nabla^2 h$ (см. уравнение (2.5.1)). Таким образом,

может быть оценена производная эффективного потенциала, поскольку зависимость $h(x, y)$ может быть получена непосредственно на основе метода АСМ. Кроме того, экспериментальное значение толщины пленки между кластерами может быть использовано для оценки минимума эффективного потен-

циала, т.е. точки, где выполняется условие $\left. \frac{\partial V}{\partial h} \right|_{h_{\min}} = 0$ при $\left. \frac{\partial^2 V}{\partial h^2} \right|_{h_{\min}} > 0$.

Полученное экспериментальное значение для рассматриваемых образцов приводит к приближенному значению $h_{\min} \sim 1.2 - 1.6$ нм.

Для построения оценки эффективного потенциала может быть использован также ряд предположений, вытекающих из теории смачивающих переходов (см. например, [181-185]). Ожидается, что пленка с малой толщиной характеризуется преобладанием отталкивания, что соответствует первому условию $\partial V / \partial h \rightarrow -\infty$ при $h \rightarrow 0$. Для больших значений толщины эффективный потенциал должен стремиться к постоянному значению равному нулю, что дает возможность сформулировать еще одно дополнительное условие для производной эффективного потенциала $\partial V / \partial h \rightarrow 0$ при $h \rightarrow \infty$.

На рис. 2.11(а) показана оценка эффективного потенциала, полученного с помощью результатов измерений с помощью АСМ. Точки соответствуют значениям $\nabla^2 h$, рассчитанным из экспериментальных данных по толщине пленки. Как следует из рис. 2.11(а), первая производная эффективного потенциала $\partial V / \partial h$ имеет области положительных и отрицательных значений, где соответственно достигается максимум и минимум. Таким образом, можно заключить, что эффективный потенциал имеет два локальных экстремума, один из которых является точкой максимума, а другой минимума. Также присутствуют не менее двух точек перегиба. Потенциал такого вида соответствует смачивающим переходам первого рода (см. рис. 2.11(б) и [180]).

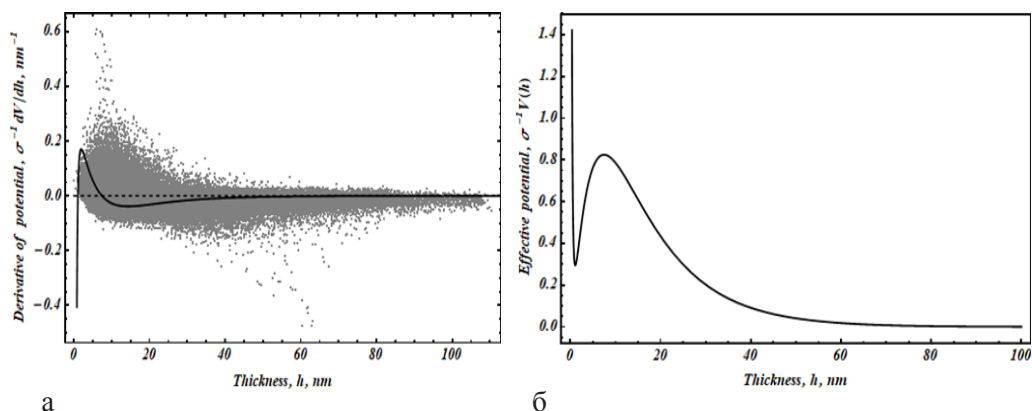


Рис. 2.11. Результат оценки эффективного потенциала взаимодействия между никелевой пленкой и буферным слоем из нитрида ниобия. На рис. а показана оценка первой производной эффективного потенциала в виде сплошной линии и точки соответствуют $\nabla^2 h$, полученных с помощью АСМ. На рис. (б) показана реконструкция эффективного потенциала, построенная на основе оценки его производной (а) и анализа экспериментальных данных по кинетике смачивающего перехода.

Принимая во внимание перечисленные выше предположения, можно считать, что эффективный потенциал взаимодействия $V(h)$ никеля с буферным слоем из нитрида ниобия характеризуется производной, которая лежит в области, отмеченной серыми точками на рис. 2.11(а) и удовлетворяет описанным выше граничным условиям. Также необходимо иметь в виду, что уравнение (1) описывает смачивающий переход на гладкой поверхности. На практике реальные подложки или буферный слой имеют рельефную поверхность, что может вносить дополнительные трудности при сравнительном анализе экспериментальных данных и результатов моделирования, а также при определении неизвестных параметров модели. Рельефность поверхности наряду с тепловыми флуктуациями обеспечивает значительный разброс экспериментальных точек, показанных на рис. 2.11(а).

2.5.3. Моделирование образования частиц никеля на основе теории смачивающих переходов

Приближенный эффективный потенциал $V(h)$ и динамическая вязкость η могут быть получены с помощью согласования решения уравнения (2.5.1) и экспериментальных данных по кинетике среднего радиуса, средней высоты, концентрации и функции распределения по размерам.

Для удобства последующего моделирования уравнение (2.5.1) может быть приведено к безразмерной форме:

$$\frac{\partial h^*}{\partial \tau} = \nabla^* \left(\frac{h^{*3}}{3} \nabla^* \left[\frac{\partial V^*}{\partial h^*} - \frac{h_0^2}{l^2} \nabla^{*2} h^* \right] \right), \quad (2.5.2)$$

где безразмерные переменные и функции имеют вид

$$h^* = \frac{h}{h_0}, \mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{r}}{l}, \nabla^* = l \nabla, V^* = \frac{V(h^*)}{\sigma}, \tau = t \frac{\sigma h_0}{\eta l^2}$$

и введены масштабные коэффициенты для толщины пленки $h_0 = 1$ нм и пространственных переменных $l = 4.4$ нм.

Решение безразмерного уравнения (2.5.2) выполнялось с помощью полуявного спектрального метода [198 - 200]. Уравнение (2.5.2) решалось на сетке $512l \times 512l$, шаг по времени был принят равным $\Delta \tau = (1 - 2.5) \cdot 10^{-5}$. Полное количество выполненных итераций для каждого из вариантов эффективного потенциала $V^*(h^*)$ составило $10^8 - 10^9$.

Идентификация частиц на поверхности никеля выполнялась с помощью метода ближайшего соседа [199, 201]. Пороговое значение толщины пленки, определяющее маску сформированных частиц, было принято равным 9 нм. Аналогичное значение было использовано для анализа экспериментальных данных в п. 2.5.2. Важно отметить, методы анализа экспериментальных данных и результатов моделирования должны быть одинаковыми. Различие в методах анализа или их параметрах может привести к существенным систематическим ошибкам при сравнении экспериментальных и расчетных зависимостей.

Численное решение уравнения (2.5.2), а также идентификация никелевых частиц, выполнялась с помощью параллельных вычислений на графических ускорителях. Непосредственно вычисления проводились на видеокарте GTX1080Ti.

Была рассчитана динамика никелевой пленки для различных зависимостей производной $\partial V^* / \partial h^*$ эффективного потенциала $V^*(h^*)$, удовлетворяющих предположениям, введенным в разделе 2.3. Было выполнено более тридцати попыток расчета с различными зависимостями, каждая из которых длилась от 1 до 4 суток. В результате расчета был подобран вид производной потенциала, которая позволила удовлетворительно описать экспериментальные данные по кинетике смачивающего перехода никелевой пленки на поверхности буферного слоя. Полученная приближенная функция имеет вид:

$$\frac{\partial V^*}{\partial h^*} \approx 0.6 \exp(-0.24h^*) - 0.18 \exp(-0.08h^*) - \frac{0.375}{h^{*3}}.$$

Полученная оценка первой производной позволяет выполнить реконструкцию исходной формы эффективного потенциала $V^*(h^*)$, который имеет вид:

$$V^*(h^*) \approx 2.25 \exp(-0.08h^*) - 2.5 \exp(-0.24h^*) + \frac{0.188}{h^{*2}}.$$

При формировании аппроксимирующей функции была использована стандартная форма для члена ответственного за отталкивание ($\sim h^{*-2}$), с положительным значением постоянной Гамакера (см. [180]). Значение эффективного

потенциала в локальном минимуме $h_{\min}^*$ оказывается выше, чем для бесконечно толстой пленки $V^*(h_{\min}^*) > V^*(\infty)$. Таким образом, можно заключить, что никелевая пленка при температуре 880 °С переходит в метастабильное состояние.

Выполненные расчеты по описанию экспериментальных данных также подразумевают вариацию временного масштаба, который определяет соотношение поверхностного натяжения и динамической вязкости σ/η . Оценка данного соотношения на основе анализа экспериментальных данных приводит к значению $\eta/\sigma \sim 4.6 \cdot 10^7$. Используя поверхностное натяжение для переохлажденного никеля при рассматриваемой температуре [195], можно сделать оценку значения динамической вязкости, которая составляет $\eta \sim 9.1 \cdot 10^7$ Па·с. Рассчитанное значение вязкости никеля оказывается существенно выше значения $\eta \sim (5-10) \cdot 10^{-3}$ Па·с жидкого никеля, полученного экспериментально в [196, 197] вблизи температуры плавления ($T = 1454^\circ\text{C}$). Также полученное значение вязкости оказывается существенно ниже порогового значения 10^{12} Па·с, которое обычно связывается с переходом в стеклообразное состояние [202]. В связи с этим можно заключить, что ультратонкая пленка никеля с толщиной 9 нм при температуре 880 °С является сильно переохлажденной жидкостью. Несмотря на высокую вязкость, процесс образования частиц никеля осуществляется за сравнительно короткое время (~10мин) благодаря сильному эффективному потенциалу взаимодействия и достаточно большому поверхностному натяжению. Ожидается, что уменьшение температуры приведет к повышению вязкости и процесс формирования частиц никеля существенно замедлится.

На рис. 2.12 показаны результаты расчета распределения частиц никеля по поверхности подложки при температуре 880 °С. Как следует из рисунка, частицы характеризуются различным размером, высотой и неоднородным распределением по поверхности подложки.

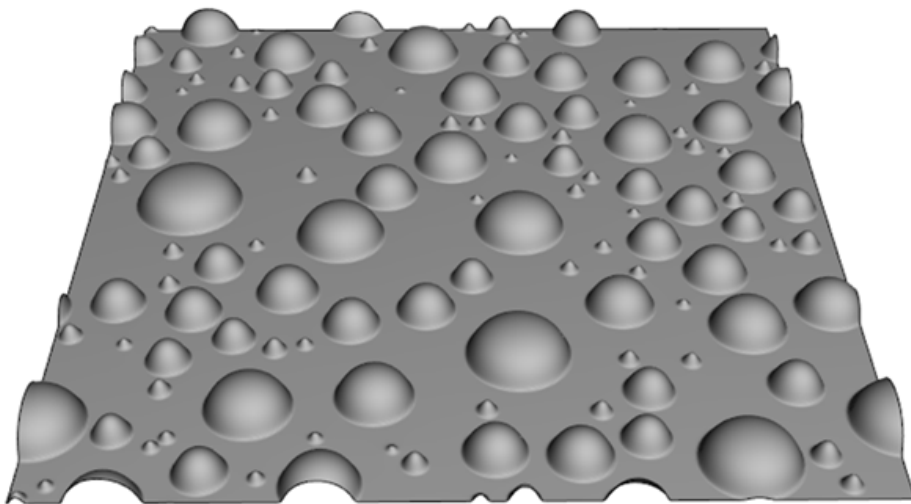


Рис. 2.12. Результаты моделирования распределения частиц никеля на поверхности подложки ($2.25\mu\text{m} \times 2.25\mu\text{m}$) после отжига 30мин при температуре 880 °С.

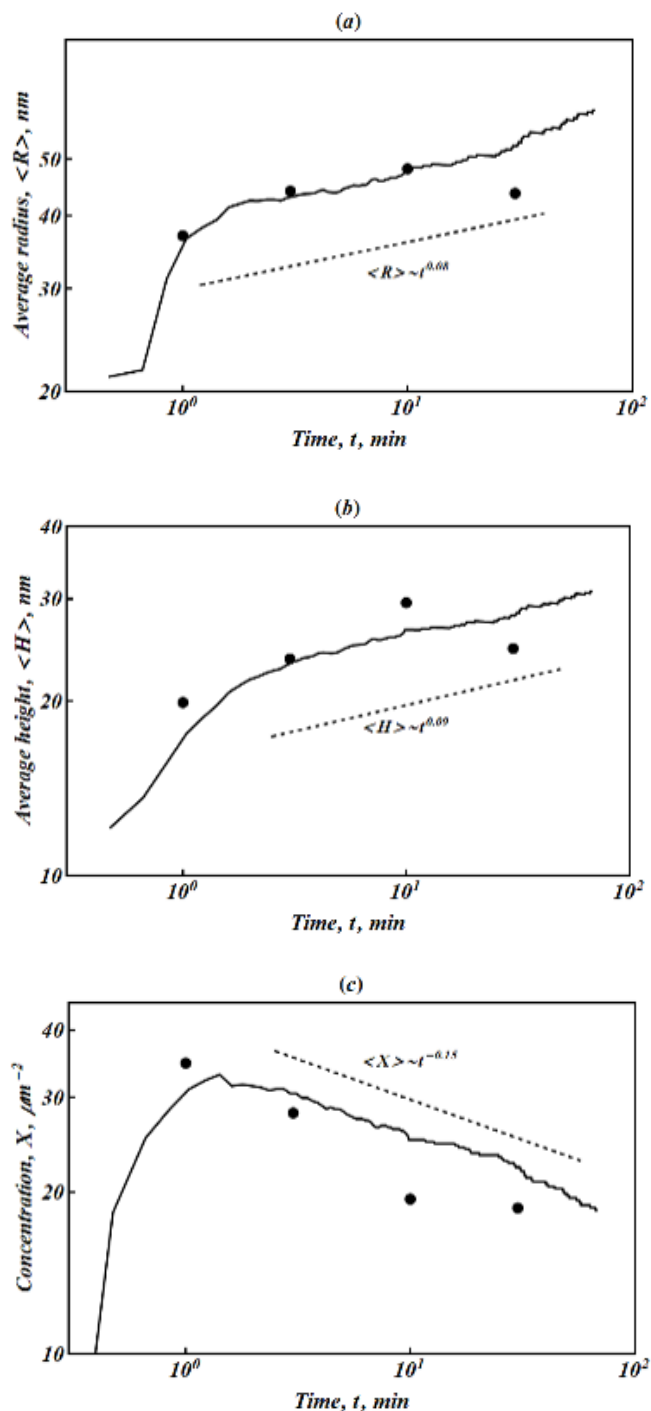


Рис. 2.13. Кинетика формирования частиц катализатора из ультратонкой пленки никеля (9 нм) в процессе термического отжига при температуре 880 °С. На рисунках показаны временные зависимости среднего радиуса (а), высоты (б) и концентрации (с). Точки – экспериментальные данные (АСМ). Линии – результат моделирования.

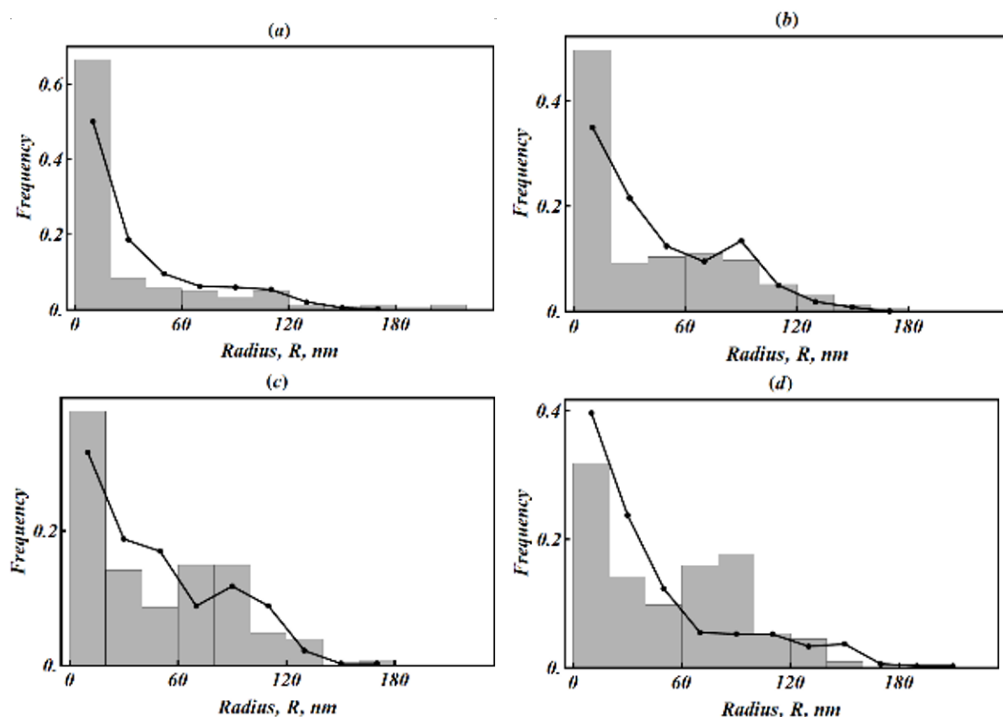


Рис. 2.14. Функции распределения по радиусу частиц, сформированных из никелевой пленки толщиной 9 нм в процессе термического отжига при температуре $T=880^{\circ}\text{C}$. Рисунки (a-d) соответствуют различному времени отжига (a) – 1.1 мин, (b) – 5.2 мин, (c) – 10 мин, (d) – 30 мин. Гистограмма соответствует расчетным зависимостям, линии интерполяции экспериментальных данных (a – 1 мин, b – 3 мин, c – 10 мин, d – 30 мин).

На рис. 2.13 приведены расчетная кинетика среднего радиуса (a), средней высоты (b) и концентрации никелевых частиц (c). Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными, полученными в разделе 2.5.2.

На рис. 2.14 выполнено сравнение динамики функции распределения по размерам, полученной в эксперименте и в результате моделирования. Данные функции также удовлетворительно согласуются между собой. Анализируя кинетику смачивающего перехода никелевой пленки (рис. 2.13 и 2.14) можно сделать ряд выводов о механизме, который реализуется на рассматриваемом интервале времени отжига. В процессе формирования частиц никеля реализуется смешанный механизм, который обусловлен комплексом наблюдаемых процессов. После разрыва пленки формируются частицы никеля как малого, так и большого размера (рис. 2.13 и 2.14(a)). Большие частицы имеют сильно ассиметричную форму и постепенно приобретают круговую симметрию, что приводит к коагуляции никелевых частиц (см. также [184]). Данный процесс приводит к возникновению сильно ассиметричной функции распределения по размерам, которая оказывается сильно вытянутой в область больших размеров (рис. 2.14 (a-d)).

Также частицы продолжают рост благодаря поглощению никеля из пленки. Толщина пленки между частицами уменьшается и асимптотически стремится к значению, соответствующему локальному минимуму эффективного потенциала (рис. 2.11). Уменьшение толщины пленки приводит к переходу малых частиц в подкритическое состояние, что приводит к их растворению, а высвободившийся никель поглощается частицами большего размера. Данный процесс является характерным для механизма Оствальдовского созревания, который обычно наблюдается на поздней стадии фазовых переходов и может быть описан на основе теории коалесценции островков на поверхности твердых тел [203 - 204]. Если бы данный механизм доминировал, то функция распределения по размерам была бы вытянута в сторону малых размеров. Однако функция распределения по размерам оказывается вытянутой в течение всего времени отжига в сторону больших размеров (рис. 2.14(a-d)). Таким образом, можно заключить, что трансформация пленки на интервале 1-30 мин соответствует промежуточной стадии, характеризующейся смешанным механизмом, в котором сочетаются основные черты разных процессов: растворения, роста, коагуляции и коалесценции частиц на поверхности. Ожидается, что дальнейший отжиг приведет к формированию бимодальной функции распределения по размерам. Начальную стадию данного процесса с формированием второго максимума можно обнаружить на рис. 2.13(c) и (d). При дальнейшем отжиге частицы малого размера будут растворяться, и соответствующий левый пик на функции распределения будет исчезать. В конечном итоге функция распределения будет трансформироваться к виду, соответствующему процессу коалесценции [203-206].

Кинетика формирования никелевых частиц на рассматриваемом интервале времени отжига характеризуется медленными степенными зависимостями среднего радиуса высоты и концентрации, показанными на рис. 2.13(a)–(c) пунктирными линиями. На рассматриваемой промежуточной стадии скорость роста оказывается значительно медленнее, чем для процесса коалесценции рассмотренного в различных работах [42-45]. Также наблюдались очень близкие скорости роста для среднего радиуса и средней высоты частиц (рис. 2.13 (a) и (c)). Подобие данных характеристик обусловлено постоянством контактного угла для больших частиц никеля. Данный вывод согласуется с результатами, полученными Кукушкиным и Сакало, которыми было продемонстрировано подобие кинетики среднего размера и радиуса цилиндрических островков на поздней стадии [44-45]. Ожидается, что более длительный отжиг приведет к смене механизма трансформации пленки (коалесценции), что приведет к более высокой скорости роста размера частиц, более быстрому уменьшению их концентрации.

2.6. Краткие выводы

На основе физико-математического моделирования в данной главе продемонстрированы результаты выявления и согласования с экспериментом физических принципов формирования наночастиц катализатора.

1. В газовой фазе успевает установиться термодинамическое равновесие. Поэтому формирование наночастиц катализатора удовлетворя-

ет термодинамической модели, получены формулы для распределения частиц по размерам, которые согласуются с экспериментальными распределениями, что позволяет вычислить основополагающие параметры формирования наночастиц, в том числе ее поверхностное натяжение в условиях образования наночастицы.

2. На подложке главными механизмами являются процессы миграции атомов по поверхности, при которых расплав катализатора собирается в нанокapли. Из-за скорости и времени протекания данных процессов термодинамическое равновесие не устанавливается и соответствующие модели невозможно использовать. При этом разработанная гидродинамическая модель удовлетворительно описывает процесс образования наночастиц катализатора.

Анализируя процессы роста, можно сделать вывод о необходимости создания частиц катализаторов с малыми размерами, порядка единиц нанометров. Количество атомов в одном кластере можно выразить с помощью объема, который занимает одна элементарная ячейка:

$$N = \frac{16\pi r^3}{3a^3}$$

Количество атомов в кластере с оптимальным размером, соответствующим максимуму распределения, равно:

$$N_{\max} = \frac{16}{3}\pi \left(\frac{a^2 \gamma_m^\infty}{4kT} - m \right)^2 \quad r_{\max} = a \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi}}$$

На рис. 2.15 показаны результаты моделирования при помощи выражений.

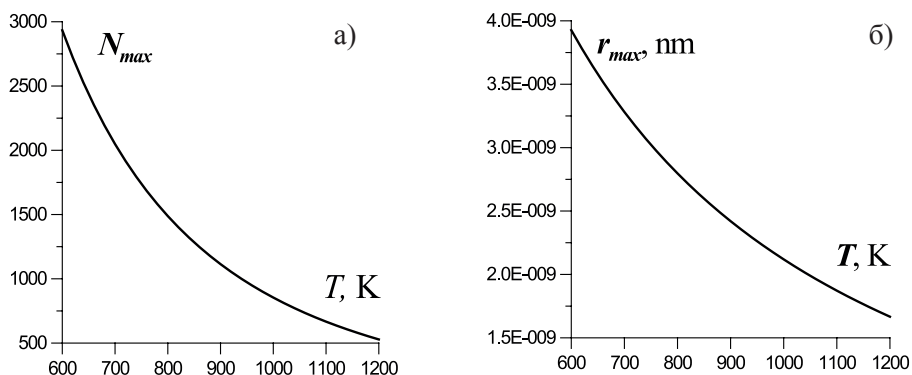


Рис. 2.15 а) зависимость количества частиц в кластере железа от температуры его формирования;
б) радиус оптимального кластера железа от температуры его формирования.

Выводы, которые следуют из рисунка 2.15 - увеличение температуры формирования кластера, разделение операций формирования кластеров и роста нанотрубок, необходимо препятствовать развитию процесса коалесценции.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИХ РОСТА

3.1. Синтез углеродных нанотрубок как перспективное направление кремний-углеродной наноэлектроники

В настоящее время одним из самых перспективных направлений наноэлектроники является создание структур, в которых графеновые наноэлементы и углеродные нанотрубки (УНТ) синтезированы (или нанесены иными технологическими методами) на подложки, содержащие кремниевые интегральные схемы. В этом случае достижения современной микроэлектроники соединяются с преимуществами углеродных структур. Получаются новые уникальные БИС, имеющие дополнительные возможности использования излучения, холодной эмиссии, встраивания приемников и излучателей СВЧ-диапазона, а также разнообразных магнитных, химических и биосенсоров. Тем самым возникает новая технологическая платформа — **кремний - углеродная наноэлектроника**, сочетающая в одном кристалле свойства структур из кремния и углерода и расширяющая свойства обычных планарных БИС и уникальных углеродных структур.

В настоящее время проводится большое количество исследований по получению вертикальных массивов углеродных нанотрубок, выращенных на кремниевых подложках. Эти работы расширяют спектр базовых элементов кремниевой электроники. К ним относятся плоские экраны [1, 230, 231], миниатюрные рентгеновские трубки [232, 233], светоизлучающие структуры [234, 235], миниатюрные вакуумные лампы [236, 237], усилители ТГц диапазона [238, 239], высокочастотные переключатели [240].

Обсуждение механизмов, которые сопровождают синтез углеродных нанотрубок, проводится достаточно широко [14-21]. Однако в большинстве случаев приводятся данные об условиях роста и результатах, к которым они приводят, но не анализируются физико-химические механизмы, которые объяснили бы полученные результаты. Явления, сопровождающие рост нанотрубок, обсуждаются, как правило, в общем плане без необходимых вычислений. Существенно меньше работ описывает моделирование механизмов роста [242 - 246]. Данные работы достаточно разнообразны, однако обладают определенными недостат-

ками. Так, например, авторы работ [242, 243] используют термодинамический подход для вычисления констант равновесия реакций в реакторе для синтеза углеродных структур. Такой подход требует установления термодинамического равновесия в нем. Однако при синтезе равновесие успевает установиться только в газовой фазе. Нанотрубка растет из жидкого катализатора, в котором происходит ряд процессов, о которых упоминалось выше, и которые не успевают приходить в равновесие. Поэтому для анализа требуется использование кинетического подхода. Некоторые авторы делают упор на расчет температурных режимов и потоков газов в реакторе, не уделяя должного внимания процессам с участием катализатора [244, 245], тем самым они не описывают полную картину синтеза. Наиболее подробный анализ кинетики роста проведен в работах [15,16]. Однако и в этих работах некоторые параметры процессов подбираются путем сопоставления теоретической модели с экспериментальными результатами, что не всегда обосновано в полной мере.

В последнее время опубликован ряд монографий, которые посвящены различным аспектам создания и свойствам углеродных нанотрубок [247-253], однако, эти работы не могут закрыть фундаментальных проблем, без понимания которых синтез качественных углеродных нанотрубок остается скорее искусством, чем наукой.

3.2. Экспериментальное исследование физических принципов и закономерностей синтеза углеродных нанотрубок

3.2.1. Технологическая платформа для проведения экспериментальных исследований

Исследование процессов синтеза углеродных нанотрубок было выполнено с помощью установки «Nanofab 800 Agile» (Oxford Instruments). Отличительными особенностями установки являются: контроль скорости роста, направления роста и диаметра нанотрубок, что достигается одновременным варьированием температуры электрода, частоты возбуждения плазмы и мощности, вкладываемой в разряд. Системы серии Nanofab поддерживают стандартные процессы плазмохимического паровозного (PECVD) осаждения углеродных нанотрубок, аморфного кремния и оксидов, нитридов кремния. Система Nanofab имеет широкий диапазон изменения температуры столика, позволяющий осуществлять различные CVD/PECVD процессы: 400 °C для синтеза кремниевых наностержней, 700 °C для получения многостенных углеродных нанотрубок, 1000 °C для создания одностенных углеродных нанотрубок, 1200°C для синтеза графена. Практическая загрузка может быть меньше приведенной максимальной и определяется спецификацией конкретного процесса и требованиями однородности обработки. Прибор оснащен столиком

диаметром 240 мм, на котором могут быть размещены одна или несколько подложек диаметром от 50 мм до 200 мм. В установке используется генератор двойной частоты 13.56МГц и 100кГц на верхнем электроде, что обеспечивает контроль напряжений и уплотнение слоя. Система напуска газа и газовый душ сконструированы для формирования однородного и чистого газового потока, рис. 3.1. В качестве углеродосодержащего газа может быть использован ацетилен или метан.

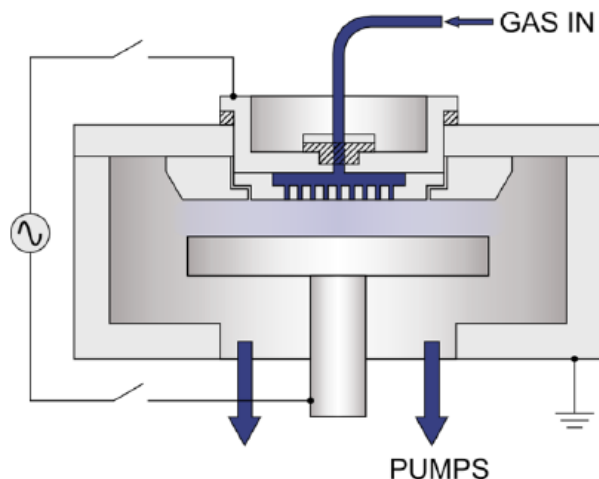


Рис. 3.1. Система напуска газа.

Источник плазмы находится на удалении от подложки. Синтез пленки высокой плотности возможен при температуре, значительно ниже, чем на установках PECVD. Конструкция установки позволяет получать плазму высокой плотности в области низких давлений. ICP генерация плазмы обеспечивает низкое разрушающее воздействие на подложки, чувствительные к высоким температурам (рис. 3.2).

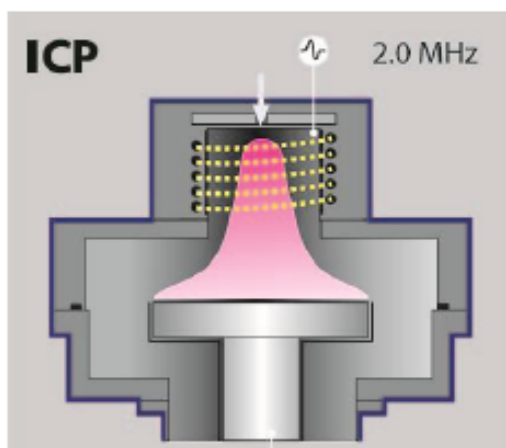


Рис. 3.2. ICP генерация плазмы.

В установках синтеза Nanofab столлик может быть нагрет до 1200°C. Керамическая тепловая изоляция столлика препятствует излучению тепла на стены камеры, а также обеспечивает однородный и быстрый **нагрев подложки**, рис. 3.3.

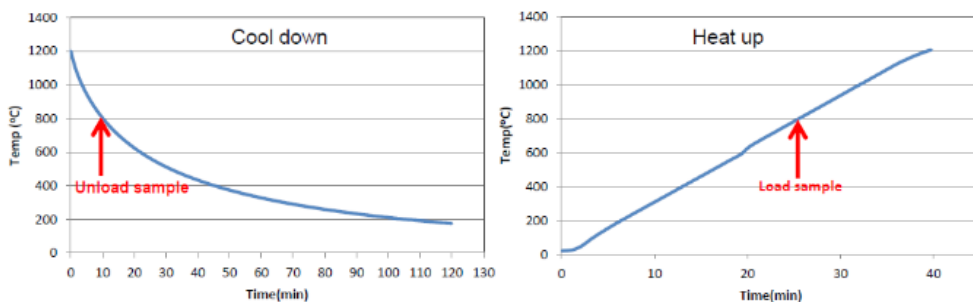


Рис. 3.3. Временная зависимость температуры столлика при охлаждении (а) и нагреве (б).

3.2.2. Исследование дефектности УНТ, синтезированных с использованием ацетилена и метана

Для определения дефектности структуры графеновых слоев углеродных материалов используется анализ спектров комбинационного рассеяния (КР) на основе эффекта Рамана. В спектре КР многослойных углеродных нанотрубок наблюдаются два максимума: первый на частоте 1500 – 1600 см^{-1} и второй на частоте 1250–1450 см^{-1} . Первый максимум вызван рассеянием на колебаниях атомов углерода, которые происходят в плоскости графенового слоя (G – мода). Второй максимум вызван рассеиванием на атомах углерода, которые находятся в состоянии sp^3 -гибридизации (D – мода).

При проведении оценки количества дефектов на поверхности УНТ можно использовать отношение интенсивностей первого и второго максимумов спектра КР. Кроме того, в спектре КР есть максимумы: D' (1600–1630 см^{-1}), G' (~2700 см^{-1}), D + D' (~2950 см^{-1}), с помощью которых можно получить дополнительную информацию о данной структуре.

В спектрах КР углеродных нанотрубок типичным образом присутствует 2 максимума с положением около 1340 и 1600 см^{-1} (рис. 3.4). Наличие алмазоподобных sp^3 -связей характеризуется максимумом D. Они возникают при наличии дефектов в графеновых слоях и присутствии аморфного углерода. При увеличении дефектности УНТ второй максимум делится на два более слабых: G (~1560–1590 см^{-1}) и D' (~1600–1630 см^{-1}). Высота второго максимума становится меньше относительно первого. Бездефектные графеновые слои, которые состоят из атомов углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, характеризуются максимум G. Структурные дефекты, возникающие из-за нарушений правил отбора по волновому вектору, что приводит к активации в спектрах КР фононов из внутренних точек зоны Бриллюэна, характеризуются максимумом D'. Спектр КР в зоне частот от 2400 см^{-1} до 3200 см^{-1} представлен широкими

полосами при ~ 2700 (G') и 2950 (D + D') см^{-1} . Данные полосы являются малоинтенсивными. Максимум на 2950 см^{-1} становится более выраженным при увеличении дефектов в углеродных нанотрубках. Исследовались нанотрубки, синтезированные с использованием ацетилена. Параметры процесса представлены в табл. 3.1.

Табл. 3.1. Параметры синтеза тонких пленок на основе ацетилена.

Подложка	Окисление	Восстановление	Синтез
10 нм нитрида титана, 2 нм никеля	5 минут при температуре 280°C в плазме, мощность 50 Вт, поток аргона: $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, кислород: $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, давление: 2.5 Торр	5 минут при температуре 700°C в плазме, мощность 50 Вт, поток аргона: $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, аммиак: $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, давление: 1.5 Торр	5 минут при росте температуры от 700°C до 800°C , мощность 50 Вт, поток аргона: $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, аммиак: $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, ацетилен: $30 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, давление: 2 Торр

Типичный КР спектр УНТ, синтезированных с использованием ацетилена, представлен на рис. 3.4.

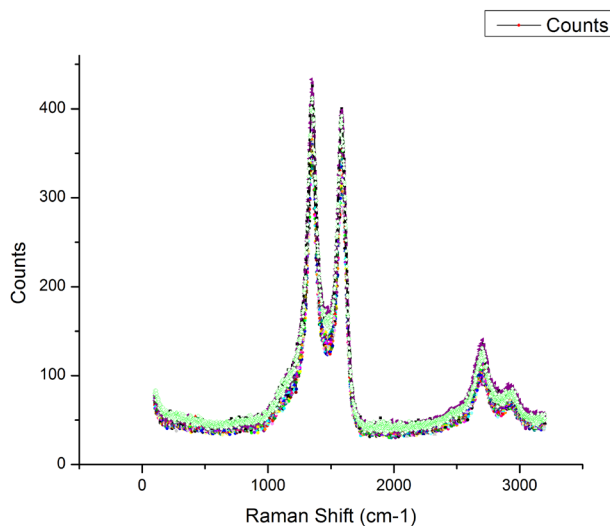


Рис. 3.4. КР спектр УНТ, полученных с использованием ацетилена.

В спектре наблюдаются две линии первого порядка D и G близкие по амплитуде, что говорит о высокой дефектности УНТ. На рис. 3.5 изображена структура УНТ, которая была получена с помощью электронного микроскопа.

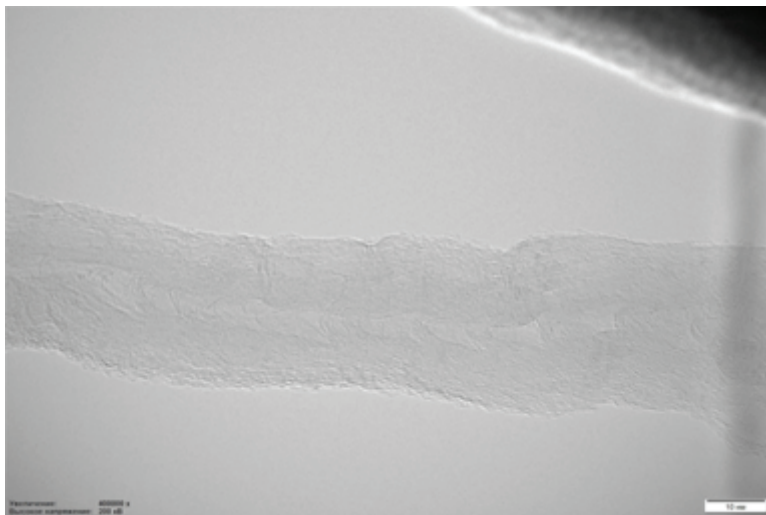


Рис. 3.5. Изображение внутренней структуры УНТ, полученное с использованием ацетилена.

КР спектр УНТ, полученных с использованием метана, характеризуется более узкими пиками и меньшей величиной фона, рис. 3.6.

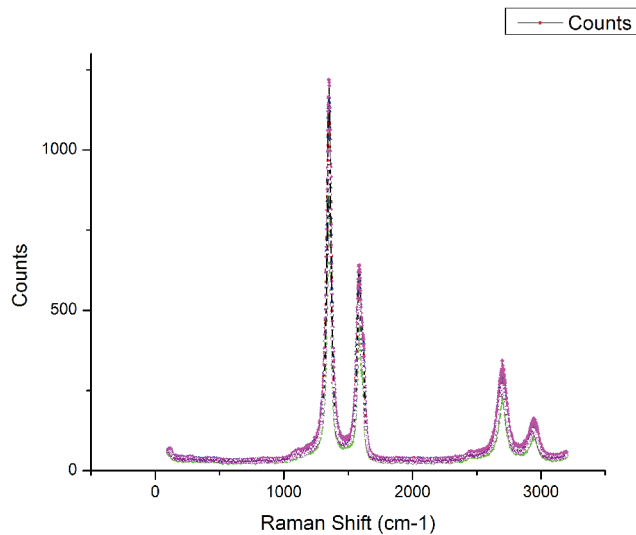


Рис. 3.6. КР спектр УНТ, полученных с использованием метана.

Спектр комбинационного рассеяния света первого порядка говорит о большой дефектности УНТ, синтезированных с использованием метана (рис.3.6). Результаты ПЭМ демонстрируют значительно меньшее количество дефектов типа «бамбук» на образцах УНТ.

3.2.3. Кинетика роста массива нанотрубок

С течением времени скорость роста массива нанотрубок замедляется и останавливается. Это явление наблюдается на различных сочетаниях катализатора, буферного слоя и условий роста [1, 14-18]. Процесс замедления скорости роста УНТ зависит в значительной степени от образования барьерного слоя на поверхности наночастицы катализатора, который препятствует захвату и проникновению углеводородов. Ослабевающий поток углерода к месту роста нанотрубки приводит к уменьшению скорости ее роста [15, 16]. Барьерный слой включает аморфный углерод, остатки пиролиза, а также карбид титана. Кривые кинетики роста массива приведены на рис. 3.7 [16].

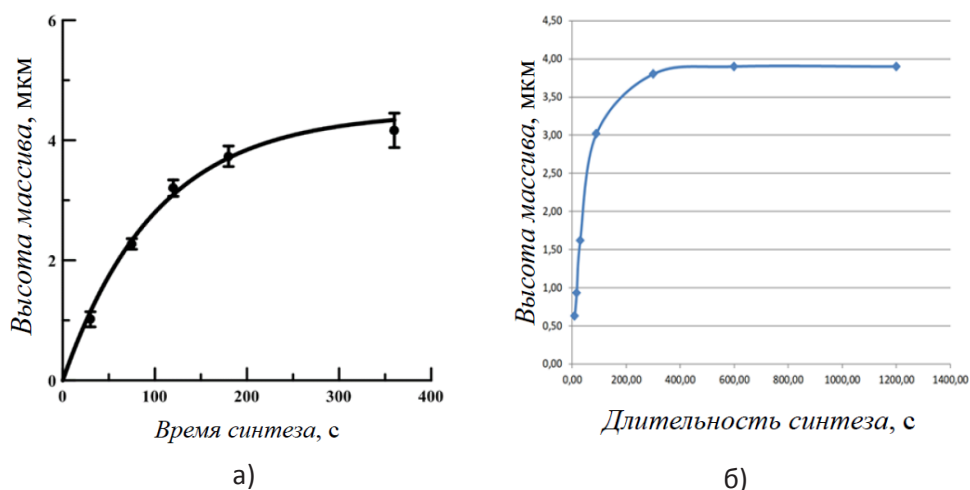


Рис. 3.7. Кинетика изменения высоты массива углеродных нанотрубок. а) Синтез осуществлялся в потоке ацетилена, аргона и аммиака на кремниевой подложке. В качестве катализатора были нанесены тонкие пленки титана (10-15 нм) и никеля (2-4 нм). Рост происходил при температурах 550 °С. б) То же самое, но в качестве источника углеводородов использовался метан.

3.2.4. Снижение скорости роста при повышении общего давления в реакторе

С увеличением общего давления в реакторе морфология массива не претерпевает изменений, но высота падает, рис. 3.8. Это уменьшение высоты массива связано с появлением на поверхности слоя катализатора аморфного углерода, который препятствует проникновению углерода внутрь наночастицы катализатора, что затрудняет рост нанотрубки.

Изучение этого явления требует рассмотрения термодинамики процессов пиролиза, что будет сделано ниже.

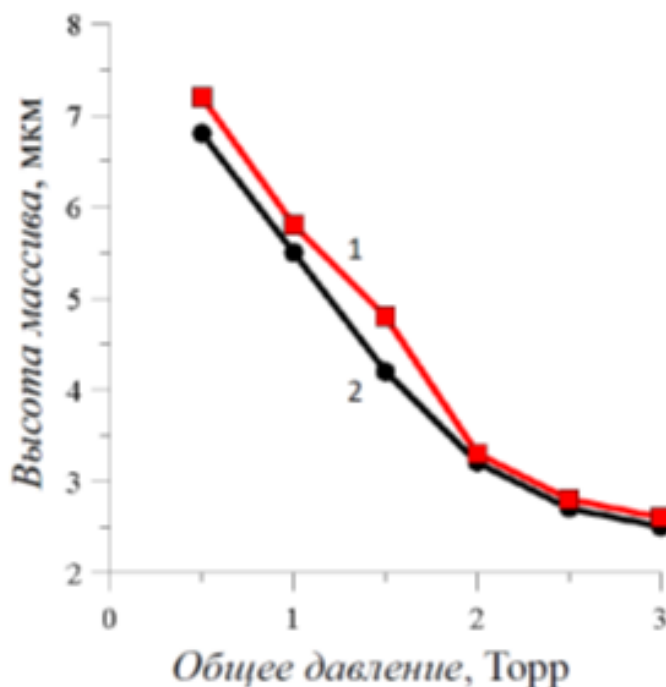


Рис. 3.8. График зависимости высоты массива УНТ от давления в рабочей камере в процессе синтеза для образцов Ni/Ti/Si (■) Ni/Ti/SiO₂/Si (●), ацетилен, 550 °С, 5 минут.

3.2.5. Появление максимума на зависимости высоты массива от температуры

Уже в первых работах по росту углеродных нанотрубок было обнаружено, что имеет место максимум на зависимости высоты массива от температуры синтеза [1, 254 - 256]. Эта же закономерность имела место в экспериментах, выполненных в ходе данной работы. Данное явление имеет место при различных способах создания катализатора, рис. 3.9.

Причины этого явления носят комплексный характер. Они определяются вероятностью растворения углерода в катализаторе, образования барьерного слоя, диффузии углерода в катализаторе, размеров наночастиц катализатора.

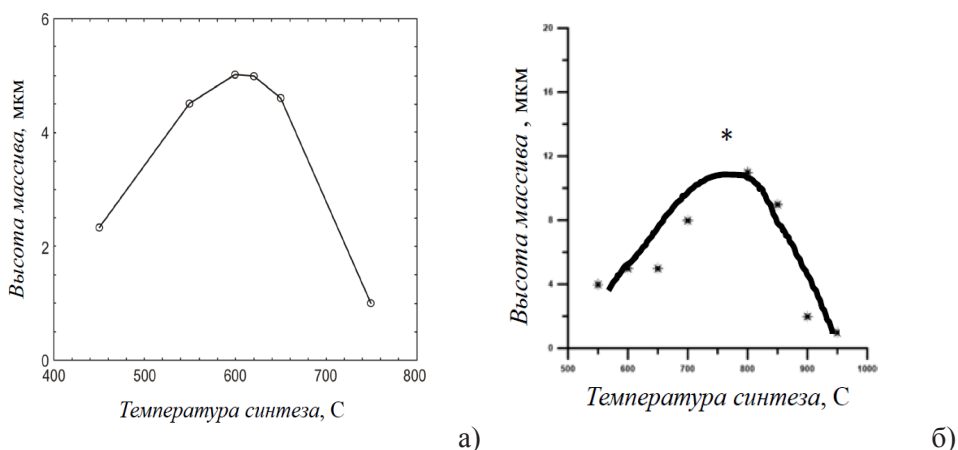


Рис. 3.9. Зависимость высоты массива УНТ от температуры синтеза. (а) выраженный на катализаторе сплава Zr-Co-N(O) толщиной 10 нм, (б) выращенного на тонкопленочном катализаторе нитрид титана – никель.

Отметим основные явления, которые сопровождают синтез массивов углеродных нанотрубок. В научной литературе накоплено достаточное количество экспериментального материала. Поэтому понимание процессов синтеза в первую очередь требует построения адекватных теоретических моделей, сопоставление этих моделей с экспериментами, что будет способствовать лучшему пониманию проблем роста высококачественных углеродных нанотрубок.

В заключение данного пункта можно сделать следующие выводы. Установка Oxford Nanofab позволяет проводить предварительную обработку пластин, удаление органических загрязнений поверхности и восстановление катализатора в аммиаке или водороде. Синтез УНТ возможен при постоянной или переменной температуре столика. В качестве углеродосодержащего газа возможно использование ацетилена либо метана, однако дефектность УНТ не сильно зависит от типа используемого газа. Большое влияние на внутреннюю структуру и дефектность УНТ оказывает материал катализатора и методы формирования кластеров катализатора на поверхности. Использование составных катализаторов позволяет получать кластеры с заданным средним диаметром, при этом дисперсия этой величины значительно меньше по сравнению с методом формирования кластеров из тонкой пленки. Процесс синтеза УНТ, основанный на пиролизе ацетилена, позволяет синтезировать массив УНТ с низким содержанием аморфного углерода. Методы синтеза УНТ с использованием плазменного разряда позволяют получить УНТ с низкой дефектностью, однако количество аморфного углерода на поверхности при этом значительно увеличивается.

Результаты синтеза зависят от скорости потоков в реакторе, общего давления паров и температуры в нем, а также физико-химических процессов на поверхности катализатора.

3.3. Моделирование растворимости углерода в наночастицах никелевого катализатора [159, 160]

Формирующиеся на практике частицы никелевого катализатора роста УНТ являются наноразмерными. Для частиц такого малого размера существенное влияние оказывает энергия поверхности, которая может существенно влиять на равновесный состав. Растворение примесей в таких малых частицах становится возможным, если их радиус превышает некоторое критическое значение. Установление данного критического размера и выявление условий растворения углерода в наноразмерных никелевых частицах может быть выполнено с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса, разработанным ранее. Рассмотрим систему из наноразмерной частицы катализатора, находящегося в равновесии с углеродом, который высвободился из углеводородов в результате каталитических процессов на поверхности катализатора. Объем системы ограничен объемом, в котором происходит выращивание углеродных нанотрубок. В такой системе нет обмена частиц с внешней средой, но есть обмен энергией, поэтому к ней можно применить метод поиска минимума свободной энергии [257 - 259].

Будем считать, что в первом приближении в этой системе есть только два сорта атомов (С и Ni), и рассчитаем растворимость углерода в катализаторе. При этом используются следующие обозначения: N^{Ni} – число мест, на которых могут размещаться атомы, из которых состоит наночастица катализатора; N_C^{Ni} – число атомов углерода, которые растворены в катализаторе; N_{Ni}^{Ni} – число атомов никеля в наночастице катализатора, N_{Ni}^g , N_C^g – число атомов сорта Ni и С, которые находятся во внешней фазе.

Свободная энергия такой системы запишется в виде [1, 277]:

$$G = G^g(N_{Ni}^g, N_C^g) + g_C^{Ni} N_C^{Ni} + (g_{Ni}^{Ni} N_{Ni}^{Ni} - G^S(N_{Ni}^{Ni})) - kT \ln \frac{N^{Ni}!}{N_C^{Ni}! N_{Ni}^{Ni}!} \quad (3.3.1)$$

Здесь $G^g(N_{Ni}^g, N_C^g)$ – свободная энергия внешней фазы, g_C^{Ni} – свободная энергия растворимости атомов углерода в наночастице катализатора, g_{Ni}^{Ni} – свободная энергия, выделяющаяся при переходе атомов Ni из внешней фазы в катализатор, G^S – свободная энергия поверхности катализатора, величина которой зависит от размеров наночастицы катализатора, а, следовательно, от N_{Ni}^{Ni} , k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Последнее слагаемое в (3.3.1) является конфигурационной энтропией кристалла.

При минимизации свободной энергии необходимо учитывать законы сохранения (уравнения связи) для количества частиц никеля N_{Ni} и углерода N_C , а также общего числа атомов в наночастице катализатора N^{Ni} :

$$\begin{aligned} \varphi_C &\equiv N_C - N_C^{Ni} - N_C^g = 0; \\ \varphi_{Ni} &\equiv N_{Ni} - N_{Ni}^{Ni} - N_{Ni}^g = 0; \\ \varphi^{Ni} &\equiv N^{Ni} - N_C^{Ni} - N_{Ni}^{Ni} = 0. \end{aligned} \quad (3.3.2)$$

Минимум свободной энергии (3.3.1) с дополнительными условиями (3.3.2) можно найти методом Лагранжа. Термодинамическое равновесие кристалла соответствует минимуму функционала:

$$\Psi = G + \lambda_C \varphi_C + \lambda_{Ni} \varphi_{Ni} + \lambda^{Ni} \varphi^{Ni}. \quad (3.3.3)$$

Здесь λ_C , λ_{Ni} , λ^{Ni} – неопределенные множители Лагранжа. Минимизация данного функционала позволяет получить следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_C - \lambda_C = 0; \\ \mu_{Ni} - \lambda_{Ni} = 0; \\ g_C^{Ni} + kT \ln N_C^{Ni} - \lambda_C - \lambda^{Ni} = 0; \\ g_{Ni}^{Ni} + kT \ln N_{Ni}^{Ni} - \lambda_{Ni} - \lambda^{Ni} - \frac{\partial G^S}{\partial N_B^B} = 0; \end{array} \right. \quad (3.3.4)$$

Здесь использовано стандартное определение химического потенциала:

$$\mu_C = \frac{\partial G^g}{\partial N_C^g}, \quad \mu_{Ni} = \frac{\partial G^g}{\partial N_{Ni}^g}. \quad (3.3.5)$$

Решая систему уравнений (3.3.4) с учетом определений химических потенциалов (3.3.5), получаем растворимость углерода в наночастице никеля:

$$N_C^{Ni} = N_{Ni}^{Ni} \exp \left\{ -\frac{(g_C^{Ni} + \mu_{Ni} - \mu_C)}{kT} \right\} \exp \left\{ -\left(\frac{\partial G^S(N_{Ni}^{Ni})}{\partial N_{Ni}^{Ni}} \right) \frac{1}{kT} \right\}, \quad (3.3.6)$$

где $g_C^{Ni} + \mu_{Ni} - \mu_C$ – изменение свободной энергии атома углерода при его растворении в наночастице катализатора. Предэкспоненциальный член, умноженный на первую экспоненту, дает растворимость углерода в массивном кристалле никеля (N_{C0}^{Ni}). Вторая экспонента формулы (3.3.6) учитывает влияние поверхностной энергии наночастицы. Можно записать:

$$N_C^{Ni} = N_{C0}^{Ni} \exp \left\{ -\left(\frac{\partial G^S(N_{Ni}^{Ni})}{\partial N_{Ni}^{Ni}} \right) \frac{1}{kT} \right\}. \quad (3.3.7)$$

Таким образом, на количество растворенного в наночастице никеля углерода оказывает влияние поверхностная энергия. Ниже будет показано, что это влияние тем сильнее, чем меньше размеры кристалла.

Поверхностную энергию сферического кристалла можно представить в виде:

$$G^S = N_{Ni}^S \Delta H_{Ni}^S, \quad (3.3.8)$$

где N_{Ni}^S – количество атомов никеля на поверхности наночастицы, ΔH_{Ni}^S – изменение энергии атома никеля при его переходе на поверхность.

Из простых геометрических соображений, считая, что наночастица катализатора сферическая, можно получить следующее выражение:

$$S = 4\pi R^2 = a^2 (4\pi)^{1/3} (3N_{Ni}^{Ni})^{2/3}, \quad (3.3.9)$$

где S – площадь поверхности кристалла; a – среднее расстояние между атомами никеля в наночастице катализатора; $R = a \left(\frac{3N_{Ni}^{Ni}}{4\pi} \right)^{1/3}$ – радиус наночастицы катализатора.

Используя формулы (3.3.8) и (3.3.9), получаем выражение для поверхностной энергии:

$$G^S = \sigma S = a^2 \sigma (3N_{Ni}^{Ni})^{2/3} (4\pi)^{1/3}, \quad (3.3.10)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения наночастицы катализатора. Из (3.3.10), с учетом выражения для радиуса наночастицы, получаем:

$$\frac{\partial G^S}{\partial N_{Ni}^{Ni}} = \frac{2a^3 \sigma}{R}. \quad (3.3.11)$$

Тогда с учетом (3.3.11) выражение (3.3.7) для количества растворенных в наночастице катализатора атомов углерода принимает вид:

$$N_C^{Ni} = N_{C0}^{Ni} \exp \left\{ - \frac{2a^3 \sigma}{R} \cdot \frac{1}{kT} \right\}. \quad (3.3.12)$$

При увеличении радиуса кристалла R показатель степени экспоненты стремится к нулю, а растворимость углерода принимает равновесные значения для массивных кристаллов. Поэтому эффекты, связанные с поверхностью, исчезают.

Чем меньше радиус наночастицы катализатора, тем меньше атомов углерода в ней растворяется. Критический радиус наночастицы катализатора, при котором растворится один атом углерода, равен:

$$R_{\min} = \frac{2a^3 \sigma}{kT \ln(N_{C0}^{Ni})}. \quad (3.3.13)$$

Наночастицы катализатора меньшего размера в данных условиях растворить углерод не могут, поэтому из таких частиц нанотрубки не растут. Коэффициент поверхностного натяжения расплавленного никеля равен 2.3×10^{-3} Дж/м² при температуре 1450°C. При таком коэффициенте поверхностного натяжения радиус минимальной наночастицы составляет порядка 10 нм. При более низких температурах коэффициент поверхностного натя-

жения растёт и критический радиус наночастицы ещё больше. Из результатов главы 2 следует, что рост более тонких трубок наблюдается при повышении температуры синтеза.

Однако в оксидах поверхностное натяжение существенно меньше. Поэтому на синтез нанотрубок может оказывать влияние наличие атомов кислорода на поверхности катализатора или использование буферного слоя на основе оксида. С другой стороны, если наночастица состоит только из оксида никеля NiO, то рост нанотрубок невозможен. Во-первых, температура плавления оксида никеля составляет 1955°C , поэтому его наночастица при температурах синтеза находится в твёрдом состоянии, без жидкого слоя на поверхности, а поверхностная энергия твёрдой фазы в несколько раз превышает поверхностную энергию расплава, поэтому углерод в малых наночастицах оксида не растворяется. Во-вторых, коэффициент диффузии углерода в твёрдом теле на несколько порядков меньше, чем в расплаве, что затрудняет поступление углерода к месту роста нанотрубки и замедляет её рост. Следовательно, использование предваряющих синтез технологических обработок, а именно режимов окисления и восстановления катализатора, является важным при росте нанотрубок.

Как следует из предложенных экспериментальных результатов, рост углеродных нанотрубок в выбранных условиях с большей вероятностью проходит из наночастиц катализатора среднего для данного распределения размера (7–19 нм). Это связано с влиянием поверхностного натяжения на растворимость углерода в наночастице. При температуре $\sim 500^{\circ}\text{C}$ приведенные выше размеры никелевых наночастиц являются оптимальными для роста углеродных нанотрубок, что доказывается совпадением распределения размеров наночастиц с диаметром УНТ, синтезируемых на данном катализаторе.

3.4. Моделирование зависимости скорости роста от давления в реакторе на основе термодинамического рассмотрения процессов пиролиза

В газовой фазе происходит пиролиз углеводорода, где, наряду с углеродом, образуется водород, в некоторых случаях вода и сложные продукты пиролиза, состав которых зависит от исходного углеводорода и условий протекания реакций в реакторе (рис. 3.10).

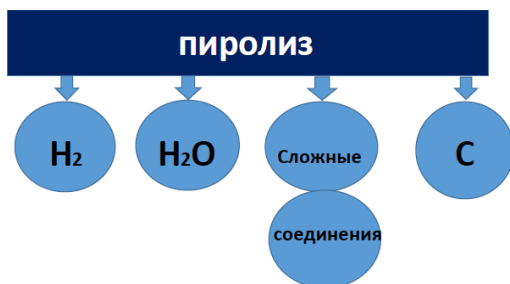


Рис.3.10. Реакции пиролиза в газовой фазе реактора.

Образовавшиеся при пиролизе вещества диффундируют к подложке и взаимодействуют с наночастицами катализатора, как это показано на рис. 3.11. Причем диффузия продуктов пиролиза происходит сквозь лес нанотрубок, которые составляют растущий массив.

Диффузионные процессы происходят не только в газовой фазе, но и в самом катализаторе, а также на его поверхности. В катализаторе образуются и распадаются карбиды, а на поверхности постепенно нарастает аморфный слой, который состоит из аморфного углерода, сложных остатков пиролиза, а также в нем могут появляться молекулы карбида материала буферного слоя, например, титана.

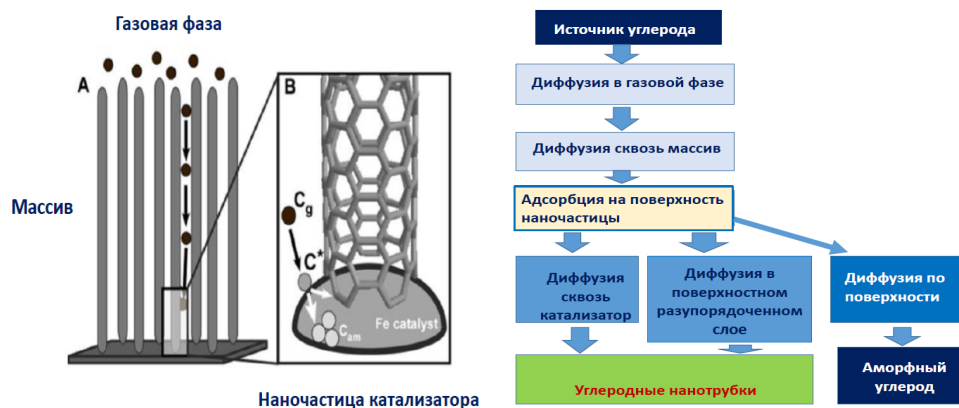


Рис. 3.11. Диффузионные процессы в газовой фазе реактора.

Дело в том, что если титан входит в состав буферного слоя, он растворяется в никеле и при взаимодействии с углеродом образует карбиды. Карбиды титана образуются в результате реакции $\text{Ti} + \text{C} \leftrightarrow \text{TiC}$ [1]. Диаграмма состояний показывает, что образуется только одно соединение TiC. Данное соединение образует эвтектический твердый раствор с титаном. Среди карбидов переходных металлов максимальная теплота образования соответствует карбидам титана, циркония и особенно гафния. Непрерывное снижение термодинамической прочности карбидов происходит при переходе к карбидам металлов V-VI групп и далее. Карбид титана является очень стабильным соединением. Теплоты образования карбидов никеля по сравнению с титаном меньше в сотни раз. Поэтому карбид титана устойчив и входит в аморфный слой на поверхности катализатора. Этот слой препятствует взаимодействию катализатора с исходным углеводородом и углеродом, который возник в газовой фазе в результате пиролиза. Поэтому нарастание аморфного слоя в начале тормозит, а затем останавливает синтез УНТ и рост высоты массива, как это показано на рис.3.11 [16].

3.4.1. Термодинамическая модель процессов пиролиза в газовой фазе

Термодинамическая модель, которая развита в настоящей работе, опиралась на результаты работ [27-32, 257 - 259]. Для вычисления равновесных концентраций реагентов в реакторе синтеза углеродных нанотрубок для использования термодинамических методов необходимо установить, находится ли система в состоянии равновесия. Кинетическое уравнение, описывающее реакцию пиролиза в приближении ее необратимости, имеет вид:

$$\frac{dC_{C_nH_m}}{dt} = -KC_{C_nH_m}, \quad (3.4.1)$$

где K – коэффициент, определяющий скорость мономолекулярной реакции, $C_{C_nH_m}$ – концентрация дисоциирующих молекул.

Аналитическое решение уравнения (3.4.1) имеет вид убывающей экспоненциальной зависимости с постоянной времени $\tau = K^{-1}$. Будем полагать, что характерное время установления равновесия равно $\Delta t = 2\tau$. Для определенности будем рассматривать пиролиз ацетилена. Для вычисления воспользуемся данными по константам скорости реакций при пиролизе ацетилена, которые приведены в работах [260, 261]. При этом выберем реакции с наибольшей энтальпией. Оценки для различных продуктов реакции показывают, что равновесие устанавливается за промежуток времени менее чем 0.1 с. Поэтому для расчета можно применять уравнения термодинамики.

В условиях равновесия в реакторе устанавливаются определенные значения концентраций реагентов, которые предстоит вычислить. Баланс между ними описывают законы сохранения. Уравнение связи между концентрациями молекул может быть получено с помощью закона Дальтона:

$$p_p = p - \sum_{n,m} p^{C_nH_m} - p_H = p - kT \sum_{n,m} (N_{C_nH_m} + N_H^g) = 0, \quad (3.4.2)$$

Здесь p – давление смеси газов в системе, p_H и $p^{C_nH_m}$ – парциальные давления молекул водорода и углеводородов; N_H^g и $N_{C_nH_m}$ – концентрации молекул водорода и молекул углеводородов в газовой фазе.

Независимо от того, в каком агрегатном состоянии находятся молекулы, можно выделить число мест ($N^{C_nH_m}$) и число частиц ($N_{C_nH_m}$). Число атомов углерода и водорода в системе остается величиной постоянной. Закон сохранения будет иметь вид:

$$\varphi_C = N_C - \sum_{n,m} nN_{C_nH_m} - N_C^{sol}; \quad \varphi_H = N_H - \sum_{n,m \neq 0} mN_{C_nH_m} - N_H^g = 0, \quad (3.4.3)$$

где N_C и N_H – концентрации атомов углерода и водорода; N_C^{sol} – концентрация атомарного углерода, который растворен в твердой фазе.

Проведем анализ фазового равновесия системы с помощью метода минимизации свободной энергии Гиббса [257 - 259], которая складывается из суммы энергий частиц, в т.ч. находящихся в кластерах, а также конфигурационной энтропии, умноженной на температуру. При этом все записанные законы сохранения учитываются с помощью известного метода неопределенных множителей Лагранжа.

Введем парциальную энергию Гиббса формирования молекулы углеводорода C_nH_m :

$$G_{nm} = g_{C_nH_m} + n\mu_C^0 + m\mu_H^0, \quad (3.4.4)$$

где $g_{C_nH_m}$ - избыточная парциальная энергия формирования молекул; μ_C^0 - химический потенциал атома углерода, μ_H^0 - химический потенциал атома водорода. Данные химические потенциалы используются для стандартных условий (см. например, [262]). Величины μ_C^0 и μ_H^0 определяют уровень отсчета парциальной энергии Гиббса для молекул углеводорода и водорода. Запишем избыточную парциальную энергию формирования молекулы в виде:

$$g_{C_nH_m} = H_{C_nH_m} - TS_{C_nH_m}, \quad (3.4.5)$$

где $H_{C_nH_m}$ и $S_{C_nH_m}$ - парциальная энтальпия и парциальная колебательная энтропии формирования молекулы, соответственно. Данное выражение будем называть парциальной энергией Гиббса.

Если система находится при постоянной температуре и давлении, тогда парциальный термодинамический потенциал $g_{C_nH_m}$ является постоянной величиной.

Конфигурационная энтропия системы связана с термодинамической вероятностью W с помощью формулы Больцмана $S_{конф} = k \ln W$. Термодинамическая вероятность равна числу возможных реализаций макросостояния системы и для газовой фазы может быть подсчитана с помощью ячеистой модели [257 - 259]. В соответствии с этим подходом объем газовой фазы разделяется на большое количество малых областей (ячеек), каждая из которых может быть занята одной молекулой одного из реагентов системы. Количество таких ячеек в системе равно единичному объему газа, деленному на объем занимаемый одной молекулой. Для подсчета числа ячеек можно использовать величину давления насыщающих паров, которые являются справочными величинами для многих веществ, находящихся в парообразном состоянии. Так, в идеальном газе эти числа выражаются через парциальные давления:

$$N^{C_nH_m} = p_s^{C_nH_m} / kT, \quad N_{C_nH_m} = p^{C_nH_m} / kT, \quad (3.4.6)$$

где $p^{C_nH_m}$ - парциальное давление молекул C_nH_m , а $p_s^{C_nH_m}$ - парциальное давление насыщенных паров.

Для компонентов системы справедлив закон сохранения числа мест:

$$\begin{aligned}\varphi^{mn} &= N^{C_n H_m} - N_{C_n H_m} - N_{C_n H_m}^0 = 0, \\ \varphi^H &= N^H - N_H^g - N_H^{g0} = 0, \\ \varphi^C &= N^C - N_C^{sol} - N_C^{sol0} = 0.\end{aligned}\tag{3.4.7}$$

Здесь $N_{C_n H_m}^0$ - число мест в газовой фазе незанятых молекулами углеводородов; N^H - общее количество мест для атомов водорода в газовой фазе; N_H^g - концентрация водорода в газовой фазе; N_H^{g0} - концентрация свободных мест водорода в газовой фазе; N^C - концентрация мест свободного углерода; N_C^{sol0} - концентрация свободных мест углерода в твердой фазе; N_N^{sol} - концентрация углерода в твердой фазе.

Термодинамическая вероятность состояния системы определяется числом способов реализации рассматриваемого состояния системы. Число способов размещения $N_{C_n H_m}$ частиц по $N^{C_n H_m}$ ячейкам с учетом тождественности молекул определяется комбинаторной формулой [259]:

$$W = \frac{N^{C_n H_m}!}{(N^{C_n H_m} - N_{C_n H_m})! N_{C_n H_m}!}.\tag{3.4.8}$$

Предполагая малое количество концентраций реагентов и пренебрегая взаимодействием между молекулами, можно считать, что каждый из типов молекул рассматриваемой системы размещается по своим местам независимо друг от друга. Учитывая независимое размещение свободного водорода по местам в газовой фазе и свободного углерода по местам в твердой фазе, приходим к окончательному выражению для термодинамической вероятности рассматриваемой системы:

$$\begin{aligned}W &= \frac{N^C!}{(N^C - N_C^{sol} - N_C^{sol0})! N_C^{sol0}! N_C^{sol}!} \cdot \frac{N^H}{(N^H - N_H^g)! N_H^g!} \times \\ &\times \prod_{n,m} \frac{N^{C_n H_m}!}{(N^{C_n H_m} - N_{C_n H_m})! N_{C_n H_m}!}\end{aligned}\tag{3.4.9}$$

Вычислим равновесные концентрации атомов и молекул с помощью минимизации свободной энергии системы с помощью метода неопределенных множителей Лагранжа, который позволяет учесть введенные законы сохранения (3.4.3) и (3.4.7). Равновесное состояние системы соответствует условию

ному минимуму свободной энергии, который может быть найден с помощью функционала вида:

$$\Phi = \sum_{n,m} g_{nm} N_{C_n H_m} + g_C N_C^{sol} + g_H N_H^g - kT \ln W + \lambda_p \varphi_p + \lambda_c \varphi_c + \lambda_H \varphi_H + \lambda_{nm} \varphi_{nm} \quad (3.4.10)$$

где λ_p , λ_N , λ_H - неопределенные множители Лагранжа, каждый из которых соответствует введенным уравнениям связи (законам сохранения) для рассматриваемых переменных.

В соответствии с методом неопределенных множителей Лагранжа производная функционала (3.4.10) равна нулю, что приводит к уравнению для расчета числа молекул углеводородов, образовавшихся в процессе пиролиза:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_{C_n H_m}} = g_{C_n H_m} - kT \left[\ln \left(N^{C_n H_m} - N_{C_n H_m} - N_0^{C_n H_m} \right) - \ln N_{C_n H_m} \right] - \lambda_{nm} - n \lambda_C - m \lambda_H = 0. \quad (3.4.11)$$

Повторяя данную процедуру для концентраций других компонентов системы можно получить полную систему уравнений, решение которой позволяет установить равновесные значения концентраций. Уравнения такого типа могут быть составлены и для различных комбинаций индексов n и m , которые соответствуют различным молекулам углеводородов.

Неопределенные множители Лагранжа вычисляются как производные от (3.4.10) по полному числу атомов углерода и водорода и фактически представляют собой химические потенциалы:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_C} = \lambda_C = \mu_C^0 + kT \ln a_C^g, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial N_H} = \lambda_H = \mu_H^0 + kT \ln a_H^g. \quad (3.4.12)$$

Производная функционала (3.4.10) по числу мест приводит к выражению для множителя Лагранжа λ_{nm} :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N^{C_n H_m}} = \lambda_{nm} = kT \ln \frac{N^{C_n H_m}}{N^{C_n H_m} - N_{C_n H_m} - N_0^{C_n H_m}}. \quad (3.4.13)$$

Окончательное выражение для числа молекул углеводородов может быть получено при подстановке (3.4.12), (3.4.13) в уравнения (3.4.11):

$$N_{C_n H_m} = \frac{N^{C_n H_m}}{\left(a_C^g\right)^n \left(a_H^g\right)^m} \exp \left(- \frac{g_{C_n H_m} - m \mu_H^0 - n \mu_C^0}{kT} \right). \quad (3.4.14)$$

Из выражения (3.4.14) следует, что равновесные концентрации молекул присутствующих в системе углеводородов не зависят друг от друга и определяются их парциальными потенциалами Гиббса, а также активностями водорода и углерода, которые зависят от парциальных давлений и давлений насыщающих паров. Давления насыщенных паров и парциальные потенциалы Гиббса для углерода и водорода при заданных термодинамических условиях являются справочными величинами.

Следует отметить, что присутствие избыточного водорода приводит к уменьшению концентрации реагента, возникающего в результате пиролиза. Химический потенциал реагента зависит от его парциального давления в соответствии с известной формулой [259, 263]:

$$\mu_H = \mu_H^o + kT \ln a_H^g = \mu_H^o + kT \ln(p_H^g / p_o), \quad (3.4.15)$$

где p_o - давление при нормальных условиях 760торр.

Таким образом, результаты пиролиза зависят от термодинамических свойств реагента, температуры и присутствия в реакторе водорода:

$$N_{C_nH_m} = \frac{(p_o)^m N^{C_nH_m}}{(a_C^g)^n (p_H^g)^m} \exp\left(-\frac{g_{C_nH_m} - m\mu_H^o - n\mu_C^o}{kT}\right), \quad (3.4.16)$$

$$p_{C_2H_2}^g = \frac{J_{C_2H_2}}{J_{C_2H_2} + J_{Ar} + J_{NH_3}} \cdot p_{total}.$$

3.4.2. Расчет активностей и доли растворенного углерода в реакторе и в нанокаталиторе

Активность водорода вычисляется исходя из парциального давления реагента в системе, разложение которого приводит к возникновению свободного углерода. Из (3.4.16) получаем выражение для активности углерода в газовой фазе.

$$a_C^g = \left[\frac{kT (p_o)^m N^{C_nH_m}}{p_{C_nH_m} (p_H^g)^m} \exp\left(-\frac{g_{C_nH_m} - m\mu_H^o - n\mu_C^o}{kT}\right) \right]^{1/n}$$

Для того чтобы получить концентрацию растворенного углерода в расплаве никеля надо приравнять химические потенциалы в твердой и жидкой фазах, что эквивалентно равенству активностей:

$$a_C^g = \left[kT \frac{(p_0)^m N^{C_n H_m}}{p_{C_n H_m} (p_H^g)^m} \exp \left(- \frac{g_{C_n H_m} - m\mu_H^o - n\mu_C^o}{kT} \right) \right]^{1/n} = a_C^{Ni} = \gamma_C^{Ni} X_C^{Ni} \quad (3.4.17)$$

где γ_C^{Ni} - коэффициент активности углерода при растворении в никеле; X_C^{Ni} - концентрация никеля, который растворен в углероде.

Коэффициент активности можно вычислить из диаграммы состояния расплава углерод – никель.

Кривая ликвидуса $X_C^L = f(T)$ диаграммы состояния характеризует равновесие элемента С расплавом. Уравнение для кривой ликвидуса имеет вид [259, 263]:

$$T = \frac{\Delta H_{Ni}^{melt} + \Omega(1 - X_C^L)^2}{\Delta S_{Ni}^{melt} - k \ln X_C^L}. \quad (3.4.18)$$

При представлении параметра взаимодействия в виде $\dot{U} = a + bT$ для кривой ликвидуса можно получить следующее выражение:

$$T = \frac{\Delta H_{Ni}^{melt} + a(1 - X_C^L)^2}{\Delta S_{Ni}^{melt} - k \ln X_C^L + b(1 - X_C^L)^2}.$$

Таким образом, выражение для определения зависимости коэффициентов активности от температуры имеет вид:

$$\gamma_C^L = \exp \frac{\Omega(1 - X_C^L)^2}{kT}. \quad (3.4.19)$$

С учетом (3.4.17) и (3.4.19) для концентрации углерода, растворенного в никелевом расплаве, получаем:

$$X_C^{Ni} = \frac{a_C^{Ni}}{\gamma_C^{Ni}} = \left[kT \frac{(p_0)^m N^{C_n H_m}}{p_{C_n H_m} (p_H^g)^m} \exp \left(- \frac{g_{C_n H_m} - m\mu_H^o - n\mu_C^o}{kT} \right) \right]^{1/n} \exp \left(- \frac{\Omega(1 - X_C^{Ni})}{kT} \right) \quad (3.4.20)$$

Эту формулу будем впоследствии использовать для расчета кинетики роста углеродных нанотрубок.

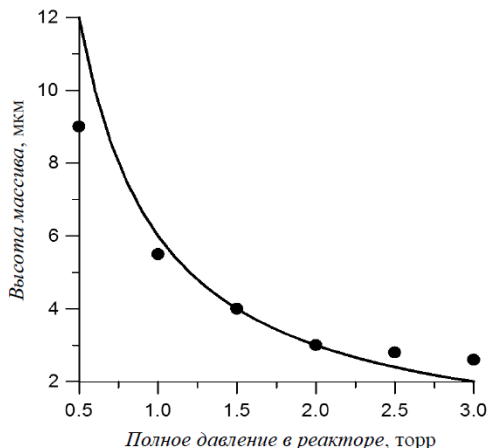
3.4.3. Зависимость скорости роста углеродных нанотрубок от общего давления в реакторе

Формула (3.4.17) позволяет оценить скорости роста углеродных нанотрубок. Для этого воспользуемся уравнением Клайперона и представим формулу (3.4.17) в виде:

$$a_C^{Ni} = \left[kT \frac{(p_0)^{m+1} N^{C_nH_m}}{p_{C_nH_m} (p_H^g)^m} \exp \left(- \frac{g_{C_nH_m} - m\mu_H^o - n\mu_C^o}{kT} \right) \right]^{1/n} \quad (3.4.21)$$

Становится очевидным, что активность углерода в расплаве никеля, а, следовательно, и рост углеродных нанотрубок, обратно пропорциональны давлению газов в реакторе, что согласуется с результатами, которые приведены на рис. 3.12.

Рис. 3.12. Оценка высоты массива углеродных нанотрубок в зависимости от общего давления в реакторе. Точки - эксперимент. Кривая - оценка по формуле (3.4.21).



Таким образом, повышение общего давления в системе ведет к снижению активности углерода в расплаве никеля, поэтому скорость роста массива замедляется.

3.5. Моделирование физико-химических процессов кинетики каталитического синтеза углеродных нанотрубок [264-265]

На рис. 3.13 представлена кинетическая модель роста УНТ, показывающая основные процессы, протекающие на поверхности и внутри наночастицы катализатора.

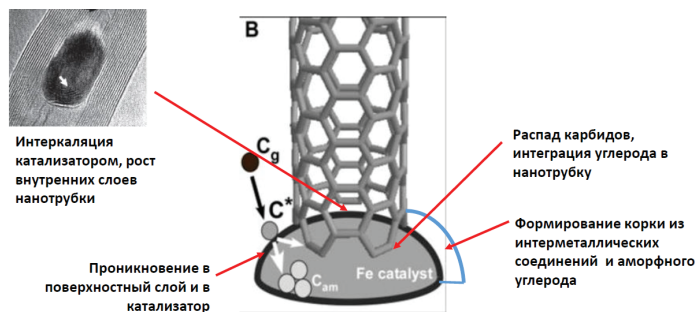


Рис.3.13. Основные процессы, протекающие на поверхности и внутри наночастицы катализатора при синтезе УНТ, в случае использования ацетилена в качестве углеродосодержащего газа.

В рамках разработанной модели синтез УНТ определяется следующими процессами:

- пиролиз углеводородов и создание определенной активности углерода;
- диффузия углерода и ацетилена к наночастице катализатора;
- насыщение углеродом;
- формирование карбидов с частицами катализатора;
- перенос карбидов к месту роста нанотрубки;
- распад карбида с переходом углерода в растущую трубку;
- рост и одновременное травление нанотрубки в плазме.

Наряду с полезными процессами, обеспечивающими синтез, протекают и процессы, которые синтез замедляют. К процессам, замедляющим синтез, относится накопление продуктов пиролиза и аморфного углерода на поверхности катализатора, а также образование на поверхности катализатора карбида титана вследствие реакции углерода с титаном. Все это приводит к появлению буферного слоя на поверхности катализатора, который препятствует проникновению углерода и взаимодействию ацетилена с поверхностью.

Все эти процессы ведут к образованию корки на поверхности наночастицы, которая препятствует взаимодействию ацетилена с поверхностью катализатора и проникновению углерода внутрь частицы катализатора.

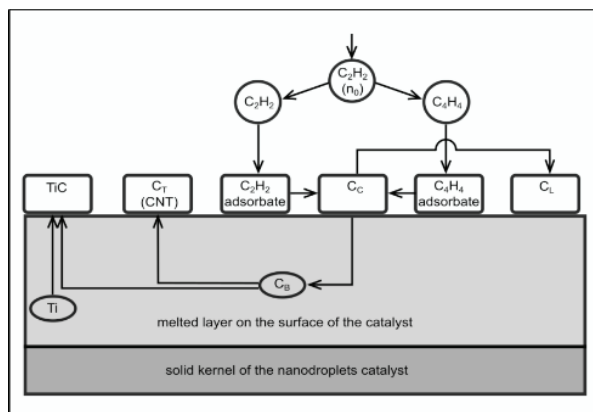


Рис.3.14. Схема основных процессов, которые протекают на поверхности и внутри наночастицы катализатора при синтезе УНТ.

На рис. 3.14 показана схема протекания основных процессов, происходящих на поверхности и внутри каталитической наночастицы, рассматриваемые в предлагаемой модели.

При разработке модели процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок принимались во внимание процессы, происходящие в газовой фазе, а также на поверхности наночастицы катализатора. Важную роль

играют процессы растворения углерода в поверхностном расплавленном слое наночастицы катализатора, пересыщение расплава с распадом твердого раствора, приводящие к росту УНТ с поверхности катализатора, а также взаимодействие углерода с титаном, который находится в расплаве наряду с никелем и может образовывать карбид титана. При расчетах была использована модель частицы катализатора, которая предложена в работе [1] и предполагает наличие у наночастицы твердого ядра, покрытого расплавом, в данном случае никеля.

3.5.1. Пиролиз ацетилена

Ацетилен в газовой фазе показывает высокую склонность к полимеризации продуктов термического разложения [266]. Скорость пиролиза описывается уравнением $5.5 \cdot 10^6 \text{ моль/м}^3/\text{с}$ [266]. При этом эффективность термического разложения ацетилена в газовой фазе существенно ниже, чем эффективность его пиролиза на катализаторе, энергия активации которого 0.6 эВ [267]. Эта энергия меньше энергии пиролиза в газовой фазе практически в три раза. Поэтому при расчетах можно учитывать только пиролиз на катализаторе. В процессе термического пиролиза в газовой фазе преобладают преимущественно полимерные молекулы [266]. Энергия распада винилацетилена C_4H_4 - 3.5 эВ, а образование этих молекул из молекул ацетилена - 1.25 эВ, поэтому происходит полимеризация с образованием винилацетилена [266]. Как показано в работе [266], концентрация винилацетилена в газовой смеси реактора при температурах синтеза углеродных нанотрубок не превышает 10% от концентрации ацетилена. Ацетилен и винилацетилен осаждаются на поверхности катализатора. Они участвуют в выделении свободного углерода и росте нанотрубок, поэтому в дальнейшем будем называть их реакционными. Энергии адсорбции составляют $E_{a\text{C}_2\text{H}_2} = 0.2$ эВ для ацетилена и $E_{a\text{C}_4\text{H}_4} = 0.5$ эВ [98] для винилацетилена. Общее давление в реакционной камере не превышает единиц torr. Поэтому газы можно считать идеальными. Число столкновений молекул газов с поверхностью катализатора рассчитывается на основании формул молекулярно-кинетической теории газов, тогда вероятность адсорбции молекулы на наночастицу катализатора принимает вид:

$$P_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{C}_2\text{H}_2}}} n_{\text{C}_2\text{H}_2} \exp\left(-\frac{E_{a\text{C}_2\text{H}_2}}{k_B T}\right) \quad (3.5.1)$$

$$P_{\text{C}_4\text{H}_4} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{C}_4\text{H}_4}}} n_{\text{C}_4\text{H}_4} \exp\left(-\frac{E_{a\text{C}_4\text{H}_4}}{k_B T}\right)$$

где T - абсолютная температура, k_B - постоянная Больцмана; $m_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $m_{\text{C}_4\text{H}_4}$ - массы молекулы ацетилена и винилацетилена, соответственно; $n_{\text{C}_2\text{H}_2}$, $n_{\text{C}_4\text{H}_4}$ - концентрации этих молекул в газовой фазе.

Вероятность адсорбции $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right)$ имеет следующий физический смысл. Как известно, в идеальном газе количество ударов молекул о стенку в единицу времени об единицу поверхности равно $\nu = \frac{n \langle V \rangle}{4}$, где n - концентрация молекул в газе, $\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ - средняя скорость теплового движения молекул. Поэтому произведение $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2}$ равно количеству ударов молекул ацетилена об единицу поверхности каталитической наночастицы в единицу времени. Множитель $\exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right)$ характеризует вероятность адсорбции молекулы ацетилена на поверхности каталитической наночастицы. Таким образом, вероятность адсорбции равна количеству молекул ацетилена, «прилипающих» к единице поверхности каталитической наночастицы в единицу времени.

3.5.2. Процессы на поверхности катализатора

Кроме того, что молекулы из газовой фазы адсорбируются на поверхности катализатора, происходит еще ряд процессов, которые оказывают влияние на состояние поверхности. В первую очередь происходит дегидрогенизация молекул ацетилена и винилацетилена в результате их каталитического разложения. Скорость этого процесса можно описать кинетическим уравнением:

$$\frac{dC}{dt} = k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S + k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S - k_{cl} N_C - k_{sb} N_C, \quad (3.5.2)$$

где N_C - число атомов свободного углерода на поверхности катализатора; $k_{C_2H_2}^{cat}$, $k_{C_4H_4}^{cat}$ - кинетические коэффициенты пиролиза ацетилена и винилацетилена; $N_{C_2H_2}^S$ и $N_{C_4H_4}^S$ - число молекул ацетилена и винилацетилена, осажденных на поверхности катализатора; k_{cl} - вероятность перехода свободного углерода в аморфный углеродистый слой, который покрывает часть поверхности наночастицы и препятствует адсорбции реакционных газов (в дальнейшем этот слой будем называть барьерным); k_{sb} - вероятность перехода свободного углерода в объем катализатора.

$$k_{C_2H_2}^{cat} = k_{C_2H_2}^{0cat} \exp\left(-\frac{E_{C_2H_2}^{cat}}{k_B T}\right), \quad k_{C_4H_4}^{cat} = k_{C_4H_4}^{0cat} \exp\left(-\frac{E_{C_4H_4}^{cat}}{k_B T}\right), \quad (3.5.3)$$

где $k_{C_2H_2}^{0cat}$, $k_{C_4H_4}^{0cat}$ - предэкспоненциальные множители; $E_{C_2H_2}^{cat}$, $E_{C_4H_4}^{cat}$ - энергии пиролиза реакционных газов на катализаторе. Для ацетилена $E_{C_2H_2}^{cat} = 0.6$ эВ [268], а для винилацетилена $E_{C_4H_4}^{cat} = 1.6$ эВ.

Предэкспоненциальный множитель $k_{C_2H_2}^{0cat}$ можно оценить исходя из изменения энтропии реакции образования атома углерода. Он пропорционален количеству адсорбированных атомов ацетилена, умноженному на энтропийный фактор. Константы равновесия реакции [269]:

$$k_{C_2H_2}^{0cat} = \exp(-\Delta S_{C_2H_2} / k_B) \cdot n_{mC_2H_2} \cdot 2\pi R^2, \quad (3.5.4)$$

где $\Delta S_{C_2H_2}$ - изменение энтропии в результате протекания химической реакции на катализаторе, $n_{mC_2H_2}$ - поверхностная плотность монослоя молекул ацетилена на поверхности каталитической наночастицы (количество атомов на 1 см^2), $2\pi R^2$ - свободная полусферическая площадь поверхности каталитической наночастицы радиуса R [1].

Реакцию с участием катализатора можно записать в виде: $C_2H_2 + 3Ni \leftrightarrow Ni_3C + C + H_2$, энтропию химической реакции при средней температуре синтеза можно вычислить с помощью справочника [270]. Расчеты дают величину для энтропийного множителя $\exp(-\Delta S_{C_2H_2} / k_B) = 6 \cdot 10^6$, для аналогичного множителя винилацетилена получена величина $2 \cdot 10^3$.

Свободный углерод, образующийся на поверхности катализатора, растворяется в его объеме, а часть образует на поверхности слой из аморфного углерода. Этот слой имеет вид островков из углерода и препятствует попаданию ацетилена на поверхность катализатора. Данный слой называется барьерным.

Изменение количества атомов углерода в углеродистом слое на поверхности наночастицы катализатора описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{dN_L}{dt} = k_{cl} N_C, \quad (3.5.5)$$

в котором

$$k_{cl} = A_{cl} \exp\left(-\frac{E_{cl}}{k_B T}\right), \quad (3.5.6)$$

где N_L - количество атомов аморфного углерода в барьерном слое; A_{cl} - предэкспоненциальный множитель кинетического коэффициента; E_{cl} - энергия миграции свободного углерода по поверхности катализатора и присоединения его к барьерному слою. В данной модели предполагается, что аморфный углеродистый слой является нерастворимым. Коэффициент k_{cl} определен форму-

лой (3.5.6). Значение предэкспоненциального множителя A_{cl} взято из работы [15]. Согласно ей, при $T = 575^\circ\text{C}$, коэффициент $k_{cl} = 3 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ для энергии $E_{cl} = 0$. Отсюда $A_{cl} = k_{cl}$.

Для вычисления коэффициента распределения (k_{rC}) допустим существование равновесия на границе между слоем свободного углерода и катализатором. Химические потенциалы в слоях углерода и расплаве на поверхности катализатора в таком случае равны:

$$\mu_C^s = \mu_C^o + kT \ln\left(\frac{N_C}{N_C^{sat}}\right) = \mu_C^L = \mu_C^o + kT \ln(\gamma_C x_C^L), \quad (3.5.7)$$

где μ_C^o - химический потенциал атомов углерода для равновесных условий, μ_C^s - химический потенциал атомов углерода, находящихся на поверхности наночастицы, μ_C^L - химический потенциал атомов углерода в расплаве, N_C^{sat} - максимальное число мест для размещения углерода на поверхности наночастицы, γ_C - коэффициент активности, характеризующий взаимодействие атомов в регулярном растворе, x_C^L - доля атомов углерода в расплаве на поверхности катализатора. Разделяя площадь полусферы поверхности наночастицы, вступающей в контакт с окружающим газом, на площадь эффективного сечения атома углерода, получаем максимальное число мест (N_C^{sat}). Разделив количество атомов углерода в расплаве на общее количество атомов получаем долю атомов углерода:

$$x_C^L = N_B \cdot a^3 / (2\pi R^2 \cdot \Delta_m), \quad (3.5.8)$$

где N_B - количество атомов углерода в расплаве, a - среднее расстояние между атомами в расплаве (для никелевого расплава $a = 0.35 \text{ нм}$), Δ_m - толщина расплавленного слоя на поверхности каталитической наночастицы (полагалось $\Delta_m = 10a$), R - средний радиус каталитической наночастицы.

Коэффициент активности вычисляется из ликвидуса двойной диаграммы C-Ni, в области 0–10% углерода. В этой области уравнение ликвидуса имеет вид [259, 263]:

$$T_L = \frac{\Delta H_m^{Ni} + \theta(1 - x_C^L)^2}{\Delta S_m^{Ni} - R \ln(x_C^L) + b(1 - x_C^L)^2}, \quad (3.5.9)$$

где T_L - температура кривой ликвидуса расплава состава x_C^L , ΔH_m^{Ni} - энтальпия плавления никеля, ΔS_m^{Ni} - энтропия плавления никеля, θ , b - коэффициенты параметра взаимодействия атомов в расплаве, $\Omega_C = \theta - bT$. Этот параметр находим из кривой ликвидуса расплава углерода в никеле. Он равен: $\Omega_C =$

0.000691·T+1.2 эВ. Коэффициент активности вычисляется по формуле [263]:
 $\ln \gamma_C = (1 - x_C^L)^2 \Omega_C / kT$.

Из формул (3.5.7-3.5.9) получаем коэффициент распределения углерода в расплаве никеля:

$$k_{rC} = \frac{N_B}{N_C} = \frac{\Delta_m}{n_{mC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_C}{kT}\right), \quad (3.5.10)$$

где $n_{mC} = 1/\sigma_C = 1.34 \cdot 10^{15}$ атомов/см² - максимальная поверхностная плотность атомов углерода на поверхности каталитической наночастицы. Для того чтобы вычислить вероятность перехода частицы в объем катализатора (k_{sb}), необходимо принять во внимание следующие факторы влияния поверхности на процесс растворения углерода. Во-первых, на растворимость углерода в наночастицах катализатора оказывает влияние поверхностная энергия наночастиц катализатора. В связи с этим выражение (3.5.10) необходимо умножить на вероятность преодоления атомом углерода поверхности кластера [150, 160]. Во-вторых, атомы углерода колеблются с частотой, близкой к частоте фонона. Углерод на поверхности катализатора чаще всего находится в виде димеров. Поэтому для оценки частоты колебаний можно использовать модель колебаний одномерной цепочки одинаковых атомов

$$v = V_0 / (2a_c) \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Кроме того, для растворения атома углерода в никеле без учета взаимодействия с поверхностью надо преодолеть энергию $E_{rb} = 0.88$ эВ, которую можно вычислить из кривой солидуса двойной диаграммы Ni-C в области малых концентраций углерода. Окончательно для вероятности перехода частицы в объем катализатора получаем:

$$k_{sb} = v_C \frac{\Delta_m}{n_{mC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_C}{kT}\right) \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R} \cdot \frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{rb}}{kT}\right), \quad (3.5.11)$$

где σ - поверхностное натяжение каталитической наночастицы. При этом

$$\frac{dN_B}{dt} = k_{sb} N_C. \quad (3.5.12)$$

Формулы (3.5.3), (3.5.4), (3.5.6) и (3.5.11) позволяют вычислить значения кинетических коэффициентов уравнения (3.5.2).

Помимо углерода в расплавленном слое катализатора также присутствуют атомы титана, которые попадают в расплав из буферного слоя нитрида титана. При проникновении в наночастицу углерод образует карбиды никеля и титана. Карбид титана обладает высокой температурой плавления и является очень стабильным соединением, о чем свидетельствует большая теплота образова-

ния (-183 кДж/К) и большое изменение свободной энергии при образовании из элементов (-236 кДж/К/моль) [271, 272]. До полного истощения одного из компонентов образование таких соединений идет активно. Карбид никеля, в свою очередь, легко разлагается на фронте формирования нанотрубки, поставляя углерод для ее роста. Так как углерод поступает в катализатор с поверхности, то именно на поверхности наночастицы формируется карбид титана. Процесс образования пленки карбида титана имеет островковый характер. Эти островки входят в состав барьерного слоя, который препятствует дальнейшему поступлению углерода в каплю катализатора [16]. Процесс формирования карбида титана описывается уравнением:

$$\frac{dN_{TiC}^S}{dt} = k_{TiC} N_B N_{Ti}, \quad (3.5.13)$$

где N_{TiC}^S - количество молекул карбида титана TiC в твердой фазе на поверхности каталитической наночастицы; N_{Ti} - количество атомов титана в расплавленном слое каталитической наночастицы; k_{TiC} - кинетический коэффициент, характеризующий образование карбида титана. Величина этого коэффициента

$$k_{TiC} = v_{Ti} \frac{\Delta_m}{n_{mTiC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_{Ti}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R} \cdot \frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{TiC}}{kT}\right). \quad (3.5.14)$$

Титан находится в буферном слое и растворяется в расплаве. Равновесное количество растворенного титана можно определить с помощью коэффициента распределения, который рассчитывается по двойной диаграмме Ni-Ti аналогично коэффициенту растворения углерода в никеле по формулам (3.2.7)-(3.2.10). Параметр взаимодействия, который вычислен из ликвидуса этой диаграммы, равен $\Omega_{Ti} = -0.0001 \cdot T + 1.9$ эВ, энергия $E_{TiC} = 2.8$ эВ.

Рост углеродной нанотрубки осуществляется как следствие наличия пересыщения расплава углеродом и распада раствора. При этом углерод выделяется на поверхности наночастицы катализатора, на которой атомы углерода агрегируют в углеродную нанотрубку. Данный процесс можно описать кинетическим уравнением:

$$\frac{dN_T}{dt} = k_t N_B, \quad (3.5.15)$$

где N_T - количество углерода, поступающего в растущую нанотрубку, k_t - вероятность захвата углерода, который образуется в результате распада пересыщенного раствора углерода. Величина этого коэффициента

$$k_t = 4\pi a D_C \cdot \frac{2\pi R/(1.5d_0)}{2\pi R^2 \Delta_m} \cdot \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R} \cdot \frac{1}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_{CNT}}{kT}\right). \quad (3.5.16)$$

где $D_C = 18.1 \cdot \exp\left(-\frac{0.62}{k_B T}\right)$ см²/с - коэффициент диффузии атомов углерода в никеле [273], $d_0 = 0.144$ нм - расстояние между атомами углерода в УНТ, энергия $E_{CNT} = 2.45$ эВ. Отношение $2\pi R/(1.5d_0)$ есть количество мест в УНТ, на которые могут встроиться атомы углерода, а $\frac{2\pi R/(1.5d_0)}{2\pi R^2 \Delta_m}$ есть количество таких мест в единице объема расплава. Множитель 1.5 соответствует УНТ типа «кресло». Для УНТ типа «зигзаг» этот множитель равен $\sqrt{3} \approx 1.7$, а для остальных типов УНТ он принимает значения из интервала между этими предельными случаями.

3.5.3. Формирование барьерного слоя на поверхности катализатора

Барьерный слой состоит из атомов аморфного углерода, которые в результате взаимодействия не могут проникнуть в слой катализатора [16], и молекул карбида титана, которые формируют островки на поверхности. Оставшуюся свободную поверхность занимают молекулы ацетилена, молекулы винилацетилена и свободный углерод, образовавшийся в результате их пиролиза. Часть поверхности катализатора остается свободной для адсорбции молекул из газовой фазы, но с течением времени барьерный слой увеличивает свою площадь. В результате свободной поверхности катализатора не остается, прекращается адсорбция молекул из газовой фазы и поступление углерода в расплав катализатора. Раствор углерода в катализаторе уже находится не в состоянии пересыщения, а в равновесии. В результате поступление углерода в растущую нанотрубку прекращается и рост останавливается. Описанные процессы не зависят от того, находится ли катализатор на поверхности буферного слоя или на конце растущей трубки. В целом все протекает одинаково, но незначительно меняются предэкспоненциальные коэффициенты, что связано с изменением площади взаимодействия. Расчеты, приведенные выше, сделаны для коэффициентов в случае катализатора на подложке.

Рост барьерного слоя может быть описан уравнениями, предложенными в работе [15]. Однако дополнительно надо учесть формирование карбида титана на поверхности каталитической наночастицы, которое обнаружено в работе [16], а также уменьшение открытой части поверхности из-за наличия на ней адсорбированных молекул ацетилена, винилацетилена и свободных атомов углерода. В результате получается:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_2H_2}^S}{dt} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right) \times \\ \times S_0 \left(1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}}\right) - \\ - k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S, \end{aligned} \quad (3.5.17)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_4H_4}^S}{dt} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_4H_4}}} n_{C_4H_4} \exp\left(-\frac{E_{aC_4H_4}}{k_B T}\right) \times \\ \times S_0 \left(1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}}\right) - \\ - k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S, \end{aligned} \quad (3.5.18)$$

где $n_{mC_2H_2}$ - поверхностная плотность монослоя молекул ацетилена на поверхности каталитической наночастицы, $\alpha_{C_2H_2}$ - число монослоев (полагается $\alpha_{C_2H_2} = 1$); $n_{mC_4H_4}$ - поверхностная плотность монослоя молекул винилацетилена C_4H_4 на поверхности каталитической наночастицы, $\alpha_{C_4H_4}$ - число монослоев (полагается $\alpha_{C_4H_4} = 1$); n_{mTiC} - поверхностная плотность монослоя молекул карбида титана на поверхности каталитической наночастицы, α_{TiC} - число монослоев (полагается $\alpha_{TiC} = 1$); n_{mC} - поверхностная плотность монослоя атомов свободного углерода на поверхности каталитической наночастицы, α_C - число монослоев (полагается $\alpha_C = 1$); n_{mL} - поверхностная плотность монослоя атомов углерода в углеродистом слое на поверхности каталитической наночастицы, α_L - число монослоев (полагается $\alpha_L = 1$); $S_0 = 2\pi R^2$ - площадь поверхности каталитической наночастицы (полусферы).

Поверхностная плотность монослоя молекул на поверхности каталитической наночастицы связана с эффективным сечением молекулы соотношением $n_m = 1/\sigma$, где σ - эффективное сечение молекулы или атома. Из справочных материалов [270] были найдены следующие значения эффективных сечений молекул и атомов: $\sigma_{C_2H_2} = 3.47 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_{C_4H_4} = 8.40 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $\sigma_C = \sigma_L = 7.45 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, $\sigma_{TiC} = 1.47 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Тогда поверхностные плотности монослоя этих молекул и атомов равны $n_{mC_2H_2} = 2.88 \cdot 10^{14} \text{ атомов/см}^2$, $n_{mC_4H_4} = 1.19 \cdot 10^{14} \text{ атомов/см}^2$, $n_{mC} = 1.34 \cdot 10^{15} \text{ атомов/см}^2$, $n_{mTiC} = 6.80 \cdot 10^{14} \text{ атомов/см}^2$.

3.6. Расчет скорости роста углеродных нанотрубок

Для вычисления количества углерода, которое поступает в растущую трубку, надо решить систему уравнений (3.5.2), (3.5.5), (3.5.12), (3.5.13), (3.5.15), (3.5.17) и (3.5.18) при следующих начальных условиях:

$$N_{C_2H_2}^S(0) = 0, N_{C_4H_4}^S(0) = 0, N_{TC}^S(0) = 0, N_C(0) = 0, N_L(0) = 0, N_B(0) = 0, N_T(0) = 0.$$

В выражениях (3.5.17), (3.5.18) присутствуют концентрации молекул ацетилена $n_{C_2H_2}$ и винилацетилена $n_{C_4H_4}$ в газовой фазе. Эти концентрации зависят от условий проведения синтеза УНТ и определяются технологическими параметрами: общим давлением смеси газов в реакторе P_{total} и расходами компонентов смеси $J_{C_2H_2}, J_{Ar}, J_{NH_3}$ (см³/с). Можно показать, что парциальное давление i -й компоненты на входе в реактор p_{0i}^g можно оценить по выражению

$$p_{0i}^g = \frac{M_i J_i}{\sum_{k=1}^m M_k J_k} \cdot p_{total}, \text{ где } M_i - \text{молярная масса } i\text{-й компоненты (} i=C_2H_2, NH_3, Ar \text{)}.$$

Тогда концентрация молекул ацетилена на входе реактора будет

$$n_{0C_2H_2} = \frac{p_{0C_2H_2}^g}{k_B T} = \frac{M_{C_2H_2} J_{C_2H_2}}{M_{C_2H_2} J_{C_2H_2} + M_{NH_3} J_{NH_3} + M_{Ar} J_{Ar}} \cdot \frac{p_{total}}{k_B T}. \quad (3.6.1)$$

В результате пиролитического разложения ацетилена в газовой фазе образуются различные соединения, например, C_4H_4 , C_6H_6 , C_2H_4 , CH_4 и др. [266]. В рассматриваемом диапазоне температур наибольшее количество углерода (до 5%) содержится в молекулах винилацетилена C_4H_4 , а в остальных молекулах его значительно меньше. Поэтому из всех продуктов пиролиза в газовой фазе будем рассматривать только винилацетилен, пренебрегая остальными. Пусть в результате пиролиза доля атомов углерода во всех молекулах винилацетилена равна $\eta_{C_4H_4} = 0.05$. Соответственно в оставшихся молекулах ацетилена доля углерода составит $\eta_{C_2H_2} = 0.95$ ($\eta_{C_2H_2} + \eta_{C_4H_4} = 1$). В одной молекуле ацетилена содержится $z_{C_2H_2} = 2$ атома углерода, а в одной молекуле винилацетилена - $z_{C_4H_4} = 4$ атома. Тогда концентрация ацетилена в реакторе вблизи катализатора будет

$$n_{C_2H_2} = \frac{(2n_{0C_2H_2}) \cdot \eta_{C_2H_2}}{z_{C_2H_2}}, \quad (3.6.2)$$

а концентрация винилацетилена -

$$n_{C_4H_4} = \frac{(2n_{0C_2H_2}) \cdot \eta_{C_4H_4}}{z_{C_4H_4}}. \quad (3.6.3)$$

Формулы (3.6.1) - (3.6.3) позволяют рассчитать концентрации $n_{C_2H_2}$ и $n_{C_4H_4}$ в зависимости от значений параметров P_{total} , $J_{C_2H_2}$, J_{Ar} , J_{NH_3} , которые задаются в процессе синтеза УНТ.

Формирование наночастиц катализатора на поверхности буферного слоя зависит от температуры. Поэтому в расчетах учитывалась эта экспериментальная зависимость радиуса кластера от температуры выращивания, приведенная в п.3.2. Многочисленные результаты показывают, что средний диаметр нанотрубки примерно равен диаметру наночастицы катализатора [274-276]. В связи с этим при расчетах радиус нанотрубки принимался равным радиусу наночастицы катализатора. Экспериментальная зависимость этого радиуса приведена на рис. 3.15. Она аппроксимировалась аналитической функцией $R(T)$, которая использовалась далее при вычислениях.

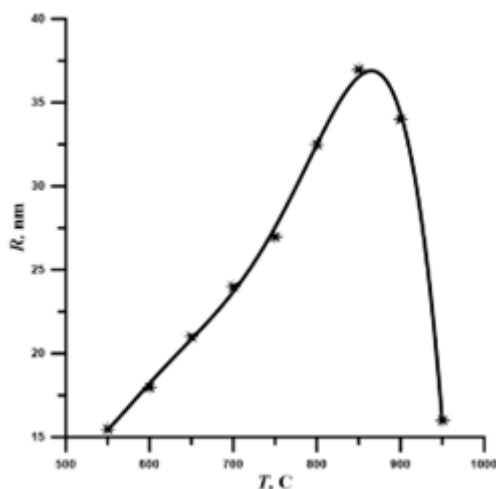


Рис. 3.15. Зависимость радиуса наночастицы катализатора от температуры: точки - эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.

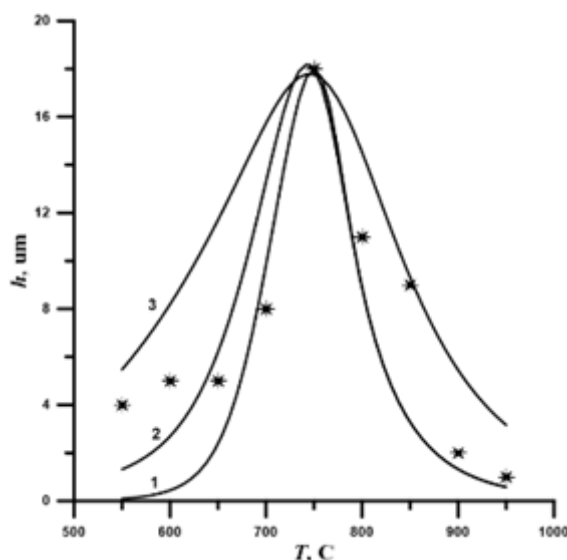


Рис. 3.16. Сравнение рассчитанных зависимостей высоты массива УНТ от температуры синтеза. 1 - расчет согласно предложенной модели по формулам (3.5.2) - (3.5.6), (3.5.11) - (3.5.18), (3.6.1) - (3.6.3); 2 - расчет согласно предложенной модели, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов постоянны (значения зафиксированы при температуре $T=750^\circ\text{C}$); 3 - расчет согласно модели [15]; точки - экспериментальные данные.

На рис. 3.16 проведено сопоставление экспериментальной зависимости высоты массива УНТ от температуры синтеза в интервале температур 550-950°C и результаты расчетов. Кривая 1 - расчет согласно предлагаемой модели по формулам (3.5.2) - (3.5.5), (3.5.11) - (3.5.19), а также (3.6.1) - (3.6.3) в случае, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов зависят от температуры. Для сравнения на этом же рисунке приводится график, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов постоянны (значения зафиксированы при температуре $T=750^{\circ}\text{C}$), кривая 2. Видно небольшое различие в области низких температур, а в области высоких кривые 1 и 2 практически совпадают.

Для сравнения на этом же рисунке показаны расчеты высоты УНТ согласно модели Пурецкого [15], кривая 3. Видно, что модель Пурецкого недостаточно точно описывает экспериментальные точки. По сравнению с кривыми 1 и 2 кривая 3 имеет большую ширину, особенно в области высоких температур.

Сопоставление расчетов с экспериментом позволяет сделать вывод, что температурные зависимости всех физических величин, входящих в уравнения модели, играют существенную роль для описания кинетики роста нанотрубок.

3.7. Краткие выводы

1. В результате анализа научной литературы и специальных экспериментов, приведенных в данной книге, выявлены следующие физические принципы роста углеродных нанотрубок:

- скорость роста нанотрубок растет с ростом температуры, достигает максимума, а затем падает;
- скорость роста нанотрубок падает с увеличением общего давления в реакторе;
- нанотрубки не растут из частиц катализатора, размер которых меньше критического.

2. Продемонстрированы физико-математические модели, которые объясняют наблюдаемые экспериментально физические принципы и особенности синтеза углеродных нанотрубок.

- Термодинамическими методами показано влияние общего давления в реакторе на синтез углеродных нанотрубок и показано, что активность углерода в реакторе падает с ростом давления ацетилена, связанного с общим давлением в системе.

- Причиной отсутствия роста нанотрубок из наночастиц катализатора с радиусом меньше критического значения является поверхностное натяжение, вклад которого увеличивается с уменьшением радиуса наночастицы. Получена формула для критического радиуса и установлена его связь с температурой. Показано, что одностенные нанотрубки могут расти только при высоких температурах.

- Продемонстрирована физико-математическая модель роста углеродных нанотрубок. В отличие от предыдущих авторов, модель включает взаимо-

действие вещества буферного слоя с углеродом в наночастицах катализатора, которое приводит к увеличению скорости образования барьерного слоя на поверхности катализатора и остановке роста массива нанотрубок. Кроме того, учтен ряд важных факторов, которые оказывают доминирующее влияние на рост нанотрубок. Это касается значений кинетических коэффициентов. Например, в работе [16], в которой разработана достаточно адекватная модель роста нанотрубок, большинство кинетических коэффициентов подбиралось таким образом, чтобы расчеты наилучшим образом соответствовали экспериментальным результатам. Однако количество коэффициентов большое. Практика моделирования показывает, что этого согласия можно добиться различным сочетанием значений коэффициентов. Кроме того, механизмы протекания процессов, влияние различных факторов в реакционной камере остаются недостаточно ясными. Поэтому в данной работе последовательно применялся подход расчета кинетических коэффициентов исходя из модели протекающего процесса. После этого коэффициенты не подгонялись при дальнейших расчетах. Такой подход не только позволил раскрыть механизмы отдельных процессов, но и дал возможность выяснить температурные зависимости кинетических коэффициентов. В конечном итоге именно эти зависимости позволили достичь наилучшего согласия расчетов и экспериментов, что доказывают результаты, приведенные выше.

4. ИЗУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПРОЦЕССЕ ИХ СИНТЕЗА НА ПРИМЕРЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ

4.1. Особенности легирования углеродных нанотрубок

Высокая сорбционная способность УНТ обусловлена значительной протяженностью их удельной поверхности из-за постоянных разветвлений [1, 230]. Это приводит к изменению электронных свойств УНТ за счет присоединения к нанотрубкам больших количеств инертных газов, водорода, металлов и т.д.

Электронные свойства ОУНТ, а, следовательно, и их проводимость, могут меняться с помощью легирования, выполненного на основе механизмов физической или химической адсорбции. Физическая адсорбция молекул кислорода и азота меняет сопротивление УНТ [1]. В случае химической адсорбции образуются ковалентные или ионные связи адсорбента с углеродной нанотрубкой. Известно, что свойства углеродных нанотрубок при химической адсорбции меняются сильнее, чем при физической адсорбции. Атомы водорода при хемосорбции сильно изменяют сопротивление нанотрубок, а при физической адсорбции водорода электрические свойства нанотрубок почти не изменяются. Влияние хемосорбции и легирования на электрические свойства углеродных нанотрубок одинаково.

Синтез углеродных нанотрубок методом CVD происходит в реакторе, в котором находятся различные газы, в том числе углеродо-, кислородо- и азотосодержащие соединения. Поэтому в газовой фазе реактора атомы углерода, кислорода и азота находятся в достаточном количестве. Они адсорбируются растущей нанотрубкой в процессе синтеза, встраиваются в решетку углеродной нанотрубки. При этом нанотрубка легируется и ее свойства изменяются. В данной главе изучаются процессы легирования нанотрубок на примере азота, появление которого связано с присутствием в реакторе аммиака при синтезе. Результаты по легированию опубликованы в работах [277, 278].

Легирование УНТ азотом позволяет управлять их проводимостью. Данное явление происходит за счет дополнительных электронов, отрываемых от пятивалентных атомов азота, которые замещают четырехвалентный углерод, в графеновой цилиндрической оболочке УНТ. Этот материал имеет несколько перспективных направлений для последующего практического применения. Во-первых, уровень Ферми в углеродных нанотрубках повышается благодаря увеличению концентрации электронов при легировании азотом [1]. Это ведет к увеличению токов холодной эмиссии до 10 мА/см² в полях порядка $3 \cdot 10^6$ В/м [279–281]. Во-вторых, легирование азотом позволяет увеличивать проводимость каналов полевых транзисторов на основе углеродных нанотрубок [282]. В-третьих, эффект легирования азотом углеродных нанотрубок позволяет создавать аноды литий-ионных батарей [283, 284] и суперконденсаторов [283, 285],

которые повышают их эффективность. Аноды этих приборов традиционно изготавливаются из графита. При этом получаются изделия, которые имеют недостаточную емкость на единицу объема, а также малую производительность [286, 287], поэтому такие источники питания являются недостаточно эффективными. Повышение качества источников питания путем применения углеродных нанотрубок, легированных азотом, определяется несколькими факторами, в том числе увеличением количества дефектов в нанотрубках и увеличением сорбционной способности, которая также связана с дефектами. Эти дефекты способствуют адсорбции закиси меди, которые, в свою очередь, улучшают емкостные свойства суперконденсаторов [288]. Научные данные, которые имеются в литературе, показывают, что легирование азотом улучшает электрические свойства не только углеродных нанотрубок, но и графена [289, 290].

В большинстве научных работ [291–294], посвященных легированию УНТ азотом, выделяют два механизма легирования:

1. Замещение азотом атома углерода (графитоподобное легирование). В данном случае азот связывает три связи углерода, оставляя одну не поделенную;

2. Хемосорбция атомов азота на дефекте ОУНТ (пиридиновое легирование). В данном случае азот использует две химические связи. При этом происходит образование комплекса азота с вакансией углерода.

Данные дефекты могут иметь как донорный, так и акцепторный характер, что приводит к изменению электронных и электрических свойств УНТ.

Существует более 8 способов размещения азота в графеновой решетке (рис. 4.1) [295–302], здесь азот можно назвать суперамфотерной примесью.

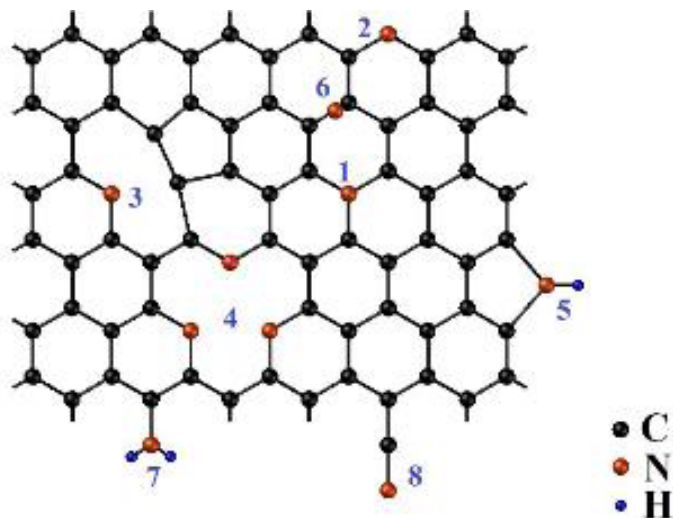


Рис. 4.1. Варианты размещения азота в графеновой решетке: 1-графитоподобное, 2-пиридиноподобное, 3-одионый азот в пиридиновой вакансии, 4-трехкратный азот с пиридиновым типом размещения, 5-пиролоподобный, 6-хемосорбированный, 7-аминоподобный, 8-нитрилоподобный.

Отмеченные особенности связаны с разнообразием расположения азота на графеновых поверхностях нанотрубок, что подтверждает известный факт о том, что свойства мезоскопических систем сильно зависят от размещения их атомов [303–309]. Азот имеет один лишний электрон по сравнению с углеродом. Поэтому, с общей точки зрения, его внедрение должно приводить к появлению донорной проводимости [292]. Однако это не всегда так [293]. На рис. 4.2 приведена диаграмма заполнения молекулярных орбиталей при различном размещении азота [302].

Решетка, состоящая из атомов углерода (ситуация 1 на рис. 4.2) формируется тремя σ -связями и одной π -связью. Графитообразный азот (рис. 4.1 (1), ситуация 4 на рис. 4.2), обладающий пятью электронами, заменяет атом углерода в графеновой решетке. Так как последний имеет 4 электрона, то такое замещение является классическим примером донорного легирования. Четыре из пяти атомов азота создают химические связи (три σ -связи и одну π -связь), пятый электрон свободен и создает условия для возникновения донорной проводимости (рис. 4.2, ситуация 4).

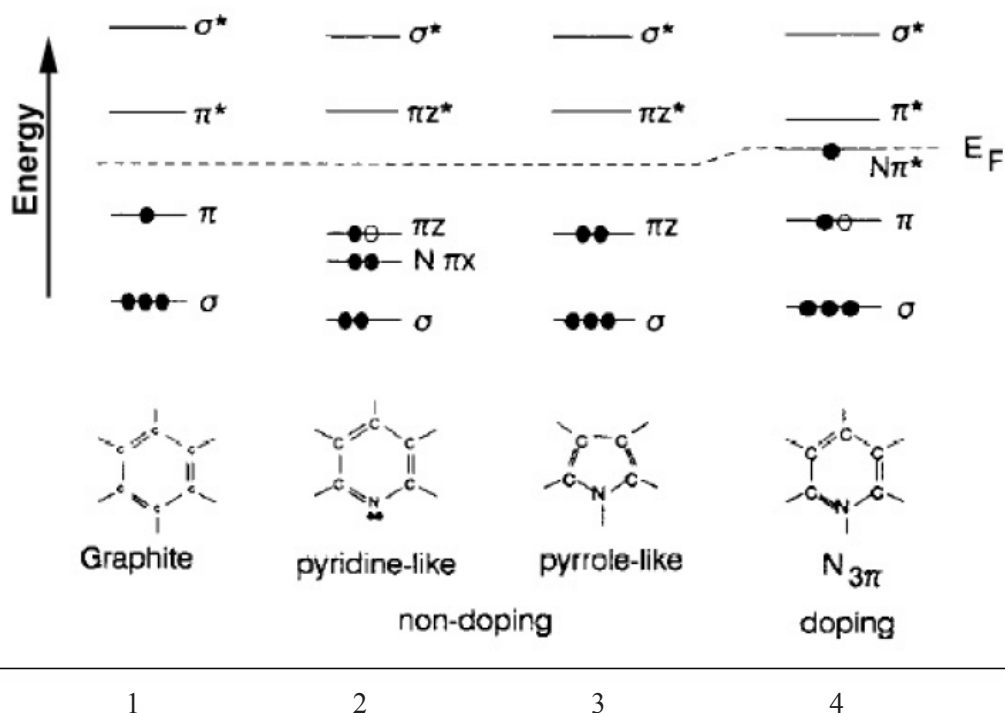


Рис. 4.2. Диаграмма заполнения молекулярных орбиталей графеновой решетки с sp^2 -гибридизацией при различных способах размещения азота в графеновой решетке [290]

При пиридиноподобном размещении (рис. 4.1 (2, 3, 4)) два электрона формируют σ -связи, два формируют p_x -подобные, заполненные, несвязанные состояния, расположенные в плоскости графеновой решетки. Пятый электрон образует связь со своими соседями, формируя заполненную валентную зону (рис. 4.2, ситуация 2), при этом изменения проводимости не происходит (рис. 4.1 (4)). Однако при пиридиноподобном размещении может возникать акцепторное состояние за счет размещения углерода рядом с вакансией и потери углеродной связи p_z при формировании вакансии (рис. 4.1 (3)). При пиролоподобном размещении (рис. 4.1 (5)) три валентных электрона азота формируют σ -связи, а оставшиеся создают π -связи вокруг пятичленного кольца (рис. 4.2, ситуация 3).

Таким образом, азот, замещая углерод в решетке, ведет себя как донор. Размещаясь рядом с вакансией он либо нейтрален, если все вакансии заполнены, либо со свободными местами вакансии может создать акцепторное состояние. Если он при этом захватывает водород, переходя из пиридинового состояния в пиролообразное, то он снова нейтрален. К аналогичным выводам приходят авторы работ [299–301].

Легирование азотом существенным образом изменяет механические, электрические и физико-химические свойства нанотрубок [297–302]. Легирование азотом ведет в ряде случаев к появлению металлической проводимости [303], так как электронные термы азота, как правило, расположены выше уровня Ферми.

С морфологической точки зрения легирование азотом ведет к появлению и росту бамбукообразных углеродных нанотрубок [304–330]. Такое поведение нанотрубок при росте связано с тем, что химическая связь азота с углеродом короче, чем связь углерода с углеродом. При росте трубки это вызывает механические напряжения, которые стремятся уменьшить диаметр растущей трубки.

Растущая нанотрубка приобретает некоторую конусообразность и вытесняет катализатор. Затем внутри сформировавшейся трубки начинает расти новая и трубка приобретает бамбукообразную структуру [317, 319–328]. Одним из первых такую структуру наблюдал Saito [320]. Аналогичные структуры рассматривались при синтезе нанотрубок с использованием амония [312], пиридина [313], металамина [324], триазина [325], ацетоннитрила [326], диметилформамида [327], металфталоциана [328] и циамида цинка [329]. Характерным является факт, что период структуры уменьшается с ростом концентрации азота [330]. Аналогичное объяснение появления такой структуры сделано в работах [331–333].

Условия роста углеродных нанотрубок, легированных азотом, весьма разнообразны [331–333]. Например, рост легированных слоев графена проводился CVD-методом. Температура поднималась и стабилизировалась каждые 20 градусов. После достижения 500°C наблюдался заметный рост графена. Синхронно с этим увеличивалась интенсивность пика, характеризующего

пиридиновое размещение азота. Азот в узлах решетки графена появлялся после отжига при температуре 500°C в течение нескольких часов.

В ряде случаев улучшаются физические свойства структур с азотом, например, улучшается эмиссия [334]. Это, прежде всего, связано с уменьшением работы выхода структур с выраженным п-типом проводимости, так как в этом случае уровень Ферми повышается. Изменение характера электронных связей в решетке приводит к изменению колебаний решетки, поэтому неудивительно, что спектры комбинационного рассеяния света очень чувствительны к наличию азота [335 - 337].

4.2. Выявление физических принципов управления свойствами углеродных нанотрубок в процессе синтеза в атмосфере аммиака

Исследование низкотемпературного синтеза УНТ проводилось с использованием установки Nanofab 800 Agile, фирмы Oxford Instruments, разработанной на основе серии PlasmaLabSystem 100 в триодном исполнении. Данная установка позволяла вести рост в достаточно большом диапазоне температур, потоков реагирующих газов, мощностях ВЧ плазмы, и напряжениях смещения на электродах реактора различного номинала и полярности, позволяющее управлять энергией ионов в плазме. Наличие напряжения смещения в процессе синтеза позволяет минимизировать ионное травление в процессе роста УНТ за счет локализации плазмы у верхнего электрода при подаче на сетку отрицательного потенциала, и тем самым дополнительно снизить температуру синтеза УНТ без увеличения дефектности нанотрубок. Рост вертикальных массивов нанотрубок проводился в два этапа. На первом – формируются наночастицы катализатора. На втором – непосредственно синтез УНТ. Формирование наночастиц катализатора проводилось с помощью двух отжигов: окислительного и восстановительного. Продолжительность окислительного и восстановительного отжига равнялась 10 мин. Окислительный отжиг производился в потоке аргона и кислорода, а восстановительный в потоке аргона и аммиака. Температура окислительного отжига была 280°C. Температура восстановительного отжига (550 - 750 °C). Синтез углеродных нанотрубок также осуществлялся в диапазоне температур от 550 до 750 °C через каждые 50 градусов в потоке смеси аргона, аммиака и ацетилена. Потоки аргона и ацетилена поддерживались постоянными $J_{Ar}=100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, $J_{C_2H_2}=100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$. Поток аммиака изменялся от 0 до 100 $\text{см}^3\text{мин}^{-1}$. Продолжительность синтеза 10 мин. Во время роста в камере создавался плазменный разряд за счет низкочастотного и высокочастотного переменных напряжений. Низкочастотное напряжение имело мощность 30 Вт, а высокочастотное 20 Вт.

4.3. Изучение морфологии углеродных нанотрубок, легированных азотом в процессе синтеза

Изображения вертикальных массивов УНТ, легированных азотом в процессе синтеза при различных температурах, приведены на рис.4.3. Температура синтеза оказывает влияние на высоту массива углеродных нанотрубок. Зависимость высоты массива от температуры имеет колоколообразный вид (рис. 4.4а).

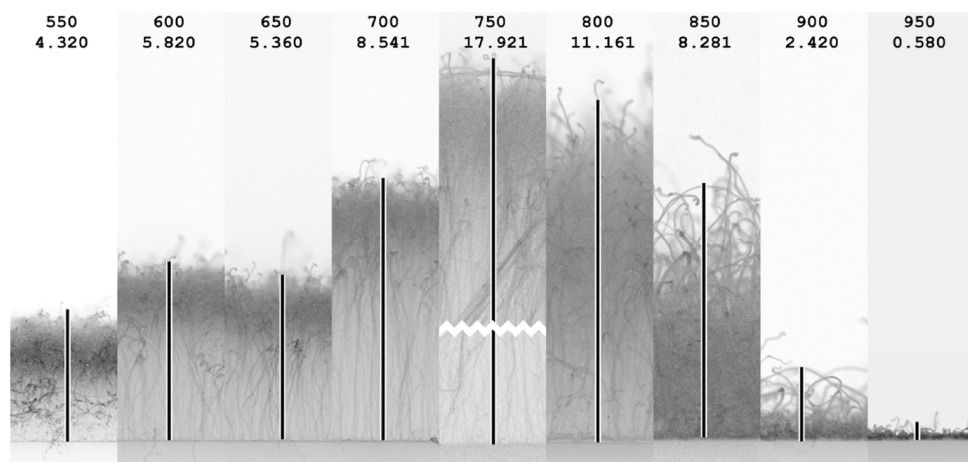


Рис. 4.3. Фрагменты массивов углеродных нанотрубок, выращенные при различных температурах с указанием высоты массива.

Этот результат наблюдался и ранее, в том числе при росте нанотрубок в газовой фазе, а не на подложке. Авторы работы [338] исследовали влияние температуры роста на выход УНТ. Рост осуществлялся в диапазоне температур 600–1050 °С из смеси N_2 , NH_3 , C_2H_2 . В качестве катализатора использовались частицы наножелеза, которые готовились специальным образом. Тетраэтилсилан (10 мл) смешивался с этиловым спиртом (10 мл) и 2 М нитрата железа, а также несколькими каплями фтороводорода (HF), который способствовал гидролизу. Данная смесь выдерживалась в течение нескольких дней при температуре 60–100 °С. Полученный таким образом катализатор помещался в реактор в молибденовой лодочке.

При низких температурах роста УНТ имели похожую морфологию, с увеличением температуры роста их диаметр увеличивался (рис. 4.4.б). Количество азота, интегрированного в нанотрубки, имеет также колоколообразный вид в зависимости от температуры (рис.4.4.в). При самых высоких температурах рост приостанавливался.

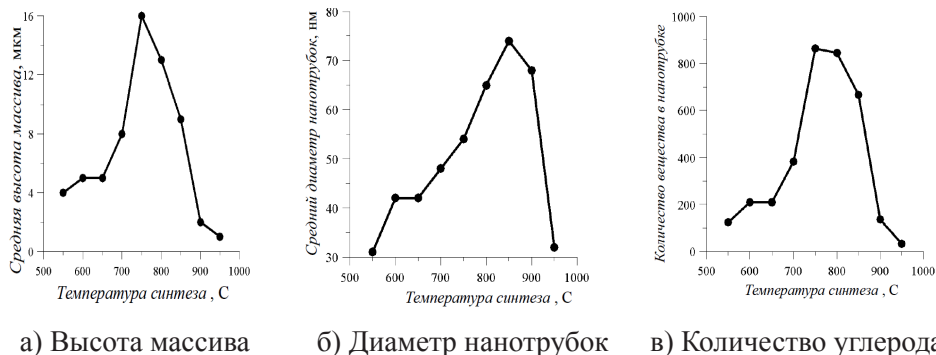


Рис. 4.4. Зависимость основных характеристик массива УНТ от температуры синтеза.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследовалась морфология образцов, легированных азотом при различных температурах и потоках аммиака в реакторной смеси. На рис. 4.5 показаны фотографии УНТ, полученные при помощи ПЭМ.

Нанотрубки, выращенные при температуре 550 °C, были многостенными с числом стенок от 8 до 12, стенки нанотрубок были хорошо выражены и параллельны направлению роста, однако они имели дефекты - изломы графеновых плоскостей. При 600 °C количество стенок и диаметр нанотрубок растет, неупорядоченный характер стенок сохраняется, при этом теряется их параллельность направлению роста из-за увеличения числа дефектов.

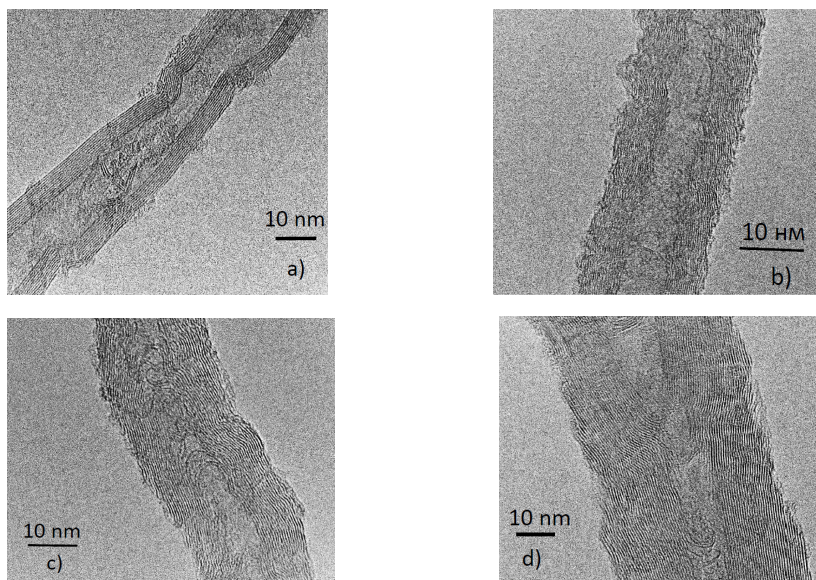
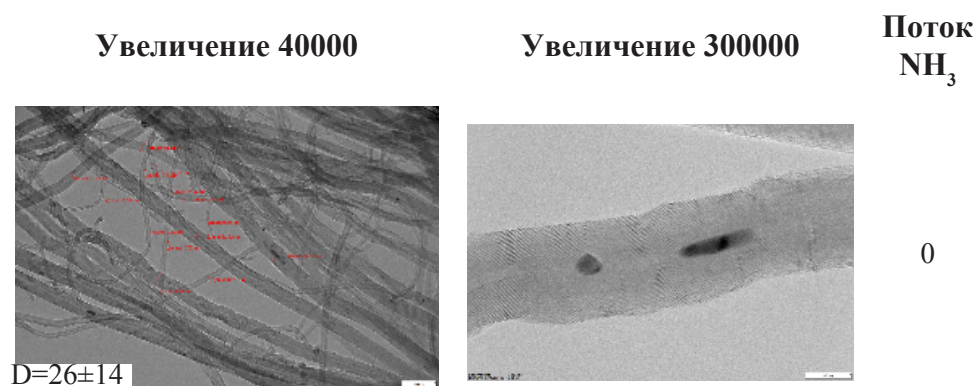


Рис. 4.5. Изображения углеродных нанотрубок в просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения, синтезированных при температурах, °C: а) 550; б) 600; с) 650; д) 750.

При 650 °С стенки нанотрубок упорядочиваются, диаметр продолжает расти и появляется бамбукообразная структура, характерная для легирования азотом. В отличие от них рост при температурах 750 °С приводит к росту трубок большего диаметра, у которых больше число стенок. Направления роста стенок отклоняются от направления роста нанотрубок, приобретая характерную конусообразность. При этом наблюдается бамбукообразная структура стенок, которая связана с нахождением азота в графеновой решетке. Кристаллический характер стенок становится более выраженным.

При температуре 550 °С стенки трубок не имеют выраженной кристаллической структуры, они имеют микрокристаллические изгибы с радиусом порядка радиуса трубки. При температуре 600 °С стенки трубок остаются аморфизированными, графеновые слои выражены недостаточно четко, наблюдаются каналы с перемычками типа «бамбук», на поверхности нанотрубок имеют место аморфные осадки. При температуре 650 °С стенки остаются аморфизированными, графеновые плоскости перемычек имеют микроскопические искривления, которые и становятся причинами аморфизации, на поверхности наблюдаются аморфные отложения. При температуре 700 °С кристаллическая структура стенок выражена более отчетливо, изгибы графеновых плоскостей имеют место, но они становятся более плавными. Аморфные осадки на поверхности нанотрубок практически отсутствуют. При температуре 750 °С стенки нанотрубок ровные и четко выраженные, аморфных осадков на поверхности не наблюдается. При температуре 800 °С стенки отдельных нанотрубок остаются четко выраженными, однако наблюдаются механизмы сращивания соседних многостенных нанотрубок, в силу чего эти конгломераты теряют трубчатую форму и становятся похожими на стволы деревьев с отдельными ветвями. При температуре 850 °С процессы сращивания усиливаются. В силу этого нанотрубки имеют эффективный диаметр 74 нм, однако состоят они из более тонких трубок с диаметром 20-30 нм. Внутри нанотрубок хорошо видны перемычки типа «бамбуке». При температуре 900 °С сращивание отдельных нанотрубок еще более заметно. При температуре 950 °С появляются хлопья в виде слипшихся графеновых плоскостей и наноколец.

Морфология нанотрубок с ростом потока аммиака претерпевает изменения (рис. 4.6).

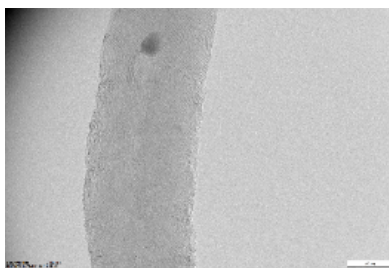
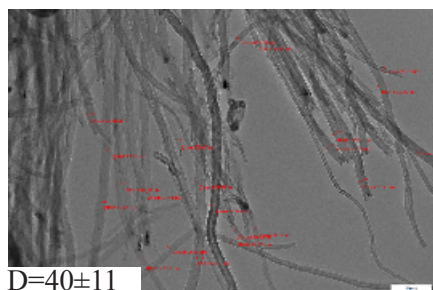


продолжение рис. 4.6

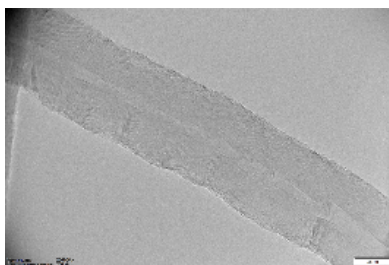
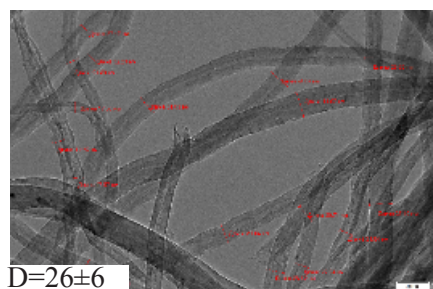
Увеличение 40000

Увеличение 300000

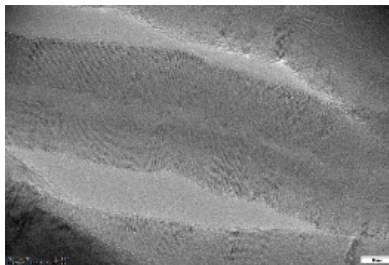
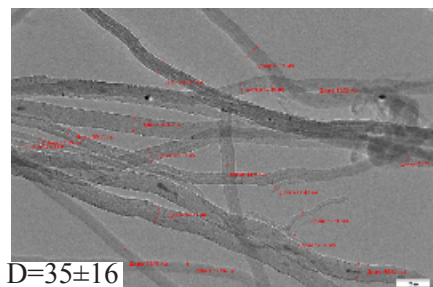
Поток
 NH_3



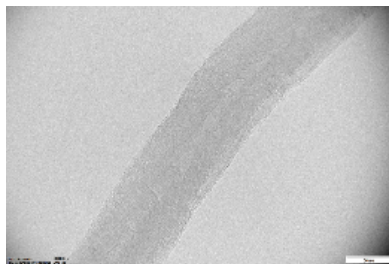
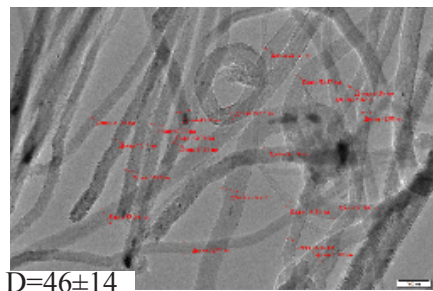
20



40



60



80

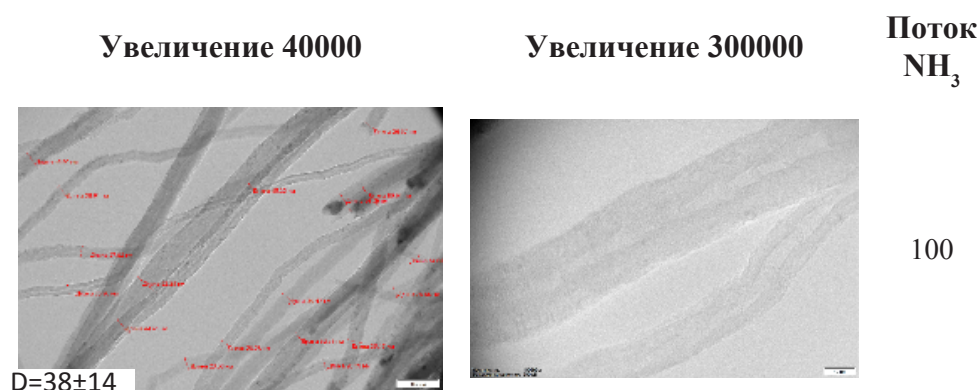


Рис. 4.6. Изображения углеродных нанотрубок, легированных азотом в процессе синтеза при температуре 700 °С.

При температуре 700 °С и нулевом потоке аммиака рост нанотрубок происходит, стенки нанотрубок достаточно выражены, однако каналы внутри нанотрубок практически отсутствуют, имеют место включения металлических наночастиц катализатора. С увеличением потока аммиака морфология нанотрубок существенно не меняется. Не изменяется масса и диаметр нанотрубок. При 800 °С наблюдаются процессы сращивания нанотрубок, когда две относительно тонкие нанотрубки растут совместно. При этом они покрыты достаточно толстым слоем аморфных отложений, причем толщина аморфных осадков на нанотрубках уменьшается с ростом потока аммиака. Благодаря этому уменьшается диаметр нанобразований. Происходит это за счет восстановления аморфного осадка на нанотрубках аммиаком.

На рис.4.4 были представлены изменения геометрических размеров нанотрубок с ростом температуры синтеза. С ростом температуры растет диаметр нанотрубок, а затем резко падает. Можно предположить, что в течение времени синтеза продолжается формирование кластеров катализаторов, причем, чем выше температура, тем сильнее наблюдаются процессы коалесценции и наночастицы катализаторов увеличивают свои размеры.

Вместе с этим процессом растут и диаметры нанотрубок. При температурах 900°С и выше определяющую роль играет распад карбида никеля. Это приводит к тому, что к месту роста нанотрубок поступает меньше углерода, в силу этого падает диаметр, высота и запас вещества. Графики изменения диаметра нанотрубок, средней высоты массива и количества вещества в нанотрубках, которое оценивалось как произведение квадрата диаметра на длину трубки, не совпадают. Это указывает на то, что рост нанотрубок определяется различными факторами, такими как количеством поступающего вещества, а также размером наночастицы катализатора.

Табл. 4.1. Результаты исследования морфологии образцов, легированных азотом

№	Температура синтеза, °C	Поток аммиака, см ³ /с	Диаметр нм	Высота массива, мкм	Объем вещества, отн. ед
1	2	3	4	5	6
1	550	100	31±5	4	38
2	600	100	42±14	5	84
3	650	100	42±12	5	86
4	700	100	48±10	8	115
5	750	100	54±11	18	524
6	800	100	65±21	11	464
7	850	100	74±24	9	438
8	900	100	68±24	2	115
9	950	100	32±14	1	10
10	700	0	26±14	16	67
11	700	20	35±12	16	256
12	700	40	26±6	16	110
13	700	60	35±16	15	180
14	700	80	46±14	14	300
15	700	100	48±10	11	160
15	800	0	61±12	18	600
17	800	20	52±14	16	430
18	800	40	54±16	14	400
19	800	60	49±9	11	270
20	800	80	44±9	11	210
21	800	100	65±21	11	

4.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия углеродных нанотрубок, легированных азотом

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии основан на анализе спектра электронов, испускаемых атомами под действием моноэнергетичного рентгеновского излучения. Спектры этого эффекта для азота на углеродных нанотрубках хорошо исследованы. Графитоподобное

состояние дает пик 400.2 – 402.4 эВ, в большинстве случаев 401.0 ± 0.5 эВ [339-353]. Пиридиноподобное состояние дает пики 397.3 – 399.5 эВ, в большинстве случаев 398.5 ± 0.5 эВ [339-354]. Пиролоподобное состояние дает пики 399.7 – 400.5 эВ, в большинстве случаев 400.1 ± 0.5 эВ [340-344, 351]. Хемосорбированный углерод дает пики 404.0 – 405.2 эВ, в большинстве случаев 404.5 ± 0.5 эВ [339, 345-348]. Имеются работы и по другим состояниям азота в графеновой решетке [355-358].

Анализ спектра энергии фотоэлектронов позволяет судить о преобладающем типе дефектов, образующих определенные химические связи. В металлах кинетическую энергию отсчитывают от уровня Ферми. В углеродных нанотрубках это сделать затруднительно, кроме того, нанотрубки могут заряжаться. Поэтому к интерпретации результатов в этом случае необходимо подходить с осторожностью.

Основными элементами, входящими в УНТ, являются углерод, азот и кислород. Были получены данные по составу нанотрубок при различных температурах синтеза (табл. 4.2).

Табл. 4.2. Состав синтезированных нанотрубок

Температура синтеза, °C	Содержание основных элементов, ат. %		
	Углерод	Азот	Кислород
550	93.8	2.9	3.4
600	93.6	3.2	3.3
650	93.6	3.2	3.2
700	94.4	2.7	2.9
750	94.6	2.5	2.9

Данные таблицы 4.2 показывают, что в образце содержится более 90% атомов углерода и около 3% азота - этого легирующего элемента, который может входить в решетку в различных комбинациях. По данным РФЭС с ростом температуры синтеза происходит увеличение относительной концентрации углерода (рис. 4.7), что связано с уменьшением содержания азота и кислорода в УНТ. Предположительно, кислородные группы в структуре УНТ образуются в результате окисления на воздухе атомов углерода, которые находятся вблизи вакансий. Следовательно, с ростом температуры увеличивается степень кристалличности УНТ, так как в них уменьшается количество атомов азота и вакансий углерода.

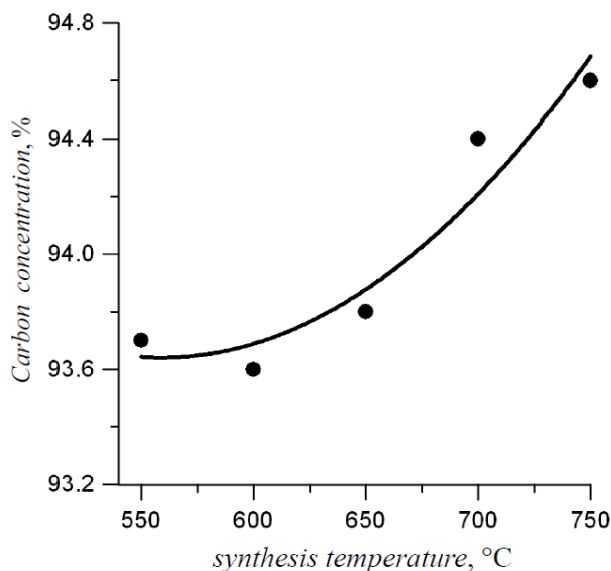
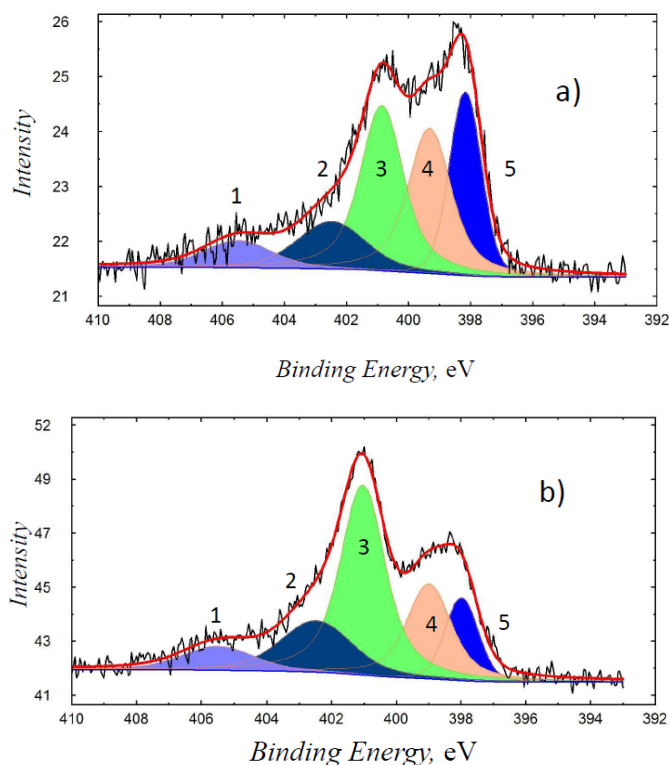


Рис. 4.7. Зависимость относительной концентрации углерода в УНТ от температуры синтеза.

Дополнительно проведена деконволюция РФЭС-спектров для региона N1s с целью определения типов размещения азота в УНТ и концентрацию данных видов дефектов. Форма РФЭС-пиков была задана как свертка функций Гаусса и Лоренца, фон был промоделирован по методу Shirley. Для всех образцов в серии было зафиксировано количество пиков и их полуширины. Положения максимумов пиков были заданы в узком диапазоне энергий связи (0.3 эВ). Положение пиков по шкале энергии калибровалось по самому интенсивному пику в регионе C1s: компонента для sp^2 -углерода с энергией связи равной 284.5 эВ. В соответствии с литературными данными было проведено соотнесение компонент региона N1s с типами размещения азота в графеновой решетке: пиридиноподобный азот (398.0 ± 0.2 эВ), пирролоподобный азот (399.1 ± 0.2 эВ), графитоподобный азот (401.0 ± 0.2 эВ), оксиды аминов ($-NO_x$) (402.5 ± 0.2 эВ), а также хемосорбированный молекулярный азот (405.5 ± 0.2 эВ). Стоит отметить, что интерпретации РФЭС-пиков в диапазоне 402-405 эВ для различных научных групп отличаются ввиду схожей энергии связи для оксидов аминов и хемосорбированного молекулярного азота. Компоненту при 402.5 эВ отнесли к оксидам аминов, потому что концентрация такого типа дефекта меняется при варьировании температуры синтеза, тогда как концентрация дефекта, отвечающего компоненте при 405.5 эВ, остается одинаковой вне зависимости от температуры синтеза. В соответствии с приведенными выше данными, компонента при 405.5 эВ была присвоена химически адсорбированному молекулярному азоту.



РФЭС - спектры для региона N 1s для УНТ, синтезированных при крайних значениях температурного диапазона (550 °C и 750 °C), приведены на рис. 4.8а и 4.8б соответственно.

Концентрация различных типов размещения азота в графеновой решетке изменяется при варьировании температуры синтеза. Данные изменения представлены на рис. 4.9.

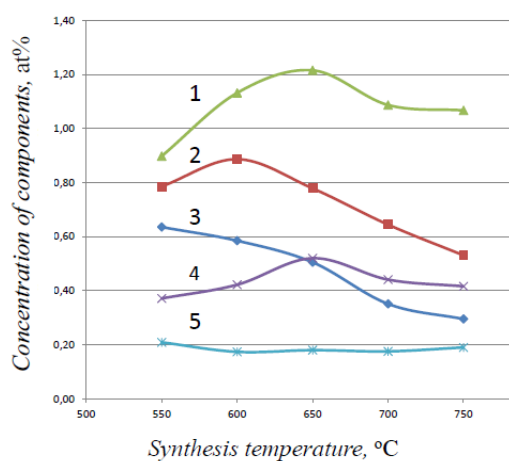


Рис. 4.9. Изменение концентрации азота, размещенного по разным типам в графеновой решетке, в зависимости от температуры синтеза. Тип размещения: 1 – графитоподобное; 2 – пиролоподобное; 3 – пиридиноподобное; 4 - оксиды аминов (-NO_x); 5 – хемосорбированный молекулярный азот.

Большое количество работ, в которых проводится РФС анализ УНТ, позволяет достаточно точно интерпретировать природу пиков, которые представлены на рис. 4.8. Пик (398.0 ± 0.5) эВ (пик 5, рис. 4.8) принадлежит пиридиноподобному размещению [343–349]. Пик (399.1 ± 0.4) эВ (пик 4, рис. 4.8) принадлежит пироллоподобному размещению [339–344]. Пик (401 ± 0.5) эВ (пик 3, рис. 4.8) принадлежит графитоподобному размещению [339–349]. Однако в работе [358] этот пик интерпретируется как принадлежащий группе C-N либо молекулярному азоту N_2 . Пик 402.5 эВ (пик 2, рис. 4.8) имеет различную интерпретацию. Например, в работе [358] считается, что этот пик принадлежит аминовой группе либо азоту в состоянии N(1s). Тем не менее, большинство авторов склоняется к мнению, что он связан с pyridinicoxide [341,343]. Пик (405.5) эВ (пик 1, рис. 4.8) также имеет неоднозначную интерпретацию. Например, считается, что этот пик может принадлежать хемосорбированному азоту [343], а в работах [339,347,348] считают, что он связан с молекулярным азотом. Следует заметить, что ряд исследователей считает, что молекулярному азоту принадлежит пик 404.4 эВ [345,347], а pyridinicoxide пик (402 - 405) эВ [341,343,358,344].

Эксперимент показывает, что графитоподобное размещение азота является наиболее вероятным в данных условиях синтеза. При этом наблюдается общая тенденция к снижению концентрации азота с увеличением температуры синтеза, что видно, в том числе, из табл. 4.2.

4.5. Комбинационное рассеяние света в образцах углеродных нанотрубок, синтезированных при различных температурах

В настоящее время метод комбинационного рассеяния (КР) широко применяется для анализа углеродных нанотрубок, полученных методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ, CVD), и выявления в них примесей и дефектов [352, 359, 360].

Комбинационное рассеяние (КР) света – рассеяние света молекулами, при котором частоты рассеянного света являются комбинациями (суммой либо разностью) частоты падающего света и частот колебаний или вращения молекул. Поэтому КР дает информацию об индивидуальных колебаниях молекулярных и атомных систем. Оно тесно связано с характеристическими колебаниями решетки и дополняет информацию о фоновых спектрах, полученную расчетным путем и описанную в предыдущих параграфах. Для получения КР требуется незначительная предварительная подготовка образца или не требуется подготовки совсем. Интенсивность спектра растворенного вещества прямо пропорциональна концентрации данного вещества.

Изучение спектров КР позволяет судить о диаметре нанотрубки, дефектах УНТ, о типе проводимости (металлическом или полупроводниковом), а также о хиральности нанотрубки [361–373].

Оптические методы широко используются для характеристики углеродных нанотрубок. Они имеют явное преимущество перед другими методами, так как опираются на фундаментальные физические явления. Важно, что оптические эксперименты могут проводиться на одной нанотрубке [374–376]. Это связано с необычайно высоким оптическим ответом нанотрубок, который является следствием одномерности их электронной структуры [377–380]. Основой для понимания результатов оптических экспериментов на углеродных нанотрубках является модель Катара [378], схема которой приведена на рис. 4.10.

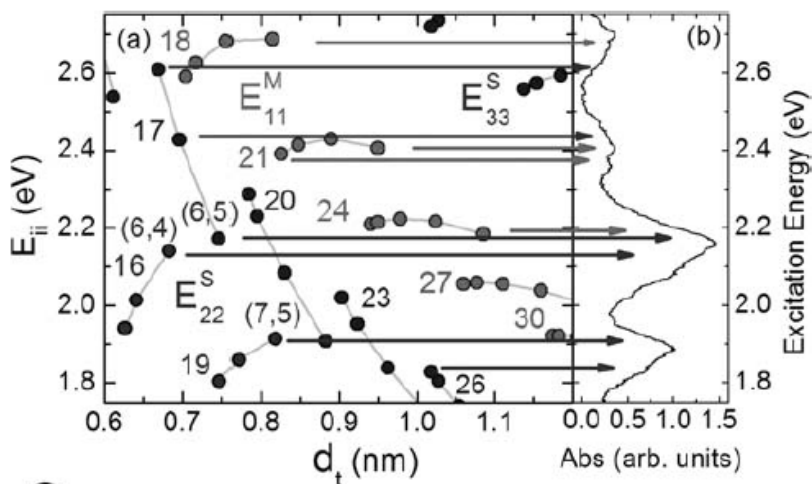


Рис. 4.10. Модель Катара для одностенных УНТ: сопоставленные этим переходам полосы оптического поглощения одностенных УНТ, диспергированных в водном растворе [378]

Каждая точка на этом рисунке является одним оптическим переходом для ОУНТ определенной хиральности (n,m). Результаты отображаются в зависимости от диаметра нанотрубки.

Нанотрубки поглощают свет, а также проявляют иные оптические ответы, когда энергии соответствующих оптических переходов E_{ii} совпадают с энергией фотонов падающего света. Огромное количество экспериментальных и теоретических исследований было сделано для того, чтобы установить резонансные точки модели Катара [380], т. е. определить энергии переходов для трубок определенной хиральности. Теоретический анализ в приближении сильной связи сделан в работах [381–383]; поправки, связанные с решением задачи многих тел, выполнены в работе [384].

Спектр КР света углеродных нанотрубок (рис. 4.11) очень богат и может быть использован для характеристики образцов. Рис. 4.11 а дает общее представление о спектре комбинационного рассеяния пучков ОУНТ.

Доминируют моды, которые описаны выше: режим радиального дыхания (РРД, RBM) – на низких частотах и тангенциальной моды (группа G) – на высоких. Имеются и другие слабые моды, в частности, мода D, вызванная разупорядочением структуры.

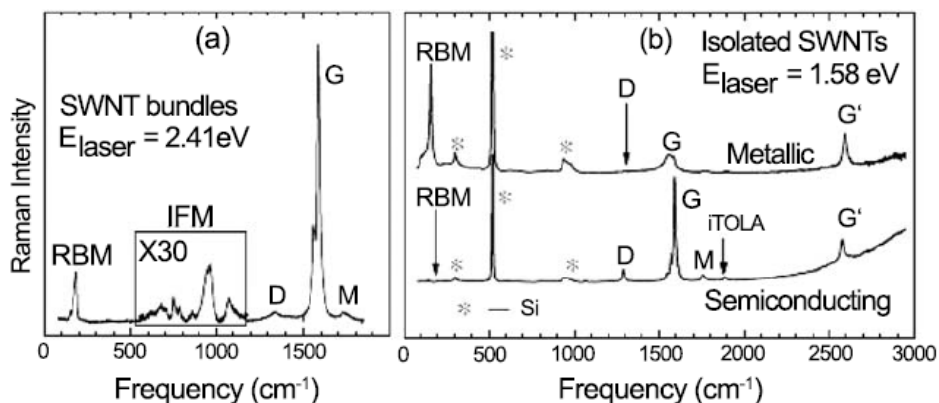


Рис. 4.11. Спектры комбинационного рассеяния УНТ: а) КР света пучков УНТ; б) КР света металлических (вверху) и полупроводниковых (внизу) ОУНТ (в целях калибровки использовались линии подложки Si).

«Дыхательная» мода (РРД) является уникальным проявлением особенности углеродных нанотрубок и не наблюдается в других углеродных материалах. Она имеет очень важное свойство, заключающееся в том, что частота РРД-моды обратно пропорциональна диаметру трубки. Для типичных образцов диаметром 0.5–5.0 нм эта частота изменяется в пределах от 500 до 50 см^{-1} . Современные монохроматоры позволяют получить разрешение до 0.1 см^{-1} в этом диапазоне частот, а, следовательно, определить диаметр трубки с точностью до 0.1 нм. Остается проблемой определение точного соотношения между частотой данной моды и диаметром [384]. Хотя частота данной моды слабо зависит от легирования или лазерного нагрева, однако в научной литературе существует достаточно большой разброс измеренных значений диаметра и частоты РРД [361–379]. Вероятно, это связано с различными условиями проведения каждого конкретного измерения. Полуширина этой моды при комнатной температуре равна 3 см^{-1} для изолированных ОУНТ на Si/SiO₂-подложке. Было обнаружено, что для нанотрубок большого диаметра (свыше 5 нм) эта линия становится достаточно широкой и плохо выделяется экспериментально. Данный факт ограничивает использование линии РРД для изучения геометрии нанотрубок большого диаметра, в том числе, многослойных.

Комбинационное рассеяние света измерялось с использованием лазера с длинами волн 532 и 633 нм. На рис. 4.12 приведены обзорные спектры комбинационного рассеяния света образцов, синтезированных при температурах от 550 до 750 °С.

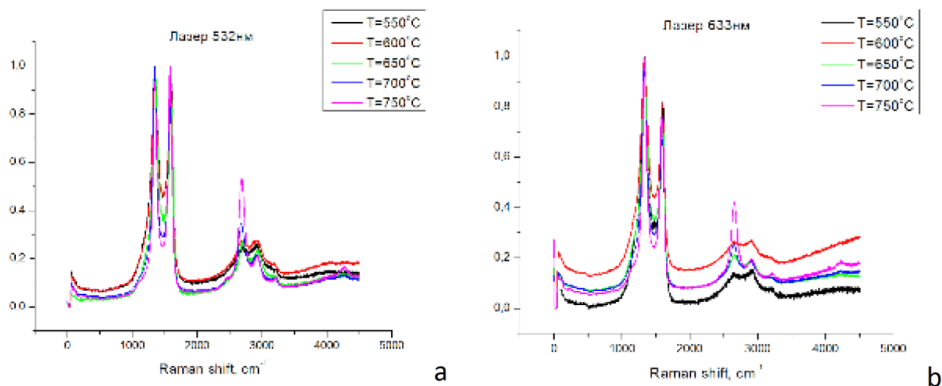


Рис. 4.12. Нормированные спектры КР углеродных нанотрубок, легированных азотом при использовании лазеров с различными длинами волн 532 нм (а) и 633 нм (б). Температура отжига образцов $T=550\text{--}750^\circ\text{C}$.

Как видно из приведенных на рисунке 4.12 спектров КР, в них обнаруживаются характерные G и D полосы, относительная интенсивность I_D/I_G которых изменяется с температурой синтеза. Кроме того, в наблюдаемых спектрах присутствуют полосы 2D, соответствующие обертонам перехода в области удвоенных частот G и D полос.

Комбинационное рассеяние света в углеродных материалах исследовано достаточно подробно [386–391]. Эти исследования позволили выявить пять полос КР, которые соответствуют различным степеням порядка и беспорядка углеродных материалов. Полоса G (1580 см^{-1}) соответствует идеальной графеновой решетке; полоса D1 (1350 см^{-1}) связана с обрывами графеновой сетки на ее границах [387,388]; полоса D2 (1620 см^{-1}) связана с разупорядочением решетки графена [387]; D3 (1500 см^{-1}) считается, что эта полоса связана с аморфизацией углеродного материала [389–391], однако ниже покажем, что она может иметь иную природу; полоса D4 (1180 см^{-1}) связана с ионами примесей в графеновой решетке [389, 391].

Интенсивность полосы D1 соответствует графеновым слоям, которые имеют обрывы на границах. Данный параметр может показывать отношение количества поверхностных слоев к внутренним слоям или отношение поверхности к объему. Отношение интенсивности линий D1/G в зависимости от температуры отжига изображено на рис. 4.13.

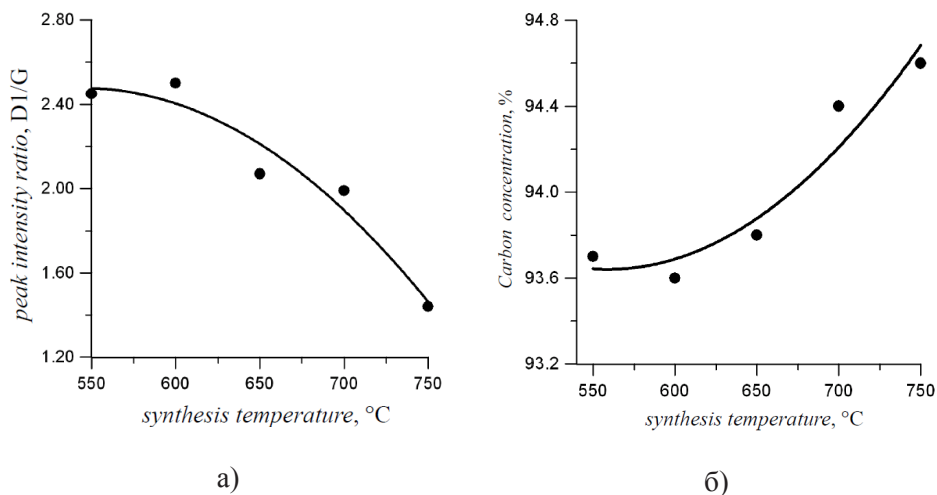


Рис. 4.13. Отношение интенсивности линий D1/G (а) и изменение концентрации углерода в нанотрубке (б) в зависимости от температуры синтеза.

С ростом температуры интенсивность полосы D1 по отношению к полосе G падает (рис. 4.13а), в это же время возрастает содержание углерода в нанотрубках, определенное с помощью метода РФЭС (рис. 4.13б). Эти результаты подтверждают факт повышения степени кристаллизации нанотрубок по мере увеличения концентрации азота в них, который отмечался в работах [392,393] и согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Природа аморфизации и появление полосы D3 при рассеянии света в диапазоне $1450\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ может иметь различную природу. В частности, она может быть связана со случайным изменением положения слоев относительно друг друга, например, некоторой непараллельностью слоев многослойной нанотрубки при ее изгибе или изменением межслоевого расстояния между соседними слоями нанотрубки [1]. Именно эти эффекты сопровождают внедрение азота в графеновую решетку.

Известно, что значения относительных интенсивностей ID/IG и I2D/IG характеризуют дефектность анализируемых нанотрубок: при возрастании степени дефектности графеновой сетки величина ID/IG возрастает [1] и наоборот, это отношение становится меньше по мере упорядочения кристаллической решетки.

Рис. 4.13 показывает изменение этих интенсивностей с ростом температуры синтеза. В нашем случае имеет место падение отношения интенсивностей пиков ID/IG, следовательно, увеличение температуры процесса синтеза привело к упорядочению кристаллической решетки.

Относительное уменьшение интенсивности может быть связано с тем, что небольшие количества азота в решётке благотворно сказываются на ее кристалличности.

Присутствие интенсивного комбинационного спутника в области обертонового перехода связано с эффективной передачей энергии оптических

фононов с малым квазиимпульсом, возбуждаемых при КР вблизи центра зоны Бриллюэна, в критические точки дисперсионных кривых фононов на границах этой зоны, соответствующие аномалиям плотности фононных состояний Ван-Хова. С учетом резонаторного эффекта в нанотрубках формируются волны связанных фононных состояний (бифононов) с противоположно направленными волновыми векторами (квазиимпульсами фононов), суммарный волновой вектор которых близок к центру зоны Бриллюэна и, соответственно, обнаруживается в спектрах КР и имеет вид интенсивных обертоновых пиков. При разупорядочении кристаллической решетки из-за легирования азотом связанные состояния разрушаются, и спектр КР второго порядка приобретает вид широких, малоинтенсивных полос.

Для выяснения роли азота КР-спектр в области $1000 - 2000 \text{ см}^{-1}$ был проанализирован и разделен на компоненты по методике, предложенной в работе [386] (рис. 4.14).

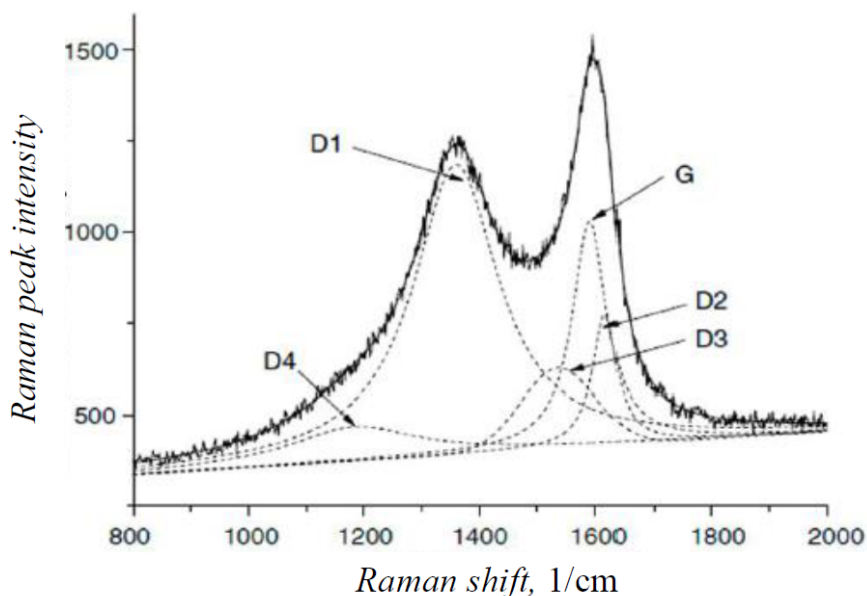


Рис. 4.14. Спектральный анализ линий комбинационного рассеяния в области $1000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$:
1 - исходная экспериментальная кривая, 2 - кривые восстановленные после разложения.

Разложение, которое выполнено на рис. 4.14, опирается на предшествующие работы по Рамановскому рассеянию в углеродных наноструктурах. В последнее время достаточно подробно были проведены исследования углеродных структур методом комбинационного рассеяния света [386–391]. Таким образом, удалось выявить пять полос КР, которые соответствуют различным степеням порядка и беспорядка углеродных материалов. Полоса G (1580 см^{-1}) соответствует идеальной графеновой решетке [387, 388]; полоса D1 (1350 см^{-1}) связана с обрывами графеновой сетки на ее границах [387, 388]; полоса D2 (1620 см^{-1}) связана с разупорядочением решетки графена [387]; D3

(1500 см^{-1}) предположительно связана с аморфизацией углеродного материала [389–391], однако ниже будет показано, что она может иметь иную природу; полоса D4 (1180 см^{-1}) связана с ионами примесей в графеновой решетке [389–391].

Природа аморфизации и появление полосы D3 при рассеянии света в диапазоне 1450 – 1550 см^{-1} может иметь различную природу. В частности, она может быть связана со случайным изменением положения слоев относительно друг друга, например, при изгибе многослойной нанотрубки или изменением межслоевого расстояния между соседними слоями нанотрубки [386]. Именно эти эффекты сопровождают внедрение азота в графеновую решетку. Выше было сказано, что введение азота сжимает растущую углеродную нанотрубку. При этом возникают искажения из-за изменения расстояния между слоями.

Этот процесс имеет случайный характер, т.к. азот внедряется в решетку статистически случайным образом, что может привести к появлению полосы D3. Это согласуется с результатами измерения спектров комбинационного рассеяния света для данных образцов. На рис. 4.15 показана корреляция линии D3 с концентрацией азота, которая приведена в табл. 4.2.

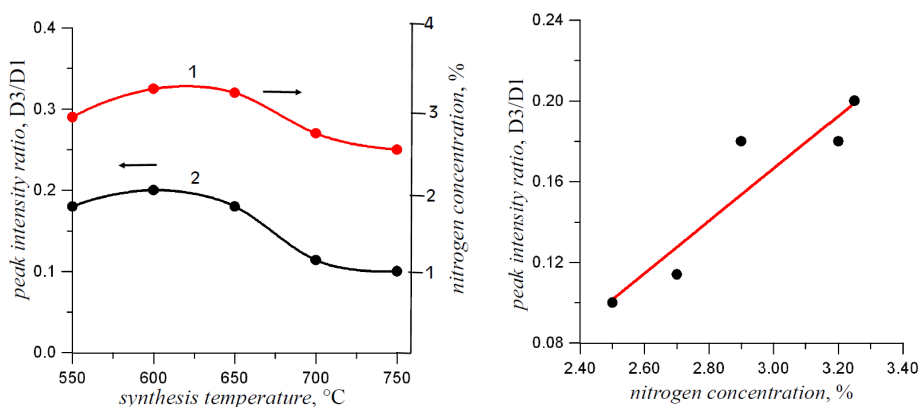


Рис. 4.15. Зависимость интенсивности отношения пиков D3/D1 от температуры синтеза и концентрации азота: 1- концентрация азота; 2-отношение интенсивности пиков D3/D1.

Выше было сказано, что введение азота сжимает растущую углеродную нанотрубку. При этом возникают искажения, типа изменения расстояния между слоями. Это процесс имеет случайный характер, т.к. азот внедряется в решетку статистически случайным образом. Тем самым азот может привести к появлению полосы D3. Это согласуется с результатами измерения спектров комбинационного рассеяния света в наших образцах. На рис. 4.16 показана корреляция линии D3 с концентрацией азота, которая приведена в табл. 4.2.

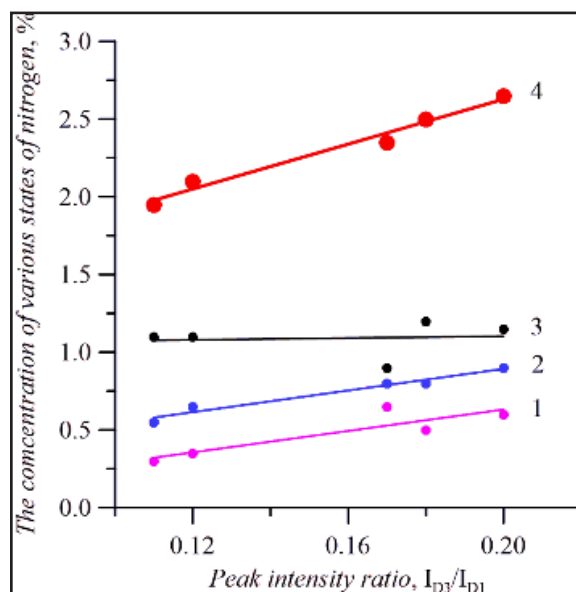


Рис. 4.16. Корреляция концентрации азота в различных состояниях с отношением интенсивностей пиков I_{D3}/I_{D1} : 1 - пиридиноподобный-N, 2 - пиролоподобный-N, 3 - графитоподобный-N, 4 - сумма 1,2,3.

Корреляция концентрации азота в различных состояниях с отношением интенсивностей пиков I_{D3}/I_{D1} показана на рис. 4.16. Наилучшее согласие наблюдается для суммарного количества азота. Интерпретируем пик D3 не как проявление какого-то состояния азота, а как возникновение упругих деформаций графеновой решетки, которые связаны с введением азота в углеродную нанотрубку. Предполагаем, что каждый дефект, который связан с азотом, вносит что-то свое. Поэтому сопоставление необходимо проводить с общим количеством азота. При этом большее влияние оказывает азот в пиридиноподобном и пиролоподобном состоянии. Графитовое размещение азота меньше всего оказывает влияние на деформацию решетки. Это связано с тем, что в этом случае вакансии углерода не появляются рядом с дефектом. Решетка деформируется больше, когда в ней существует вакансия вместо атома в узле. Это имеет место при пиролоподобном и пиридиноподобном размещении, и эти состояния дают больший вклад в деформацию решетки. Графитовое размещение энергетически выгодно по двум причинам: во-первых, в этом случае решетка меньше деформируется при таком размещении азота, а, во-вторых, образуются три связи с графеновой решеткой и поэтому для их разрыва надо приложить энергию больше.

При легировании углеродных нанотрубок азотом в процессе плазмохимического осаждения из газовой фазы (ПХОГФ, PECVD) азот внедряется в цилиндрические решетки графеновых слоев, которые составляют стенки нанотрубок. При этом возникают дефекты различной структуры. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в нашем случае

преобладают графито- и пиролоподобные дефекты. Эти дефекты замещают азот в решетке, образуя связи C-N-. В графитоподобных образцах таких связей 3, а в пиролоподобных – 2. Эти связи короче, чем связи между атомами углерода, это приводит к тому, что в нанотрубках возникают дополнительные напряжения, которые изменяют колебания решетки, соответственно, появляются дополнительные моды, интенсивность которых отражает это явление. Действительно, отношение интенсивностей мод D3 и D1 прямо пропорционально концентрации азота в нанотрубках (рис. 4.16). Качество синтезированных нанотрубок зависит от температуры роста. С повышением температуры синтеза кристалличность нанотрубок улучшается, на что указывает относительное уменьшение моды D1, которая характеризует оборванные связи в нанотрубках, что коррелирует с ростом концентрации азота, образующие нанотрубки.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, как можно увеличивать кристалличность нанотрубок путем легирования азотом. Кроме того, выработан новый критерий, который качественно показывает концентрацию азота в нанотрубках.

4.6. Термостимулированные измерения тепловых эффектов в нанотрубках, легированных азотом

Термография - метод исследования объекта, основанный на проведении измерений каких-либо физических величин, характеризующих объект, при его нагревании или охлаждении. Известно, что зависимость выбранной физической величины от температуры (термограмма) определяется химическим составом и структурой объекта. Основными методами термографии являются дифференциально-термический анализ (ДТА), который направлен на исследование фазовых превращений и химических реакций, протекающих в образце при нагреве или охлаждении, и термогравиметрический анализ (ТГА), при котором анализируется изменение массы вещества при нагреве или охлаждении.

Исследование образцов проводилось с помощью прибора NetzschSTA 449 F1, который позволяет измерять: потерю массы (термогравиметрический анализ, ТГА), ионный ток десорбированных веществ (масс-спектрометрический анализ, дополнительно с анализатором NetzschQMS 403 Aelos) и тепловые эффекты (дифференциальная сканирующая калометрия или ДСК-анализ). Результаты измерений приведены на рис. 4.17-4.18. Во всех случаях термостимулированный нагрев с постоянной скоростью $\gamma=5$ К/мин повторялся дважды на одном и том же образце, что позволяло выявить необратимо десорбированные продукты. В качестве невосстановительных газов использовался аргон со скоростью продува 70 мл/мин.

На рис. 4.17 показаны результаты термогравиметрического анализа, а именно: температурная зависимость потери массы (ТГА) и производной по температуре (ДТГА) для образца, легированного азотом в процессе плазменного синтеза при температуре 700 °С. На кривых ТГА и ДТГА можно выделить 2 области температур: 400 – 600 К и 750 – 1400 К. Вещества, которые имели небольшие энергии

адсорбции, удалялись в первом температурном интервале. Их взаимодействие с УНТ может быть обусловлено связями Ван-дер-Ваальса. Вещества с большой энергией связи с нанотрубкой удалялись во втором температурном интервале, и они имели более устойчивые связи. Потеря массы составляла 9.6% в этом случае. Именно этот интервал температур был исследован более подробно.

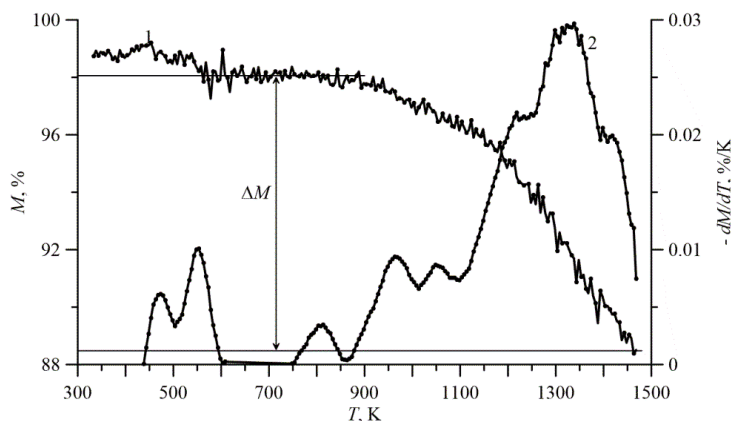


Рис. 4.17. ТГА (1) и ДТГА (2) зависимости образцов УНТ, легированных азотом в процессе PECVD-синтеза при температуре 700 °С.

Масс-спектрометрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия проводились для того, чтобы выявить эффекты, которые связаны с десорбцией азота. Измерения были выполнены по следующему алгоритму: проводился первый нагрев с постоянной скоростью до температуры 1300 К, затем образец охлаждался и нагрев повторялся до температуры 1500 К. Результаты измерения масс-спектрометрии характеризуются величиной ионного тока молекул с молекулярной массой 28, которая соответствует молекулярной массе азота, и приведены на рис. 4.18.

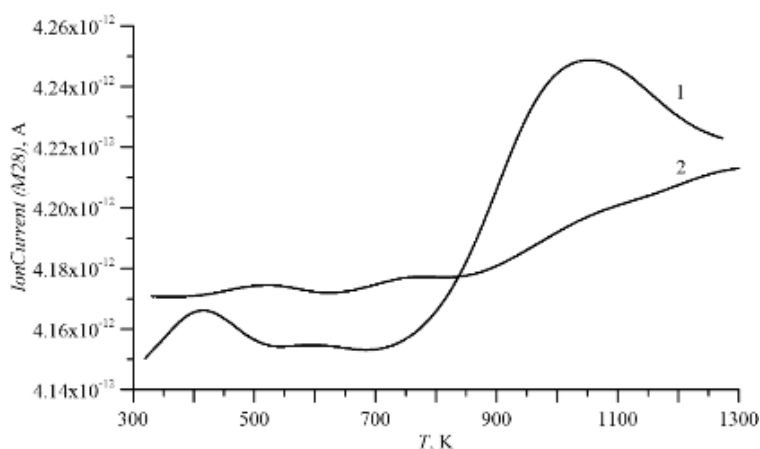


Рис. 4.18. Ионный ток молекулярного азота ($M=28$) при первом (1) и втором (2) нагреве.

Результаты измерений показывают, что десорбция молекул азота наблюдается в интервале температур 800–1200 К.

Измерения ДСК показаны на рис. 4.19. ДСК-кривые имеют вид убывающих функций с выраженными особенностями. Производные этих функций по температуре также представлены на рис. 4.19.

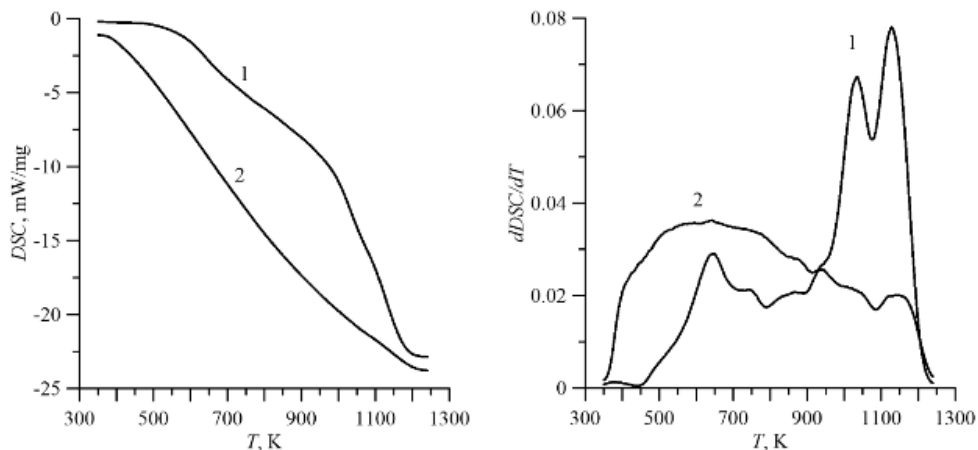


Рис. 4.19. Зависимость ДСК и производной ДСК образца от температуры:
1 - первый нагрев, 2 - второй нагрев.

Два эндотермических пика с максимумами вблизи 1040 К и 1160 К возникают при первом нагреве, а при втором нагреве они отсутствуют. Появление таких пиков означает десорбцию молекул в данном интервале температур. Этот результат может быть сопоставлен с данными масс-спектрометрического анализа, что позволяет сделать вывод об испарении азота с нанотрубок в этом интервале температур.

ДТГА кривые нанотрубок, легированных азотом, были подробно исследованы в интервале температур 750–1400 К. Здесь необходимо правильно объяснить наблюдаемые изменения массы. Точность анализа повышает обработка кривых с помощью математических моделей. В том числе, известен метод обработки результатов ДТГА by Kissinger's Corrected Kinetic Equation [394,395]. Данный метод заключается в том, что нагрев образца осуществляется несколько раз подряд, при этом каждый раз скорость нагрева возрастает. Об энергии связи молекулы с адсорбентом судят по сдвигу ДТГА-пика по температуре. Такой метод не может быть использован, если вещества мало, а продукт десорбции удаляется из объекта измерения. В этом случае повторный нагрев не может обнаружить десорбированное вещество.

Нами применялась новая методика математической обработки кривых ДТГА и создана модель обработки данных. Были использованы следующие приближения: частицы адсорбента не взаимодействуют между собой, десорбция идет с заданных адсорбционных центров, число этих центров постоянно и не меняется со временем. Количество адсорбционных центров зависит от метода приготовления образца. Каждый центр адсорбции может связать один атом, либо одну молекулу.

Десорбция частиц состоит в том, что десорбированная молекула покидает поверхность углеродной нанотрубки. Процесс десорбции необратим, т.е. после распада дефекта его повторное образование не происходит. Здесь имеет место эффект потери массы, который рассматривается далее. Таким образом, десорбция азота будет описываться выражением:

$$\frac{dN_N}{dt} = \sum_{\beta, i=1}^m \frac{dN_{Ni}^{\beta}}{dt} = - \sum_{i=1}^m \nu_{Ni}^{\beta} N_{Ni}^{\beta} \exp\left(-\frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT}\right), \quad (4.6.1)$$

где N_{Ni}^{β} - количество атомов азота на местах i -го типа; N_i^{β} - количество мест i -го типа; коэффициент β может принимать значения «с» и «σ» (эти символы обозначают узлы графеновой решетки и химические связи, с которых выходит азот); N_N^g - количество молекул адсорбента в газе, которое определяет парциальное давление; c_{Ni}^{β} - вероятность связывания адсорбента с центром адсорбции i -го типа, для случая единичной концентрации адсорбента в газе; e_{Ni}^{β} - вероятность покидания адсорбентом центра адсорбции.

Кинетические коэффициенты для адсорбции и десорбции частиц имеют вид:

$$e_{Ni}^{\beta} = c_{Ni}^{\beta} N_N^{ga} \exp\left(-g_{Ni}^{\beta} / kT\right), \quad (4.6.2)$$

где $\nu_{Ni}^{\beta} = c_{Ni}^{\beta} N_N^{ga}$; g_{Ni}^{β} - парциальная свободная энергия десорбции.

Чтобы определить скорости десорбции, криостат с образцом необходимо охладить до температуры жидкого гелия. Далее образцы нагреваются с постоянной скоростью γ (К/мин). В процессе нагрева задается количество десорбирующегося вещества. В результате проведения эксперимента наблюдается термостимулированный выход вещества из углеродной нанотрубки.

Для нагрева с постоянной скоростью решение имеет вид:

$$N_{Ni}^{\beta} = N_{N0i}^{\beta} \exp\left[-\frac{\nu_{Ni}^{\beta} T}{\gamma} E_2\left(\frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT}\right)\right], \quad (4.6.3)$$

где N_{N0i}^{β} - исходное количество дефектов данного типа; $E_2(x)$ - интегральная показательная функция Эйри второго порядка. Чтобы получить более простое выражение, функцию Эйри можно разложить в ряд:

$$\frac{dN_N^{\beta}}{dT} = \sum_{i=1}^m \frac{g_{Ni}^{\beta}}{kT_{\max i}^2} N_{N0i}^{\beta} Z \exp\left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^{\beta}}\right) Z\right), \quad (4.6.4)$$

где $Z = \exp\left(\frac{g_{Ni}^{\beta}}{k} \left(\frac{1}{T_{\max i}} - \frac{1}{T}\right)\right)$; количество слагаемых m выбирается из каких-либо соображений. Для численной реализации выражение (4.6.4) удобно записать в виде

$$\frac{dN_N^\beta}{dT} = \sum_{i=1}^m A_{\max i} \cdot \frac{g_{Ni}^\beta}{kT_{\max i}^2} \cdot Z \exp\left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^\beta}\right) Z\right), \quad (4.6.5)$$

где $A_{\max i}$ - максимальное значение для i -й компоненты. Температура T в данном уравнении является переменной. $T_{\max i}$, $A_{\max i}$ и g_i - параметры, значения

которых определяются с помощью нелинейного регрессионного анализа. При

разделении на составляющие зависимости $\frac{dN_N^\beta(T)}{dT}$ максимальное значение

$A_{\max i} = N_{N0i}^\beta$; если разделяется зависимость $\frac{dM_N^\beta(T)}{dT}$, то $A_{\max i}$ - просто некоторое максимальное значение i -й компоненты.

Эксперимент проводился со скоростью нагрева образца: $\gamma=5.0$ К/мин. Данная скорость позволяет рассчитать вероятность десорбции при температуре максимума пика с номером i ($T_{\max i}$). Она имеет вид:

$$v_{Ni}^\beta = c_{Ni}^\beta N^\alpha = \frac{\gamma g_{Ni}^\beta}{kT_{mi}^2} \exp\left(\frac{g_{Ni}^\beta}{kT_{mi}^2}\right). \quad (4.6.6)$$

Однако в эксперименте измеряется не количество частиц $N_N^\beta(T)$, а масса образца. Следовательно, масса испарившегося вещества будет равна $M_N^\beta = M_0 - M$, где M_0 - начальная масса образца перед нагревом. Поскольку масса пропорциональна количеству частиц, то для массы $M_N^\beta(T)$ и ее производной $dM_N^\beta(T)/dT$ будут иметь место выражения, аналогичные (4.6.3) и (4.6.5). Например, для производной массы по температуре получается:

$$\frac{dM_N^\beta}{dT} = \sum_{i=1}^m A_{\max i} \cdot \frac{g_{Ni}^\beta}{kT_{\max i}^2} \cdot Z \exp\left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^\beta}\right) Z\right). \quad (4.6.7)$$

Пусть параметры каждого максимума равны: $T_{\max i}$, $A_{\max i}$, g_i ($i=1, \dots, m$). Тогда разложив кривую $\frac{dM_N^\beta(T)}{dT}$ на составляющие можно определить массу каждой компоненты:

$$M_{Ni}^\beta = \int_{T_1}^{T_2} A_{\max i} \cdot \frac{g_{Ni}^\beta}{kT_{\max i}^2} \cdot Z \exp\left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^\beta}\right) Z\right) dT, \quad i=1, \dots, m, \quad (4.6.8)$$

$$M_N^\beta = \sum_{i=1}^m M_{Ni}^\beta$$

где T_1 и T_2 - точки температурного интервала при проведении эксперимента. Также на составляющие можно раскладывать экспериментальную зависимость

$$-\frac{dM(T)}{dT}, \text{ т.к. } M_N^\beta = M_0 - M, \text{ и, следовательно, } \frac{dM_N^\beta(T)}{dT} = -\frac{dM(T)}{dT}.$$

Результаты разделения на составляющие кривых ДТГА приведены на рис. 4.20 и в табл. 4.3. Пики, расположенные в высокотемпературной области ($T > 1200$ К), имеют большие энергии активации (более 3.5 эВ) и меньшие вероятности отрыва атома (меньше 10) и это может быть связано с началом отрыва атомов углерода и разрушением нанотрубок.

Табл. 4.3. Характеристики ДТГА спектров в области температур 750-1400 К.

$T_m, \text{ К}$	Состояние	$g_{Ni}^\beta, \text{ эВ}$	$\nu_{Ni}^\beta, \text{ с}^{-1}$	%
960±30	пиридиноподобное	2.4±0.3	~10 ¹⁰	0.8±0.2
1040±30	пиролоподобное	2.3±0.3	~10 ¹⁰	1.2±0.2
1180±30	графитоподобное	2.8±0.3	~10 ¹⁰	1.3±0.2

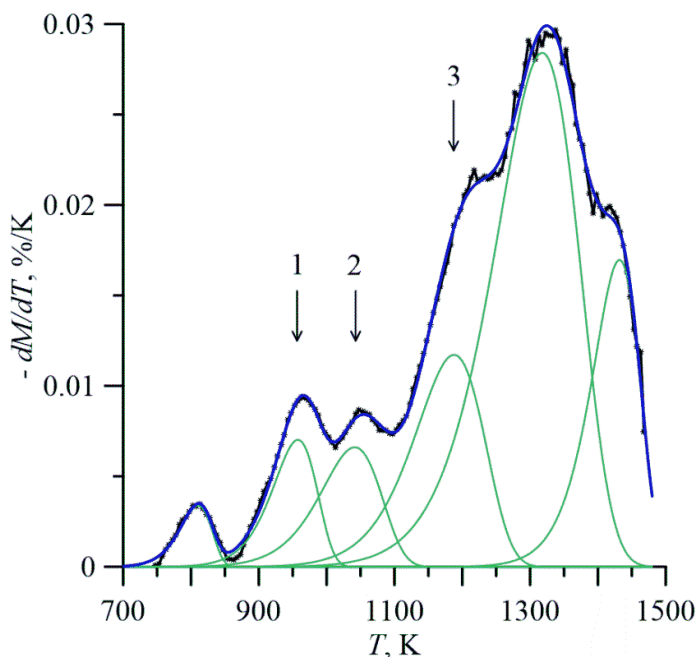


Рис. 4.20. Разделение экспериментальной DTGA на составляющие в области десорбции азота (максимумы 1, 2, 3).

Сопоставим результаты оценки концентраций азота в различных состояниях, которые приведены в табл. 4.2 и 4.3. Суммарная концентрация азота при 750 градусах цельсия составляет 2.7%, а сумма концентраций 3-х пиков, которые точно связаны с азотом, равна $3.3 \pm 0.6\%$. Они согласуются в пределах ошибки эксперимента. Отношение концентраций азота в пиролоподобном и пиридиноподобном состояниях к концентрации азота в графитоподобном состоянии вычисляется по данным рис. 4.8 и таб. 4.4.

Табл. 4.4. Отношения концентраций азота, полученных по данным РФЭС и ДТГА.

Отношение концентраций азота: графит.: пирол.: пиридин.	
Рисунок 4.8 (РФЭС)	1 : 0.6 : 0.4
Таблица 4.3(ДТГА)	1 : 0.9 : 0.6

Эти последовательности согласуются в пределах погрешности эксперимента. Это позволило сделать утверждение о принадлежности пиков ТГА тому или иному состоянию азота, что выполнено в табл. 4.4.

4.7. Термодинамика легирования углеродных нанотрубок азотом

В работе была развита термодинамика легирования углеродных нанотрубок азотом [397]. Термодинамический подход позволяет выполнить анализ равновесных состояний системы, находящейся при фиксированных макроскопических параметрах, определяющих условия осуществления технологических процессов. Легирование азотом имеет ряд особенностей. Во-первых, оно происходит как в процессе роста кристалла, так и путем обработки готовых нанотрубок. Во-вторых, азот создает большое количество конформаций дефектов со своим участием, причем некоторые из них нейтральные, но есть доноры и акцепторы. Несмотря на наличие таких особенностей, задача о легировании углеродных нанотрубок азотом может быть рассмотрена методом минимизации свободной энергии Гиббса [257-259, 397, 398].

Рассмотрим систему, которая состоит из углеродных нанотрубок, легированных азотом, и паров реагентов в реакторе. Температура и давление в рассматриваемой системе задаются технологическим режимом синтеза углеродных нанотрубок. Сама система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Независимо от того, в каком агрегатном состоянии находятся молекулы, можно выделить число мест и число частиц. В конденсированной твердой фазе, которую представляют растущие нанотрубки, все места заполнены частицами, поэтому эти два числа равны [28]. Обычно рост углеродных нанотрубок происходит достаточно медленно по сравнению с другими процессами, например, пиролизом. В процессе медленного роста система проходит через последовательность состояний, близких к равновесным, что позволяет использовать методы равновесной термодинамики для анализа процесса легирования.

В результате процесса пиролиза в газовой фазе образуется углерод и азот, концентрации которых можно считать равновесными. Принимая приближение идеального газа для атомов углерода и азота, находящихся в газовой фазе, получим выражения для их концентраций:

$$N_g^C = p_s^C / kT, \quad N_C^g = p^C / kT, \quad (4.7.1)$$

$$N_g^a = p_s^a / kT, \quad N_a^g = p^a / kT, \quad (4.7.2)$$

где p_c и p_a — парциальные давления паров углерода и азота, p_s^C и p_s^a — парциальные давления насыщенных паров углерода и азота, соответственно.

В соответствии с принятой ячеистой моделью газа, каждая молекула газа занимает определенный объем, который может быть оценен с помощью давления насыщенных паров. При насыщении расстояние между молекулами газа становится достаточно малым, чтобы силы межатомного притяжения привели к процессу конденсации. Это позволяет оценить объем, приходящийся на одну молекулу, как отношение объема насыщенного пара на количество содержащихся в нем молекул. Теперь объем газа можно представить в виде совокупности ячеек, каждая из которых имеет объем, равным объему одной молекулы в насыщенном газе. Полное число ячеек в объеме системы будем называть числом мест.

Задача о поиске равновесного состояния системы должна решаться с учетом дополнительных условий, возникновение которых связано с реализацией в рассматриваемой системе ряда законов сохранения. Поведение азота при легировании достаточно сложное, он занимает различные положения в графеновой решетке углеродной нанотрубки, образует комплексы разнообразного типа. Для того чтобы правильно записать уравнения законов сохранения построим таблицу, характеризующую местоположение атомов и дефектов, присутствующих в системе (табл. 4.5).

Табл. 4.5. Атомы и дефекты в газовой фазе и графеновой решетке

Места Частицы	Газовая фаза		Графеновая решетка		Всего частиц
	Углерод	Азот	В узлах	На связях	
Точечные дефекты					
Углерод	N_C^g		N_C^C	N_{CSW}^σ	N_C
Азот		N_a^g	$N_a^C + N_D^C + N_{pD}^C$	N_a^σ	N_a
Вакансии	N_V^{gC}	N_V^{ga}	$N_V^C + N_D^C$	N_V^σ	N_V
Всего мест	N_g^C	N_g^a	N^C	N^σ	N

При малых концентрациях реагентов взаимодействием между молекулами можно пренебречь, поэтому разбиение объема газовой фазы на ячейки для всех присутствующих в системе газов (углерода и азота) можно проводить незави-

симо друг от друга. Независимость поведения компонентов смеси идеальных газов известна также как закон Дальтона. Количество ячеек для молекул рассматриваемых идеальных газов может быть рассчитано с помощью (4.7.1) и (4.7.2). Обозначим количество свободных ячеек для азота N_V^{ga} и углерода N_V^{gC} , находящихся в газовой фазе.

Введем обозначение для количества атомов, молекул или дефектов, различные значения которых определяют возможные состояния системы и являются переменными, по которым выполняется минимизация свободной энергии Гиббса. N_C^C — количество атомов углерода, которые находятся в узлах графеновой решетки. N_a^C — количество легирующих атомов азота, являющихся донорами, которые имеют графитоподобное положение (в углу решетки). N_V^C — количество вакансий, под которыми мы будем понимать нейтральные дефекты, соответствующие узлам графеновой решетки, в которых отсутствует атом углерода. N_D^C — количество дивакансий, которые соответствуют комплексу из двух вакансий, находящихся в соседних узлах решетки. Если определять положение этого дефекта по одной из вакансий, то вторая вакансия может быть размещена вокруг первой тремя эквивалентными способами. Наличие такого трехкратного вырождения необходимо учитывать при вычислении конфигурационной энтропии системы. N_p^C — количество атомов азота, размещенных в соседнем с вакансией узле углерода (пиридиновый способ). Обычно такой дефект является нейтральным, либо проявляет акцепторные свойства. В соответствии с литературными данными вакансии формируют комплексы с тремя атомами азота, расположенными в соседних узлах графеновой решетки. N_{pD}^C — количество атомов азота, размещенных в узлах, ближайших к дивакансии. Такой дефект приводит к акцепторному типу легирования. N_V^σ — количество вакансий на связи. В данном типе дефектов связь не участвует в адсорбционных процессах и не деформирована, что характерно для идеальной графеновой решетки. N_{CSW}^σ — количество нейтральных дефектов типа Стоуна-Уэйлса, связанных с поворотом связи (он описан выше). Такие дефекты изменяют энергетику решетки и приводят к увеличению концентрации легирующих атомов. N_a^σ — количество атомов азота, хемосорбированных на связях графеновой решетки.

Законы сохранения числа мест. Атомы и молекулы в газовой фазе могут свободно размещаться в объеме реактора, а атомы и дефекты в конденсированном состоянии (на УНТ) размещаются в узлах решетки. Возможные способы размещения данных структурных элементов приведены в табл. 4.10. Из данной таблицы могут быть легко установлены законы сохранения количества мест разного типа с помощью суммирования концентраций структурных элементов по столбцам. Нижняя строка показывает полное количество мест, на которых могут располагаться рассматриваемые дефекты. В последнем столбце показано полное количество дефектов данного типа. Всего есть три типа мест: в газовой фазе, на узлах и на химических связях, таким образом, законы сохранения для числа мест могут быть сформулированы в виде трех уравнений связи между рассматриваемыми переменными.

Запись будем проводить в виде дополнительных условий, используемых при минимизации функционала, используемого при поиске условного экстремума, свободной энергии системы:

$$\begin{aligned}\varphi^{ga} &= \lambda^{ga} (N_g^a - N_a^g - N_V^{ga}); \quad \varphi^{gC} = \lambda^{gC} (N_g^C - N_C^g - N_V^{gC}), \\ \varphi^C &= \lambda^C (N^C - N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_p^C - N_D^C - N_{pD}^C), \\ \varphi^\sigma &= \lambda^\sigma (N^\sigma - N_a^\sigma - N_V^\sigma),\end{aligned}\tag{4.7.3}$$

где введены неопределенные множители Лагранжа $\lambda^{ga}, \lambda^{gC}, \lambda^C, \lambda^\sigma$.

Закон сохранения числа частиц. Для структурных элементов или объектов (табл. 4.10), размещаемых по различным местам системы, количество законов сохранения равно числу типов атомов и дефектов. В рассматриваемом случае возможно размещение двух типов атомов и четырех типов дефектов, что приводит к формулировке следующих законов сохранения:

$$\begin{aligned}\varphi_C &= \lambda_N (N_C - N_C^g - N_C^C - N_{CSW}^\sigma), \\ \varphi_V &= \lambda_V (N_V - N_V^g - N_V^C - N_V^\sigma - N_D^C), \\ \varphi_a &= \lambda_a (N_a - N_a^g - N_a^C - N_a^\sigma - N_p^C - N_{pD}^C),\end{aligned}\tag{4.7.4}$$

которые могут быть получены путем суммирования по строкам табл. 4.5.

Закон сохранения заряда. Атомы азота, в зависимости от типа размещения, могут проявлять различные свойства. Например, атом азота, размещенный по графитовому типу, проявляет донорные свойства, а при размещении по пиридиновому типу — акцепторные. При хемосорбции азота происходит легирование по донорному типу. Для учета возникновения разных зарядовых состояний необходимо использовать еще одно уравнение связи для концентраций рассматриваемых дефектов - закон сохранения заряда, который для рассматриваемой системы имеет вид:

$$\varphi_e = \lambda_e [n - p - (N_a^C - n_a^C) - (N_a^\sigma - n_a^\sigma) + n_p^C + n_{pD}^C]\tag{4.7.5}$$

Конфигурационная энтропия системы. Для вычисления конфигурационной энтропии необходимо рассчитать термодинамическую вероятность, равную числу способов реализации рассматриваемого макросостояния системы. Для определения числа способов реализации макросостояния нужно учесть

нахождение атомов азота и углерода в объеме реактора, внутри УНТ, и на междоузельных химических связях. Также необходимо учесть электроны, которые располагаются по дефектам, выступающим в роли доноров или акцепторов. Учитывая перечисленные факторы, полная термодинамическая вероятность реализации системы выражается в виде произведения:

$$W = W^g W^{\tilde{N}} W^\sigma W_V^p W_p^C W_a^C W_a^\sigma W^n W^p. \quad (4.7.6)$$

Количество перестановок атомов углерода и азота по ячейкам в газовой фазе выражается с помощью формулы:

$$W^g = \frac{N_g^C!}{N_C^g! (N_g^C - N_C^g)!} \frac{N_g^a!}{N_a^g! (N_g^a - N_a^g)!}. \quad (4.7.7)$$

При записи выражения для числа способов размещения атомов и дефектов по узлам графеновой решетки необходимо учесть вытеснение углерода из узла замещающим его атомом азота. Фактически атомы азота следует размещать именно по местам, занятым атомами углерода, которые обозначены (N_C^C) . В этом случае число способов размещения $W^{\tilde{N}}$ окажется равным:

$$W^{\tilde{N}} = \frac{N_C^C!}{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)! N_a^C! N_V^C! N_D^C!}. \quad (4.7.8)$$

Число способов размещения объектов по местам на химических связях графеновой решетки задается с помощью формулы:

$$W^\sigma = \frac{N^\sigma!}{N_{CSW}^\sigma! N_a^\sigma! (N^\sigma - N_{CSW}^\sigma - N_a^\sigma)!}. \quad (4.7.9)$$

Число способов формирования комплексов, характеризующихся пиридиновым размещением вакансии или дивакансии, имеет вид:

$$W_V^p = \frac{N_V^C!}{N_p^C! (N_V^C - N_p^C)!} \frac{N_D^C!}{N_{pD}^C! (N_D^C - N_{pD}^C)!}. \quad (4.7.10)$$

Число способов размещения электронов по дефектам, проявляющим донорные или акцепторные свойства, выражается с помощью выражения:

$$W_p^C W_a^C W_a^\sigma W^n W^p = \frac{N_H^n}{n!} \frac{N_L^p}{p!} \frac{N_p^C!}{n_p^C! (N_p^C - n_p^C)!} \frac{N_{pD}^C!}{n_{pD}^C! (N_{pD}^C - n_{pD}^C)!} \frac{N_a^C!}{n_a^C! (N_a^C - n_a^C)!} \frac{N_a^\sigma!}{n_a^\sigma! (N_a^\sigma - n_a^\sigma)!}. \quad (4.7.11)$$

Конфигурационную энтропию системы можно выразить с помощью формулы Больцмана:

$$S_{conf} = k \ln W.$$

Таким образом, свободная энергия системы с учетом рассмотренных типов дефектов и их возможных зарядовых состояний имеет вид:

$$\begin{aligned} G = H - TS = & g_C^g N_C^g + g_a^G N_a^g + g_C^C N_C^C + g_a^C N_a^C + g_V^C N_V^C + g_D^C N_D^C + g_p^C N_p^C + \\ & + g_{pD}^C N_{pD}^C + g_{CSW}^\sigma N_{CSW}^\sigma + g_{CSW}^\varepsilon N_{CSW}^\varepsilon + \varepsilon_a^C (N_a^C - n_a^C) + \varepsilon_a^\sigma (N_a^\sigma - n_a^\sigma) - \\ & - n_p^C \varepsilon_p^C - n_{pD}^C \varepsilon_{pD}^C - TS_{conf} \end{aligned} \quad (4.7.12)$$

В формуле (4.7.12) использованы парциальные потенциалы Гиббса для каждого из рассмотренных типов дефектов. Данные величины характеризуют изменение энергии системы при увеличении на единицу количества данных частиц:

$g_N^{\tilde{N}}$ - энергия взаимодействия атома углерода и УНТ;

g_a^C - изменение энергии при размещении в решетке УНТ атома азота по графитообразному типу;

g_p^C, g_{pD}^C - изменения энергии при размещении атома азота в узле решетки по пиридиновому способу вблизи вакансии или дивакансии;

g_V^C, g_D^C - энергия образования вакансии и дивакансии в решетке УНТ;

g_a^σ - изменение энергии УНТ при хемодесорбции, расположении атома азота на химической связи атома углерода;

g_{CSW}^C - энергия образования дефекта Стоуна-Уэйлса;

$\varepsilon_a^C, \varepsilon_a^\sigma$ - энергия ионизации атомов азота по донорному типу при его присоединении по графитовому способу, либо при его хемосорбции;

$\varepsilon_p^C, \varepsilon_{pD}^C$ - энергия ионизации акцепторных дефектов при размещении атомов углерода по пиридиновому способу вблизи вакансии и дивакансии.

Воспользуемся методом минимизации свободной энергии Гиббса. Для этого необходимо найти минимум функции методом неопределенных множителей Лагранжа [257-259, 398]. В соответствии с данным подходом минимизируемый функционал дается с помощью выражения:

$$\begin{aligned} \Phi = G + \lambda_g^a \varphi^{g^a} + \lambda_g^C \varphi^{g^C} + \lambda^C \varphi^C + \lambda^\sigma \varphi^\sigma + \lambda_C \varphi_C + \lambda_a \varphi_a + \lambda_V \varphi_V \\ + \lambda_a \varphi_p + \lambda_e \varphi_e. \end{aligned} \quad (4.7.13)$$

Используя формулу Стирлинга, преобразуем функционал (4.7.13) к виду:

$$\begin{aligned}
\Phi = & g_C^g N_C^g + g_a^g N_a^g + g_C^C N_C^C + g_a^C N_a^C + g_V^C N_V^C + g_D^C N_D^C + g_p^C N_p^C + \\
& + g_{pD}^C N_{pD}^C + g_a^\sigma N_a^\sigma + g_{CSW}^\sigma N_{CSW}^\sigma + \varepsilon_a^C (N_a^C - n_a^C) + \varepsilon_a^\sigma (N_a^\sigma - n_a^\sigma) - \\
& - n_p^C \varepsilon_p^C - n_{pD}^C \varepsilon_{pD}^C - \\
& - kT \left[N_g^a \ln N_g^a + N_g^C \ln N_g^C + N_C^C \ln N_C^C + N^\sigma \ln N^\sigma + n \ln N_H + p \ln N_L \right] - \\
& - kT \left[- \left(N_g^a - N_a^g \right) \ln \left(N_g^a - N_a^g \right) - \left(N_g^C - N_C^g \right) \ln \left(N_g^C - N_C^g \right) - N_C^g \ln N_C^g - N_a^g \ln N_a^g \right] - \\
& - kT \left[- \left(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C \right) \ln \left(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C \right) \right] - \\
& - kT \left[- \left(N^\sigma - N_a^\sigma - N_{CSW}^\sigma \right) \ln \left(N^\sigma - N_a^\sigma - N_{CSW}^\sigma \right) - N_{CSW}^\sigma \ln N_{CSW}^\sigma \right] - \\
& - kT \left[- \left(N_V^C - N_p^C \right) \ln \left(N_V^C - N_p^C \right) \right] - kT \left[- \left(N_D^C - N_{pD}^C \right) \ln \left(N_D^C - N_{pD}^C \right) \right] - \\
& - kT \left[- \left(N_a^C - n_a^C \right) \ln \left(N_a^C - n_a^C \right) - n_a^C \ln n_a^C - n \ln n + n - p \ln p + p \right] - \\
& - kT \left[- \left(N_a^\sigma - n_a^\sigma \right) \ln \left(N_a^\sigma - n_a^\sigma \right) - n_a^\sigma \ln n_a^\sigma - \left(N_p^C - n_p^C \right) \ln \left(N_p^C - n_p^C \right) - n_p^C \ln n_p^C \right] - \\
& - kT \left[- \left(N_{pD}^C - n_{pD}^C \right) \ln \left(N_{pD}^C - n_{pD}^C \right) - n_{pD}^C \ln n_{pD}^C \right] +
\end{aligned} \tag{4.7.14}$$

$$\begin{aligned}
& + \lambda_g^a (N_g^a - N_a^g - N_V^{ga}) + \lambda_g^C (N_g^C - N_C^g - N_V^{gC}) + \\
& \lambda_C (N_C^C - N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_p^C - N_D^C - N_{pD}^C) + \lambda^\sigma (N^\sigma - N_a^\sigma - N_V^\sigma) + \\
& \lambda_C (N_C^C - N_C^g - N_C^C - N_{CSW}^\sigma) + \lambda_V (N_V^C - N_V^g - N_V^C - N_V^\sigma - N_D^C) + \\
& \lambda_a (N_a - N_a^g - N_a^C - N_a^\sigma - N_p^C - N_{pD}^C) + \lambda_e [n - p - (N_a^C - n_a^C) - (N_a^\sigma - n_a^\sigma) + n_p^C + n_{pD}^C].
\end{aligned}$$

Частные производные выражения (4.7.14) по числу мест равны нулю, что можно использовать для поиска минимума свободной энергии. При этом химический потенциал равен производным по полному числу частиц одного из типов.

Химический потенциал азота в газовой фазе равен:

$$\mu_a^g = \mu_a^0 + kT \ln(a_a^g),$$

где a_a^g - активность, μ_a^0 - химический потенциал азота. При замене нижнего индекса «a» заменяется на «с», получаем аналогичное выражение для атомов углерода, находящихся в газовой фазе.

В идеальной нанотрубке атомы углерода находятся в узлах графеновой решетки, а какие-либо дефекты отсутствуют, поэтому свободная энергия такой трубки выражается с помощью формулы:

$$G_{ud} = N_C g_C^C. \quad (4.7.15)$$

Химический потенциал частиц определяется как энергия Гиббса, приходящаяся на одну частицу, что соответствует частной производной по числу частиц:

$$\frac{\partial G_{ud}}{\partial N_C} = g_C^C = \mu_C \quad (4.7.16)$$

и позволяет найти парциальную свободную энергию g_C^C .

Вычисление частных производных функционала (4.7.14) позволяет получить систему алгебраических уравнений. Решение данной системы позволяет получить равновесные концентрации дефектов, а также находящихся на них электронов. Приведем примеры вычисления таких производных, а также получаемых уравнений для расчета равновесных концентраций дефектов:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_a} = \lambda_a = \mu_a, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial N_{\tilde{N}}} = \lambda_{\tilde{N}} = \mu_{\tilde{N}}, \quad (4.7.17)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_g^a} = -kT \ln N_g^a + kT \ln(N_g^a - N_a^g) + \lambda_g^a = 0, \quad (4.7.18)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_a^g} = g_a^g + kT \ln N_a^g - kT \ln(N_g^a - N_a^g) - \lambda_g^a - \lambda_a = 0. \quad (4.7.19)$$

Решение системы уравнений вида (4.7.17) - (4.7.19) позволяет найти концентрацию атомов азота и углерода в газовой фазе:

$$N_a^g = N_g^a \exp\left(\frac{\mu_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{g_a^g}{kT}\right). \quad (4.7.20)$$

$$N_C^g = N_g^C \exp\left(\frac{\mu_C}{kT}\right) \exp\left(-\frac{g_C^g}{kT}\right). \quad (4.7.21)$$

Выполняя дифференцирование функционала (4.7.14) приходим к уравнениям, позволяющим определить равновесные концентрации дефектов, а также соотношения для неопределенных множителей Лагранжа:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_C^C} = g_C^C - kT \ln N_C^C + kT \ln (N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C) - \lambda^C - \lambda_C = 0, \quad (4.7.22)$$

$$\lambda^C = -kT \ln N_C^C + kT \ln (N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C), \quad (4.7.23)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_a^C} = g_a^C + kT \ln (N_a^C - n_a^C) - kT \ln (N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C) - \lambda^C - \lambda_a - \lambda_e = 0, \quad (4.7.24)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_a^C} = -\varepsilon_a^C - kT \ln (N_a^C - n_a^C) - kT \ln n_a^C + \lambda_C = 0, \quad (4.7.25)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = -kT \ln N_H + kT \ln n + \lambda_e = 0; \quad \lambda_e = kT \ln N_H - kT \ln n = -E_F, \quad (4.7.26)$$

где E_F — энергия Ферми.

Решая систему из уравнений (4.7.23)–(4.7.26), получим выражение для расчета концентрации атомов азота, размещенных по графеновому способу:

$$N_a^C = \frac{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)^2}{N_C^C} \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_H}{n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a^C}{kT}\right)\right], \quad (4.7.27)$$

$$n_a^C = \frac{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)^2}{N_C^C} \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a}{kT}\right). \quad (4.7.28)$$

При условии, что количество мест в узлах графеновой решетки, занятых дефектами, существенно меньше мест, занятых углеродом, формулы (4.7.27) и (4.7.28) упрощаются:

$$N_a^C = N^C \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_H}{n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a^C}{kT}\right)\right], \quad (4.7.29)$$

$$n_a^C = N^C \exp\left(-\frac{g_a^C - \mu_a}{kT}\right). \quad (4.7.30)$$

Вычислим концентрации вакансий углерода и атомов азота, внедренных по пиридиновому способу:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_V^C} = g_V^C - kT \ln(N_V^C - N_p^C) + kT \ln(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C) - \lambda^C - \lambda_V = 0 \quad (4.7.31)$$

Теперь, с учетом выражения (4.7.23) и равенства нулю химического потенциала вакансий, получаем

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_V^C} = g_V^C + kT \ln(N_V^C - N_p^C) - 2kT \ln(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C) - kT \ln N_C^C = 0, \quad (4.7.32)$$

Концентрация атомов азота, которые внедрены по пиридиновому типу, а также число расположенных на них электронов описываются уравнениями:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial N_p^C} = g_p^C - kT \ln(N_V^C - N_p^C) + kT \ln(N_p^C - n_p^C) - \lambda^C - \lambda_a = 0, \quad (4.7.33)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_p^C} = -\varepsilon_p^C + kT \ln n_p^C - kT \ln(N_p^C - n_p^C) + \lambda_e = 0, \quad (4.7.34)$$

Учитывая выражения (4.7.17) и (4.7.23) получаем:

$$N_p^C = \frac{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)^3}{(N_C^C)^2} \exp\left(\frac{\mu_a - g_V^C - g_p^C}{kT}\right) \left[1 + \frac{n}{N_H} \exp\left(\frac{\varepsilon_p^C}{kT}\right)\right], \quad (4.7.35)$$

$$n_p^C = \frac{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)^3}{(N_C^C)^2} \exp\left(\frac{\mu_a - g_V^C - g_p^C}{kT}\right). \quad (4.7.36)$$

С использованием (4.7.32) и (4.7.36) вычисляем концентрацию вакансий:

$$N_V^C = N^C \exp\left(-\frac{g_V^C}{kT}\right) \left[1 + \exp\left(\frac{\mu_a - g_p^C}{kT}\right) \left[1 + \frac{n}{N_L} \exp\left(\frac{\varepsilon_p^C}{kT}\right)\right]\right] \quad (4.7.37)$$

Аналогично получаем формулу для концентрации хемосорбированного азота на химические связи углерода, а также число электронов, которые расположены на данных связях:

$$N_a^\sigma = N^\sigma \exp\left(-\frac{g_a^\sigma - \mu_a}{kT}\right) \left[1 + \frac{N_H}{n} \exp\left(-\frac{\varepsilon_a^\sigma}{kT}\right)\right], \quad (4.7.38)$$

$$n_a^\sigma = N^\sigma \exp\left(-\frac{g_a^\sigma - \mu_a}{kT}\right) \quad (4.7.39)$$

Концентрация азота, размещенного по пиридиновому способу с участием дивакансии, и количество имеющихся на них электронов могут быть вычислены с помощью формул:

$$N_{pD}^C = \frac{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)^3}{(N_C^C)^2} \exp\left(\frac{\mu_a - g_V^C - g_{pD}^C}{kT}\right) \left[1 + \frac{n}{N_L} \exp\left(\frac{\varepsilon_{pD}^C}{kT}\right)\right] \quad (4.7.40)$$

$$n_{pD}^C = \frac{(N_C^C - N_a^C - N_V^C - N_D^C)^3}{(N_C^C)^2} \exp\left(\frac{\mu_a - g_V^C - g_{pD}^C}{kT}\right) \quad (4.7.41)$$

Концентрация дефектов Стоуна-Уэлса вычисляется с помощью выражения:

$$N_{CSW}^\sigma = a_C N^\sigma \exp\left(-\frac{g_{CSW}^\sigma - \mu_C^0}{kT}\right) \quad (4.7.42)$$

В данном разделе выполнен термодинамический анализ системы, которая включает в себя газовую фазу, а также растущую нанотрубку. На основе минимизации свободной энергии Гиббса получена система уравнений, которая позволяет рассчитывать концентрации различных собственных дефектов, а также при легировании и адсорбции. Результат легирования углеродной нанотрубки азотом зависит от ряда факторов. Прежде всего от концентрации азота, зависящей от парциальных потенциалов Гиббса, которые определяют изменение энергии системы при образовании соответствующего дефекта. Расчет парциальных потенциалов Гиббса следует проводить на основе сравнения теоретических расчетов и экспериментальных данных. Существенное влияние оказывает температура и парциальные давления реагентов, которые определяются технологическими условиями синтеза нанотрубок. Так, увеличение парциального давления молекул, содержащих азот, приведет к увеличению концентрации азота в УНТ. Некоторые параметры, как, например, количество мест размещения дефектов различного типа (N^C и N^σ) не изменяются и зависят от хиральности и некоторых других геометрических характеристик нанотрубки. Таким образом, активность углерода не влияет на процесс легирования азотом углеродных нанотрубок.

4.8. Вычисление проводимости легированных углеродных нанотрубок

Закон сохранения заряда (4.7.5) позволяет вычислить концентрацию электронов и дырок, а также определить положение уровня Ферми. Эти параметры

характеризуют проводимость легированных углеродных нанотрубок. Подставим в уравнение (4.7.5) теоретические выражения для концентрации дефектов и электронов на них. После некоторых преобразований получаем:

$$n = \sqrt{\frac{n_i^2 - A}{1 + B}}, \quad (4.8.1)$$

где n_i^2 — концентрация собственных носителей в нанотрубке, коэффициенты А и В связаны с условиями проведения технологических процессов, а также параметрами и характеристиками растущих нанотрубок и дефектов:

$$A = a_a N_H \left[N^C \exp\left(-\frac{g_a^C + \varepsilon_a^C - \mu_a^o}{kT}\right) + N^\sigma \exp\left(-\frac{g_a^\sigma + \varepsilon_a^\sigma - \mu_a^o}{kT}\right) \right],$$

$$B = \frac{a_a N^C N_L}{n_i^2} \left[\exp\left(-\frac{g_p^C + \varepsilon_p^C - \mu_a^o}{kT}\right) \right] + \exp\left(-\frac{g_{pD}^C + \varepsilon_{pD}^C - \mu_a^o}{kT}\right).$$

Заметим, что формула описывает величину концентрации электронов, которые сложились при температуре роста. При охлаждении идут процессы вторичного дефектообразования и для вычисления концентрации электронов это необходимо учитывать. Тем не менее, формула (4.8.1) демонстрирует тенденцию изменения проводимости растущей нанотрубки при легировании. Для металлической нанотрубки, когда собственная концентрация электронов существенно выше концентрации легирующих примесей, коэффициентами А и В можно пренебречь, и концентрация электронов, определяемая формулой (4.8.1), становится равной собственной, что косвенно подтверждает достоверность полученного выражения.

4.9. Квантово-химический расчет энергии связи азота на углеродных нанотрубках

Квантово-химическое моделирование проводилось полуэмпирическим методом PM3 для нанотрубок различной хиральности с шестью элементарными ячейками[396, 397, 398]. Внедрение в нанотрубку азота всегда приводило к перераспределению электрического заряда, причём на азоте заряд был положительным. Результаты расчета приведены в табл. 4.6.

При расчете энергии принималось во внимание, что пиридиноподобное и графитоподобное размещения происходят с участием вакансии, тогда величина энергии связи рассчитывалась по формуле:

$$E^{pyr}(m) + m \cdot E^C - E^{vac} + m \cdot E^N, \quad (4.7.1)$$

где $E^{pyr}(m)$ — энергия пиридиноподобного размещения m атомов азота; E^C — энергия одного атома углерода; E^{vac} — энергия образования вакансии; E^N — энергия одного атома азота.

Пиролоподобное размещение происходит с участием дефекта Стоуна-Уэльса, тогда энергия связи вычисляется по формуле:

$$E^{pir}(m) + m \cdot E^C - E^{SW} + m \cdot E^N, \quad (4.7.2)$$

где E^{SW} - энергия трубки с одним дефектом Стоуна-Уэлса.

Табл. 4.6. Энергия связи атомов азота при трех типах размещения на углеродных одностенных нанотрубках различной хиральности.

Хиральность	Энергия связи при пиридиноподобном размещении, эВ			Энергия связи при пиролоподобном размещении, эВ		Энергия связи при графитоподобном размещении, эВ		
	1	2	3	1	2	1	2	3
m								
(7,0)	4.1	2.3	1.6	3	4.1	3.8	3.7	3.4
(8,0)	3.4	2.3	1.8	2.5	3.3	3.2	3.6	3.3
(9,0)	3.6	2.5	1.8	2.7	3.5	3.5	3.8	3.5
(10,0)	3.9	2.5	1.6	2.2	3.4	3.2	3.6	3.5
(4,4)	1.7	2.8	2.0	3.6	3.7	2.1	3.7	3.8
(5,5)	1.9	3.0	2.1	3.7	4.0	4.4	3.8	3.9

Примечание: m-число атомов азота на одном дефекте.

Квантово-химическое моделирование проводилось полуэмпирическим методом PM3 для нанотрубок различной хиральности с шестью элементарными ячейками. Внедрение в нанотрубку азота всегда приводило к перераспределению электрического заряда, причем на азоте заряд был положительным.

4.10. Краткие выводы

Необходимо выяснить, какова энергия связи азота при различных типах размещения в графеновой решетке. Рис. 4.9 показывает относительные концентрации дефектов, которые размещены соответствующим образом. Наибольшая концентрация дефектов соответствует азоту, который размещен графитоподобным способом. Пиролоподобное размещение стоит на втором месте по убыванию концентрации, а пиридиноподобное на третьем. Поэтому можно сделать вывод, что наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение, эта энергия отрицательная и энергетически выгодна при образовании дефекта, соответственно, такой дефект должен входить в наибольшей концентрации. Это утверждение согласуется с результатами табл. 4.6.

Аналогично можно сделать заключение, что пиролоподобное размещение имеет среднюю энергию, пиридиноподобное - наименьшую. В целом это заключение согласуется с результатами, однако, надо иметь в виду, что эксперимент проводился на многостенных углеродных нанотрубках, поэтому согласие может быть только качественное. Результаты табл. 4.6 в целом также согласу-

ются с данными, полученными методом РФЭС. Это позволяет сделать вывод, что энергетические характеристики пика при температуре 1180 К соответствуют графитоподобному размещению, при температуре 1040 К - пиролоподобному и 960 К - пиридиноподобному размещению.

В данной главе проведено комплексное изучение поведения азота в многостенных углеродных нанотрубках. Азот, внедряясь в решетку графена, ее искажает, при этом наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение. Искажение решетки проявляется в спектрах Рамановского рассеяния света. Изучение этого явления позволило предложить новую методику определения концентрации азота в нанотрубках. Совместный анализ результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термостимулированного измерения тепловых эффектов при нагреве углеродных нанотрубок с постоянной скоростью, а также квантово-химических расчетов позволили определить термодинамические параметры внедрения азота в графеновую решетку.

Выполненные термодинамические расчеты позволяют прогнозировать изменения концентрации азота при различных условиях синтеза.

5. ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОСЛЕ ИХ СИНТЕЗА

5.1. Плазменная обработка углеродных нанотрубок после синтеза в аммиаке и водороде

В предыдущей главе было показано, что максимальное количество азота входит в углеродные нанотрубки во время синтеза при 700 – 750°C. Однако такие температуры слишком велики для их наноэлементов, которые сформированы на полупроводниковых пластинах методами планарной технологии. Поэтому температуры синтеза необходимо снижать. При этом количество азота в нанотрубках падает достаточно быстро, вместе с этим падает проводимость нанотрубок и растет их объемное сопротивление, что приводит к быстрой деградации эмиссионных наноэлементов [399]. Поэтому разработка низкотемпературных методов легирования углеродных нанотрубок является актуальным направлением технологии создания элементов наноэлектроники на их основе. Этому направлению посвящено несколько работ автора [396 - 402].

Ионно-плазменные процессы широко используются в различных областях науки и техники и, в том числе, для модификации углеродных нанотрубок [403, 404]. Наиболее часто для функционализации УНТ с целью их диспергирования применяется т.н. «кислородная» плазма, т.е. плазма, возбуждаемая в среде, содержащей кислород или кислородсодержащие соединения [405 - 409]. Такая обработка позволяет функционализировать поверхность УНТ различными кислородсодержащими группами, например, гидроксильными (–ОН), карбоксильными (–COОН), карбонильными (–CO–) и др. Взаимодействие плазмы с УНТ и изменение их свойств, в том числе эффективности автоэлектронной эмиссии, очень чувствительно к исходному состоянию УНТ, методам их синтеза и подготовки, а также типу и характеристикам экспериментальных установок плазменной обработки [410]. Это приводит к противоречивым выводам различных авторов. Например, в случае обработки в плазме аргона Kim et al. пришли к выводу, что обработка плазмой улучшает эмиссионные свойства УНТ [411], тогда как Liu et al. утверждал, что плазма Ar может разрушить УНТ [412]. Другой пример – это обработка в плазме водорода. Zhang et al. [413] пришли к выводу, что C – H связи не могут быть введены H-плазмой, тогда как такие эффекты были подтверждены в других работах [414 - 416]. Такая ситуация требует дополнительного анализа и проверок.

В работе [410] были исследованы обработки в плазме четырех газов (Ar, O₂, SF₆ и CHF₃) при трех различных методах подачи газа. При этом исследовалась морфология поверхности, микроструктура и состав 11 групп образцов. Измерение эмиссии, после обработки в плазме, показывает, что изменение морфологии поверхности является наиболее важным фактором для снижения порогового напряжения эмиссии, при этом обработка в смеси трех

газов $\text{Ar} + \text{CHF}_3 + \text{SF}_6$ дала лучший результат с точки зрения эмиссии. Это позволяет сделать вывод, что плазмохимия газа и взаимодействие ее с массивами УНТ являются важнейшими факторами в процессе плазменной обработки нанотрубок.

Наиболее часто обработку УНТ проводят в плазме кислорода, которая приводит к улучшению эмиссионных свойств УНТ, в том числе, увеличению общей плотности тока эмиссии и уменьшению порогового напряжения начала роста эмиссионного тока [412]. В некоторых случаях плазменная обработка проводится при атмосферном давлении для открытия закрытых концов УНТ и создания нанопор в многослойных углеродных нанотрубках. Это важно для нанотрубок, которые используются, например, в хранилищах водорода. Модифицированные структуры нанотрубок высвобождают водород не только в диапазоне температур ниже окружающей среды 100–150 К, но и в температурном интервале 300–330 К [417].

В частности, кислородно-плазменная обработка позволяет получить конусообразную геометрию полых цилиндрических столбиков из УНТ за счет контролируемого уменьшения диаметра наконечника. Все макроскопические характеристики столба УНТ, включая диаметр, толщину стенок и высоту трубок пропорционально уменьшаются с увеличением дозировки кислородной плазмы [418]. Эти изменения можно качественно разделить на три отдельные фазы, по степени роста времени кислородно-плазменной обработки. При низкой доплазменной обработке (фаза I) влияние плазмы на столбики УНТ ограничивается в основном их функционализацией. При умеренной дозировке кислородной плазмы (II фаза) экспериментально наблюдаются макроскопические изменения морфологии, которые являются результатом сочетания процессов травления и уплотнения УНТ. Обработка высокой дозой плазмы (фаза III) приводит к чрезмерному травлению и аморфизации стенок УНТ.

В работе [419] приведены результаты кислородно-плазменной обработки многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ, MWCNTs) и влияния плазменной модификации на характеристики сенсоров трех типов: NH_3 , датчиков влажности, иммунодатчики. Плазменная обработка повышает их чувствительность к NH_3 примерно в два раза, а иммуносенсор MWCNT имеет предел обнаружения почти в 1000 раз ниже, чем у стандартного.

Обработка в плазме иных газов проводится реже. Например, обработка многослойных углеродных нанотрубок в низкотемпературной плазме остаточного воздуха не приводит к существенным изменениям химического строения поверхности нанотрубок [420]. Обработка в плазме этилена позволяет получить на поверхности нанотрубок полимерное покрытие. Таким образом, меняя среду плазмообработки, можно производить целенаправленную функционализацию поверхности наноструктур.

Обработка в плазме водорода понижает электрическую проводимость одностенных нанотрубок, но приводит к проявлению полупроводниковых свойств [421]. Эти изменения обратимы при термическом отжиге. В работе [422] поверхность УНТ функционализировалась с помощью импульсной плазменной

обработки на постоянном токе и средах аргон / азот и аргон / водород низкого давления. Анализ пленок УНТ после обработки азотом и водородом показал образование связей C-N и C-H, соответственно. Этот плазменный процесс и ведет к изменению свойств нанотрубок.

В работе [423] была проведена функционализация однослойных углеродных нанотрубок путем плазменной обработки в двух газовых средах: первая $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а вторая - гексаметилдисилоксан. Такие обработки дают различные типы проводимости нанотрубок. Причем было показано, что индуцированная плазмой функционализация приводит к одноосному изотропному сжатию нанотрубок, но сохраняет их общую структуру. Плазма $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приводит к усилению проводимости n-типа, а гексаметилдисилоксана к появлению проводимости p-типа. В обоих случаях усиливались полупроводниковые свойства нанотрубок.

Можно сделать следующие выводы о причинах потребности в обработке УНТ после синтеза в плазме:

1. Изменяется морфология нанотрубок. При правильном подборе режимов обработки можно уплотнить нанотрубки, уменьшить их диаметр и открыть концы, которые часто заканчиваются полуфулеренами. Можно придать им конусообразную форму, что важно для эмиссионных приборов.

2. При обработке в плазме происходит функционализация поверхности. В частности, нанотрубки становятся гидрофобными, при последующих обработках они хорошо взаимодействуют с другими радикалами, что важно для некоторых применений, в том числе создания проводящих полимерных материалов.

3. Изменяются электрические свойства нанотрубок при обработке в температурном диапазоне существенно ниже температур синтеза, нанотрубки приобретают проводимость n- или p-типа [402, 423], а также падает работа выхода электрона из них [399-401]. Это очень полезно для нанoeлектронных применений.

5.2. Термодинамика фугитивности газов в плазмохимическом разряде

Плазмохимическая технология роста углеродных нанотрубок (ПХО-ГФ, PECVD) имеет ряд преимуществ перед обычным CVD-методом [139]. Во-первых, температура плазмы определяется величиной плотности тока и мощностью (приложенным напряжением) источника газового разряда. Эта температура выше температуры подложки. Поэтому температура роста нанотрубок снижается. Во-вторых, присутствие электрического поля позволяет растить ровные, вертикально ориентированные углеродные нанотрубки. Существует несколько разновидностей данного метода: ВЧ PECVD [140], СВЧ PECVD [141], индуктивно связанная плазма PECVD [142] и DC PECVD [143, 144]. В целом они имеют одинаковый механизм снижения температуры роста – понижение энергии активации пиролиза за счет упругого взаимодействия электронов с диссоциирующими молекулами. Это свойство процесса является большим его преимуществом. Экспериментально наблюдалось снижение этой энергии практически в 4 раза [145]. При этом температура снижалась до 390 °C (растут бамбукообразные УНТ) и даже до 120°C (аморфные жгуты) [146].

Как было показано в п. 5.1., понимание процессов пиролиза в газовом разряде важно и для обработки трубок после синтеза.

Пиролиз углеводородов — это процесс термического разложения крупных молекул исходного вещества на более легкие молекулы. Для наиболее эффективного протекания пиролиза, как правило, используют различные катализаторы. Катализатор, который участвует в пиролизе, и катализатор роста УНТ — это не всегда одно и то же вещество. Катализатор, который облегчает пиролиз, находится непосредственно в газовой фазе, катализатор роста УНТ — на подложке. Некоторые вещества, например, ферроцен, могут одновременно участвовать в обоих процессах, однако эти процессы отличаются, и превращения, которые претерпевает катализатор, также различные. Пиролиз является сложным процессом, который характеризуется последовательными или параллельными химическими реакциями. Одновременно с пиролизом могут протекать и другие различные реакции, в том числе и синтез. При пиролизе возможна как изомеризация, так и диссоциация молекул углеводородов.

Важной характеристикой роста УНТ является фугитивность атомарного углерода в газовой фазе. Эта величина определяет поток частиц к катализатору, влияет на растворимость углерода в веществе катализатора и тем самым оказывает влияние на скорость роста УНТ. Предметом исследования в данном разделе является расчет этой величины при протекании процессов плазмохимического пиролиза. Учитывая сложность протекающих процессов, для описания данного процесса можно использовать минимизации свободной энергии Гиббса [125, 127].

Минимизацию свободной энергии Гиббса можно использовать для системы, которая находится в состоянии термодинамического равновесия. Это состояние характеризуется постоянством температуры, давления и завершением всех временных процессов. В данном случае рассматриваемую систему можно описать минимумом свободной энергии Гиббса:

$$G = H - TS.$$

Метод расчета свободной энергии Гиббса состоит в анализе вклада отдельных групп идентичных дефектов, атомов или молекул. Затем эта энергия минимизируется с использованием законов сохранения, которые представляют собой уравнения связи для поиска условного минимума.

5.2.1. Законы сохранения при пиролизе углеводородов

Сохранение общего числа мест. Используемые при минимизации свободной энергии Гиббса законы сохранения определяются неизменностью полного числа частиц и молекул в системе. Обозначим количество атомов каждого из веществ нижним индексом. Например, общее количество азота, находящегося как в газовой фазе в свободном состоянии, так и в составе других соединений

обозначим через N_α . Индекс « α » соответствует атому простого вещества. Для соединений будем использовать индекс k . Под этим индексом будем понимать любое соединение независимо от его состава. Обозначим N_k количество молекул соединения k в газовой фазе.

Для расчета свободной энергии Гиббса воспользуемся моделью газа из работы [127]. Рассматриваемая модель описывает набор ячеек, в которых могут располагаться атомы или молекулы газовой фазы. В каждой ячейке может находиться только одна частица. Сумму всех ячеек можно найти, разделив единичный объем газа на концентрацию атомов насыщенного пара. Число ячеек равно наибольшему количеству молекул одного газа. Число мест будем обозначать верхним индексом. Соответственно для простого вещества обозначение числа мест будет N^α , а для соединения — N^k .

Число мест частиц в системе определяется давлением насыщающих паров при данной температуре. Эту табличную величину можно найти из диаграммы состояния данного типа газа.

$$N^\alpha = p_{as} / kT, \quad N^k = p_{ks} / kT \quad (5.2.1)$$

Общее число мест в газовой фазе определяется суммой величин, задаваемых выражениями (5.2.1):

$$N = \sum_{\alpha} p_{as} / kT + \sum_k p_{ks} / kT = \sum_{\alpha} N^\alpha + \sum_k N^k. \quad (5.2.2)$$

5.2.2. Законы сохранения числа мест

Предельное число молекул данного сорта, которые могут одновременно находиться в газовой фазе при данных условиях, равно числу мест. Исходя из давления насыщающего пара, состоящего целиком и полностью из молекул газа рассматриваемого сорта, можно рассчитать число мест. Запишем законы сохранения числа мест для молекул разного сорта, при этом количество законов сохранения должно быть равно числу молекул, входящих в систему. Для простых веществ:

$$\varphi^\alpha = N^\alpha - N_\alpha - N_\alpha^0 = 0, \quad (5.2.3)$$

для соединений:

$$\varphi^k = N^k - N_k - N_k^0 = 0, \quad (5.2.4)$$

где $N_{\alpha,k}^0$ — число мест в газовой фазе, которые остаются свободными.

5.2.3. Законы сохранения числа частиц

Молекулы могут объединяться и создавать новые соединения. С термодинамической точки зрения такие объекты могут быть описаны единым образом. Кроме того, атомы или молекулы каждого вещества могут находиться в свободном и ионизованном состоянии. Количество атомов азота, образующее определенные ионы, обозначим $N_{\alpha q}$, где индексом q обозначено зарядовое состояние дефекта. Данный индекс показывает заряд дефекта в единицах элементарного заряда и может принимать дискретные значения. Например, в случае двухзарядной молекулы данный индекс может принимать два значения «0» и «+1», либо «0» и «-1». Для многократно ионизованной молекулы число возможных значений индекса q равно числу возможных зарядовых состояний. Использование «зарядового состояния» как дополнительной характеристики дефекта или молекулы позволяет единообразно рассматривать нейтральные дефекты, а также положительно и отрицательно заряженные ионы, а также однократно и многократно ионизованные молекулы или дефекты.

Атом каждого элемента может быть в свободном состоянии или в составе соединения. При пиролизе состав соединений и количество свободных атомов азота и других веществ может меняться, но сумма их остается постоянной в силу замкнутости системы. Это положение является основой записи закона сохранения атомов и молекул определенного сорта:

$$\begin{aligned} \varphi_{\alpha} &= N_{\alpha} - \sum_{\alpha q} N_{\alpha q} - \sum_{\alpha, k} N_k m_{\alpha k} = 0 \\ \varphi_k &= N_k - \sum_{kq} N_{kq} = 0 \end{aligned} \quad , \quad (5.2.5)$$

где m_{α} — количество атомов простого вещества (углерода или водорода) в молекуле углеводорода.

5.2.4. Закон сохранения заряда

Условие квазинейтральности плазмы требует баланса положительных и отрицательных зарядов, а именно, выполнения закона сохранения заряда:

$$\varphi_e = n - \sum_{\alpha q} q_{\alpha} N_{\alpha q} - \sum_{q, k} q_k N_k = 0. \quad (5.2.6)$$

Заметим, что индекс (q) может быть как положительным, так и отрицательным. Могут быть ионизованы как отдельные атомы, так и соединения, что также учитывается формулой (5.2.6), которая записана в самом общем виде.

5.2.5. Свободная энергия системы

Свободную энергию Гиббса системы можно рассматривать как сумму энергий подсистем:

$$G = G^G(N_{\alpha q}^G, N_{kq}) + G^e, \quad (5.2.7)$$

где G^G — свободная энергия газовой фазы; $N_{\alpha q}$ — количество атомов сорта α в газовой фазе, находящихся в зарядовом состоянии q ; N_{kq} — количество соединений в определенном зарядовом состоянии; G^e — свободная энергия электронной подсистемы, в которую вносят вклад все несущие заряд элементы, как атомы, так и молекулы.

Введем парциальный потенциал Гиббса, т.е. изменение энергии системы при увеличении количества соответствующих объектов (атомов, молекул или дефектов) на единицу:

$$\begin{aligned} g_{\alpha q} &= g_{\alpha} = H_{\alpha} - TS_{\alpha} \\ g_{kq} &= g_k = H_k - TS_k + \sum_{\alpha k q} m_{\alpha k} (H_k - TS_k) \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

где введены энтальпия $H_{\alpha(k)}$ и колебательная (тепловая) энтропия $S_{\alpha(q)}$

образования нейтрального атома или соединения, соответственно; $\varepsilon_{\alpha(k)q}$ — энергия, которую необходимо затратить для перевода атома или соединения из нейтрального состояния в зарядовое состояние q .

В формуле (5.2.8) учитывается формирование соединений из отдельных атомов. Для экономии записи в обозначениях использованы скобки: индекс α относится к атому, а в скобках (например, k) — к соединению. В формуле (5.2.8) они приведены отдельно.

Часть свободной энергии Гиббса можно найти как сумму произведений парциальных свободных энергий частиц на их количество:

$$G_T = \sum_{\alpha} g_{\alpha} N_{\alpha} + \sum_k g_k N_k + G^e. \quad (5.2.9)$$

Конфигурационную энтропию можно определить с помощью формулы Больцмана:

$$S_K = k \ln W, \quad (5.2.10)$$

где W — термодинамическая вероятность, которая равна числу способов реализации макроскопического состояния

$$W = \prod_{\alpha, k} \frac{N^{\alpha}!}{N_{\alpha q}!(N^{\alpha} - N_{\alpha})! \left(N_{\alpha} - \sum_q N_{\alpha q} \right)!} \frac{N^k!}{N_{kq}!(N^k - N_k)! \left(N_k - \sum_q N_{kq} \right)!} \quad (5.2.11)$$

Вычисление термодинамической вероятности должно быть выполнено с учетом перестановок тождественных атомов и соединений по своим местам, а также наличия зарядовых состояний дефектов. При этом общее число частиц одного сорта в системе:

$$N_{\alpha} = \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} + \sum_{\alpha, k, q} N_{kq} m_{\alpha k}. \quad (5.2.11)$$

Свободную энергию электронной подсистемы можно представить в виде:

$$G^e = \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} \varepsilon_{\alpha q} + \sum_{k, q} N_{kq} \varepsilon_{kq}. \quad (5.2.12)$$

Электроны в системе возникают в результате ионизации атомов и молекул, поэтому закон сохранения заряда запишем в виде:

$$\varphi_e = n - \sum_{\alpha, q} q N_{\alpha q} - \sum_{k, q} q N_{kq}. \quad (5.2.13)$$

Для поиска равновесной концентрации атомов углерода и водорода, а также соединений, возникших при пиролизе, используем метод неопределенных множителей Лагранжа. В соответствии с данным методом искомое равновесное состояние с учетом введенных законов сохранения соответствует минимуму функционала:

$$\Psi = G_T - S_K T + \sum_{\alpha} \lambda_{\alpha} \varphi_{\alpha} + \sum_{\alpha} \lambda^{\alpha} \varphi^{\alpha} + \lambda_e \varphi_e + \sum_k \lambda_k \varphi_k + \sum_k \lambda^k \varphi^k. \quad (5.2.14)$$

Полное выражение для функционала свободной энергии (5.2.14) записывается в виде формулы:

$$\Psi = \sum_{\alpha} g_{\alpha} N_{\alpha} + \sum_k g_k N_k + \sum_{\alpha, q} N_{\alpha q} \varepsilon_{\alpha q} + \sum_{k, q} q N_{kq} \varepsilon_{kq} -$$

$$- kT \ln \prod_{\alpha, k} \frac{N^{\alpha}!}{\prod_{\alpha} N_{\alpha q}!(N^{\alpha} - N_{\alpha})! \left(N_{\alpha} - \sum_q N_{\alpha q} \right)!} \frac{N^k!}{\prod_k N_{kq}!(N^k - N_k)! \left(N_k - \sum_q N_{kq} \right)!} +$$

$$\begin{aligned}
 & + \lambda^p \left(N - \sum_{\alpha} N^{\alpha} - \sum_k N^k \right) + \sum_{\alpha, k, q} \lambda_{\alpha} \left(N_{\alpha} - \sum_{\alpha q} N_{\alpha q} - \sum_{\alpha, k} N_k m_{\alpha k} \right) + \\
 & + \lambda_e \left(n - \sum_{\alpha q} q_{\alpha} N_{\alpha q} - \sum_{q, k} q_k N_{kq} \right) + \lambda_k \sum_{q, k} \left(N_k - \sum_{kq} N_{kq} \right) + \\
 & + \lambda^k \sum_k \left(N^k - N_k - N_k^0 \right) + \lambda^{\alpha} \sum_{\alpha} \left(N^{\alpha} - N_{\alpha} - N_{\alpha}^0 \right). \quad (5.2.15)
 \end{aligned}$$

Для характеристики равновесия зарядов в плазме можно ввести функцию распределения по аналогии с функцией Ферми. Характеристической энергией такого распределения, приходящуюся на один электрон, будет химическим потенциалом электрона, который характеризует процессы ионизации в реакторе. В соответствии с определением химического потенциала электрона находим смысл множителя λ_e :

$$E_F = \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial \Psi}{\partial n} = \lambda_e. \quad (5.2.16)$$

Этот множитель Лагранжа совпадает с энергией уровня Ферми.

Производная от свободной энергии системы по числу атомов одного вещества или количеству молекул является химическим потенциалом, следовательно, диссоциирующие молекулы находятся в равновесии с атомами, которые возникают при пиролизе. Поэтому химические потенциалы этих свободных атомов и атомов в молекуле равны, что соответствует условию термодинамического равновесия. В соответствии с этим для каждого сорта частиц имеет место условие:

$$\mu_{\alpha}^g = \mu_{\alpha}^{mol},$$

где μ_{α}^g — химический потенциал атома в газовой фазе; μ_{α}^{mol} — химический потенциал атома в молекуле

$$\mu_{\alpha}^{mol} = \mu_{\alpha}^0 + \ln m_{k\alpha} x_{k\alpha} \approx \mu_{\alpha}^0 + \ln m_{k\alpha} f_{k\alpha}, \quad (5.2.17)$$

$x_{k\alpha}$ — концентрация в газовой фазе молекул, в результате пиролиза которых возникают атомы типа α ; $f_{k\alpha}$ — фугитивность этих молекул.

Вычисляя производную функционала Ψ по N^α , получаем связь между множителем Лагранжа λ_α и концентрациями:

$$\lambda_\alpha = -kT \ln N^\alpha + kT \ln(N^\alpha - N_\alpha) \quad (5.2.18)$$

Вычисляя производную функционала Ψ по N^α , можно получить соотношение, связывающее химический потенциал элементов α в газовой фазе с множителем Лагранжа, соответствующим закону сохранения мест:

$$\lambda_\alpha = \mu_\alpha^0 + \ln m_{k\alpha} f_{k\alpha} - \left[g_\alpha + kT \ln(N_\alpha - \sum_q N_{q\alpha}) - kT \ln(N^\alpha - N_\alpha) \right] \quad (5.2.19)$$

где использовано известное соотношение, связывающее химический потенциал с активностью: $\mu_\alpha^0 + kT \ln a$, где μ_α^0 — химический потенциал азота при стандартных условиях.

Берем производную от функционала Ψ по $N_{q\alpha}$ и в результате вычислений получаем:

$$N_{q\alpha} = f_{k\alpha} N^\alpha \exp\left(-\frac{g_\alpha + \varepsilon_{q\alpha} - \mu_\alpha^0 - q_\alpha E_F}{kT}\right) = f_{k\alpha} N^\alpha \exp\left(-\frac{E_a - q_\alpha E_F}{kT}\right), \quad (5.2.20)$$

где $E_a = g_\alpha + \varepsilon_{q\alpha} - \mu_\alpha^0$ — энергия активации обычного, не плазмохимического пиролиза.

Фугитивность атомов типа α в системе равна отношению их парциального давления к давлению их насыщенных паров. Учтем, что давление связано с концентрацией молекул уравнением Клайперона $p = kTN$, получим для азота:

$$f_\alpha = \frac{\sum_q N_{q\alpha}}{N^\alpha} = f_{k\alpha} \sum_q \exp\left(-\frac{E_a - q_\alpha E_F}{kT}\right) \quad (5.2.21)$$

Заменой в формуле (5.2.21) индекса α на углерод получим фугитивность углерода. Таким образом, для фугитивности атомов углерода в газовой фазе при плазмохимическом пиролизе получаем:

$$f_C = f_{kC} \sum_q \exp\left(-\frac{E_C - q_C E_F}{kT}\right) \quad (5.2.22)$$

где f_{kN} — фугитивность углеводорода, который подвергается пиролизу в реакторе. Данная величина связана с потоком газов, подаваемых в реактор для осуществления синтеза углеродных нанотрубок.

Формулы (5.2.21) и (5.2.22) показывают, что с ростом величины химического потенциала электрона для электронов в плазме (а это происходит, когда концентрации свободных электронов растет) уменьшается энергия активации плазмохимического процесса, что и наблюдалось экспериментально.

Таким образом, в работе получено наиболее общее выражение для фугитивности атомов азота и углерода, возникающих в ходе плазмохимического пиролиза. Расчет с очевидностью показывает, что энергия активации плазмохимических процессов зависит от концентрации свободных электронов в плазме. Это совпадает с предположением, что энергия активации уменьшается в результате возбуждения молекул при неупругом взаимодействии с электронами. Химический потенциал электрона в плазме равен $E_F = 3,64 \cdot 10^{-15} (n)^{2/3}$ эВ. Экспериментальное значение этой энергии в работе [423] равно 0.9 эВ, откуда концентрация электронов составляет $\sim 4 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Этот параметр принимает реальные значения, что подтверждает достаточную точность проведенных выше расчетов.

5.3. Физические принципы взаимодействия водорода с углеродными нанотрубками в плазме газового разряда

Перспективы поиска экологически чистого источника энергии будущего в первую очередь связываются с водородной энергетикой [424], центральной проблемой которой является безопасное хранение и транспортировка водорода. В качестве одного из возможных способов безопасного хранения водорода выступает адсорбированное состояние на поверхности углерода, представленного в виде одной из его аллотропических форм [425]. Новыми перспективными материалами, эффективно адсорбирующими водород, являются фуллерены и углеродные нанотрубки [1, 426—433]. В связи с этим необходимо разобраться в механизмах адсорбции и методах ее оценки, способах определения ее параметров и методов увеличения сорбционной емкости.

По вопросам изучения водородной адсорбции на УНТ имеется достаточное количество работ. Результаты экспериментов, выполненных на УНТ, обобщены в работе [424]. Существует ряд теоретических и экспериментальных исследований, посвященных накоплению водорода в УНТ-образцах, однако их данные весьма противоречивы, весовая доля адсорбированного водорода колеблется от 1 до 10 вес. % [426, 434–447].

Имеют место многочисленные теоретические оценки по физической адсорбции на внутренних поверхностях, например [448], а также сделаны расчеты, которые утверждают, что легирование азотом [449—453], титаном, литием и др. атомами [454—456] увеличивают количество адсорбированного водорода. Сколько бы работ на эту тему не было опубликовано, но физическая адсорбция имеет очень малую энергию связи 0.03 – 0.06 эВ. Поэтому при нормальном давлении физически адсорбированный водород улетучивается при температурах вблизи 80 К.

В связи со сказанным практическое значение может иметь только хемосорбированный водород [457-464]. В работе [465] показано, что содержание хемосорбированного водорода в ОУНТ может достигать 5.1 ± 1.2 вес.%. Как показано с помощью изучения спектров термостимулированной десорбции (ТГА, TGA), хемосорбированный водород десорбируется с поверхности ОУНТ при температурах $\sim 500\text{—}600$ °C [466—468]. Наличие водорода, хемосорбированного из газовой фазы, показывает также TPD-спектры [468, 470]. Трудность заключается в том, что, отжигая углеродные нанотрубки в атмосфере водорода при повышенных температурах, практически нельзя накопить его существенное количество.

В работе [471] было изучено влияние кривизны углеродной решетки на химическую адсорбцию атомарного водорода и величину энергетического барьера адсорбции. Рассмотрен случай молекулы фуллерена C60 с радиусом кривизны $r = 3.55$ Å, а также предельный случай радиуса кривизны $r = \infty$, соответствующий графену. На основе выполненных расчетов установлено, что в случае хемосорбции атомарного водорода на графене происходит sp^2 - sp^3 локальная регибридизация, что обеспечивает сравнительно высокое значение энергетического барьера. Фактически это приводит к невозможности хемосорбции водорода на нем, в отличие от однослойных нанотрубок, искривленная поверхность которых приводит к уменьшению этого барьера. При этом увеличение кривизны приводит к большему снижению барьера. В статье [473] с помощью TGA-метода рассчитаны наиболее выгодные места хемосорбции, а также энергии адсорбции нескольких простых веществ на одностенных УНТ (8,0). Авторами [473] показано, что энергия адсорбции водорода на атомах углерода, размещенных в решетке УНТ, составляет 2.8 эВ. Также авторами рассчитана энергия адсорбции одиночного атома водорода на зигзагообразных одностенных УНТ ($n, 0$) в зависимости от их радиуса кривизны. Увеличение радиуса кривизны УНТ приводит к монотонному уменьшению абсолютного значения энергии связи, которая для нанотрубок с индексом хиральности $n = 7\text{--}12$ составляет величину $\sim 2\text{—}3$ эВ.

Эксперимент по обработке в плазме водорода проводился следующим образом. Плазма водорода поджигается при давлении $p = 5 \cdot 10^{-3}$ Па. При таком давлении для оценки концентраций молекул можно использовать уравнения молекулярно-кинетической теории.

Рост УНТ осуществлялся при помощи плазмостимулированного химико-парофазного осаждения (ПСХПО). При этом использовалась установка Oxford Plasmalab System 100. Сначала на поверхность подложки была нанесена сплошная тонкая пленка титана (10-15 нм), который представлял собой буферный слой. Затем на поверхность буферного слоя была нанесена никелевая пленка с толщиной 2-4 нм, которая и представляла собой катализатор роста УНТ. На поверхности буферного слоя никель формировал небольшие островки высотой 1-5 нм, которые являются наиболее эффективными центрами роста УНТ. В рассматриваемом эксперименте температуры синтеза УНТ лежали в диапазоне от 550 до 650 °C. Образование частиц катализатора на поверхности

никелевой пленки, а также процесс роста массива УНТ контролировался с помощью растрового электронного микроскопа, атомно-силовым микроскопом и Оже-спектрометром.

На основе массивов УНТ были также синтезированы автоэмиссионные катоды. Рост УНТ проводился при помощи химического осаждения из газовой фазы (CVD). В качестве подложки использовались высоколегированные кремниевые пластины n-типа, на которые была нанесена буферная пленка титана толщиной 20 нм, а также ультратонкая пленка никеля толщиной 2 нм, который выступал в виде катализатора роста УНТ. Перед синтезом была установлена температура рабочего стола 550 °С, а давление в реакторе было понижено до $5 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем в реактор подавался проток из смеси газов аргона (300 см³/мин), аммиака (100 см³/мин) и ацетилена (100 см³/мин), выступающего в роли прекурсора углерода. Перед началом синтеза УНТ давление в реакторе составляло 400 Па. Разложение ацетилена осуществлялось в высокочастотной плазме под действием источника электромагнитного излучения с мощностью 20 Вт. После завершения синтеза УНТ прекращалась генерация плазмы и подача газов в реактор. Перед извлечением образцов давление уменьшалось до $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Полученный массив УНТ проходил термическую обработку при температуре 350 °С и давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па, а затем был подвергнут обработке плазмой на основе водорода при температуре 200 °С под действием источника электромагнитного излучения с мощностью 30 Вт. Плазма была получена на основе газовой смеси водорода и гелия с содержанием гелия 30% от объема водорода. Для того чтобы избежать загрязнения поверхности образцов, их контакт с внешней средой между выполняемыми этапами обработки полностью исключался.

Пример автоэмиссионного катода, созданного на основе синтезированного массива углеродных нанотрубок, показан на рис. 5.1. Величина аспектного отношения (L/d) не превышает 47. Изменяя время роста, можно было управлять аспектным отношением.

Вольт-амперные характеристики полученного автоэмиссионного катода на основе массива УНТ до и после окончательной термической и плазменной обработки представлены на рис. 5.2. Показанные на рисунке вольт-амперные характеристики демонстрируют возможность существенного увеличения максимальной плотности тока эмиссии 88 мА/см² до 2,35 А/см² после выполненной термической и плазменной обработки.

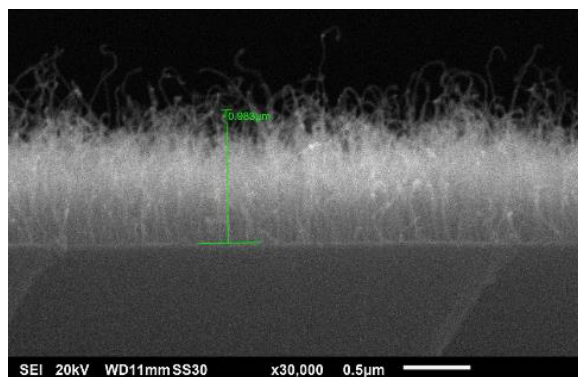


Рис. 5.1. РЭМ изображение вертикального массива углеродных нанотрубок после операций термической обработки и обработки плазмой на основе водорода.

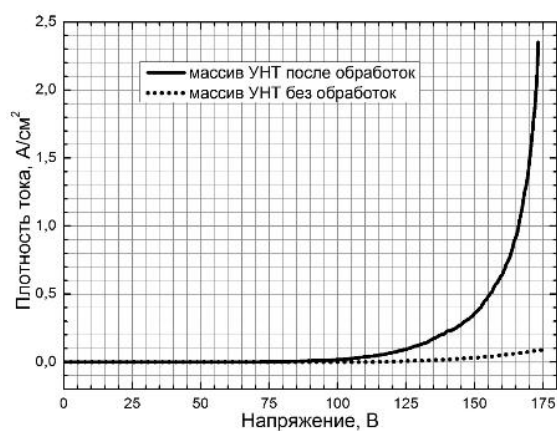


Рис. 5.2. Зависимости плотности тока автоэмиссионного катода на основе вертикального массива УНТ от напряжения между катодом и анодом, до и после проведения операций термической и плазменной обработки.

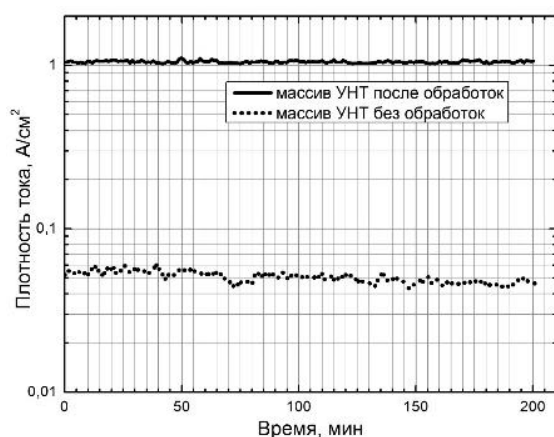


Рис. 5.3. Зависимости плотности тока автоэмиссионного катода на основе массива УНТ от времени при постоянном значении напряжения (170В) между катодом и анодом до и после термической и плазменной обработки.

На рис. 5.3 показана временная зависимость плотности тока автоэмиссионного катода на основе УНТ при постоянном значении напряжения. Плотность тока для катода, прошедшего термическую и плазменную обработку, изменяется довольно слабо. При этом максимальное отклонение от среднего не превышает 4%. Катод без обработки характеризуется большим отклонением плотности тока от средней величины, которое достигает 15 %. Таким образом, предложенный способ обработки автоэмиссионных катодов на основе УНТ позволяет обеспечить существенно большую плотность тока эмиссии, а также повысить его стабильность и увеличить срок службы.

Приведенные на рис.5.4 вольт-амперные характеристики хорошо описываются формулой Фаулера –Норгейма [474]:

$$J = C_1 F^2 \exp\left(-\frac{C_2}{F}\right), \quad (5.3.1)$$

где $C_1 = \frac{e^3}{8\pi h \gamma^2(y) \varphi}$; $C_2 = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \varphi^{3/2} \mathcal{G}(y)$; $\gamma \approx 1$; $\mathcal{G} = 1 - y^2$, φ – работа

выхода; F – напряженность электрического поля; h – постоянная Планка; e , m – заряд и масса электрона.

Выражение (5.3.1) справедливо в том случае, если температура эмиттера (в энергетических единицах) существенно ниже энергии Ферми проводника, а показатель экспоненты много больше единицы. Экспериментальные данные в соответствии с (5.3.1) должны быть линейны в координатах $\ln(j/F^2) = f(1/F)$. По наклону этой зависимости можно рассчитать работу выхода:

$$K = \frac{d \ln\left(\frac{J}{F^2}\right)}{d\left(\frac{1}{F}\right)} \approx -6.83 * 10^7 \varphi^{3/2} \quad (5.3.2)$$

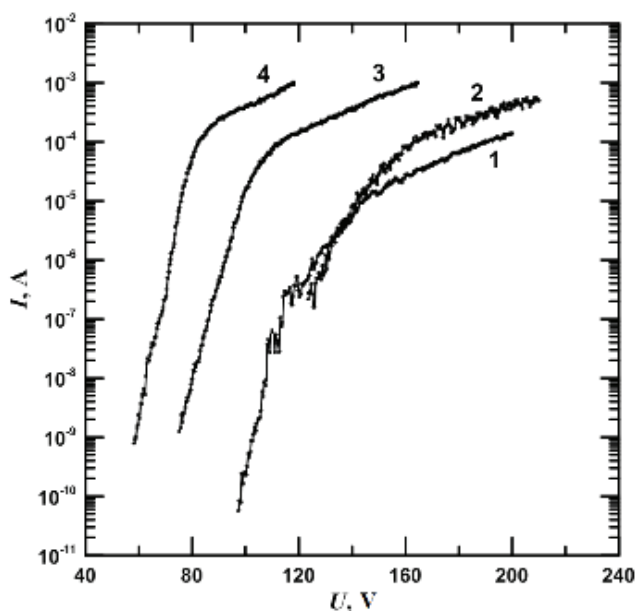


Рис. 5.4. Вольт-амперные характеристики эмиссии образцов углеродных нанотрубок, синтезированных при температуре 780°C . 1 и 2 – до обработки в плазме водорода, 3 и 4 – после обработки в плазме водорода.

Результаты эксперимента хорошо согласуются с формулой (5.3.1). При этом эмиссионный ток значительно увеличивался после обработки УНТ в плазме водорода (рис.5.4).

Определить работу выхода электронов возможно только в случае одиночной нанотрубки, когда напряженность поля вблизи ее конца, испускающего электроны, можно вычислить точно. Будем считать, что работа выхода электронов из одиночной нанотрубки равна 4.8 eV . При этом можно ввести понятие коэффициента усиления электрического поля как отношение рассчитанной величины поля у конца нанотрубки к средней напряженности поля между катодом и анодом эмиссионной системы. Массив УНТ состоит из нанотрубок различной длины, кроме того, соседние нанотрубки экранируют друг друга. В связи с этим коэффициент усиления поля при измерении эмиссионных токов массива должен иметь иное значение, чем одиночная нанотрубка. Однако нет физических причин изменения величины работы выхода электронов. Полагаем, что у нанотрубок в массиве, так же, как и у одиночных нанотрубок, работа выхода электронов одинакова и сразу после синтеза равна 4.8 eV . Можно ввести эффективный коэффициент усиления электрического поля у концов УНТ в массиве таким образом, чтобы при вычислениях работа выхода электронов равнялась указанному значению. При сравнении экспериментальной ВАХ массива, без обработки в плазме водорода, с ВАХ исходного не обработанного массива (рис.5.3.2) было найдено, что работа выхода после обработки в плазме снижается до значения 3.3 eV [486].

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что обработка в плазме водорода приводит к заметному снижению высоты потенциального барьера.

Эксперимент показывает, что после гидрогенизации величина порогового напряжения уменьшается. Вольт-амперные характеристики были перестроены в координатах Фаулера-Нордгейма $\ln(I/U^2) = f(1/U)$. Изменение наклона на графике указывает на то, что величина работы выхода электронов из нанотрубок, обработанных в плазме водорода, уменьшается.

5.4. Квантово-механический расчет величины работы выхода углеродной нанотрубки

В процессе расчетов на первом этапе была оптимизирована модель нанотрубки с хиральностью (5,0) закрытой полуфуллереном C80. Оптимизация модели была выполнена полуэмпирическим методом AM1 в программе HyperChem (в рамках AM1 оптимизация геометрии шла по методу оптимизации Полака-Рибьера (Polak-Ribiere). Нанотрубки другой хиральности оптимизировались тем же методом, это также касается каждого нового покрытия нанотрубки водородом. В силу того, что атомы водорода в данном моделировании присоединялись попарно, в рамках AM1 для закрытых электронных оболочек был выбран ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock - RHF).

Оптимизированная модель нанотрубки (5,5) длиной 5 единичных ячеек (колец), прикрытой с одной стороны полуфуллереном C60, приведена на рис.5.5.

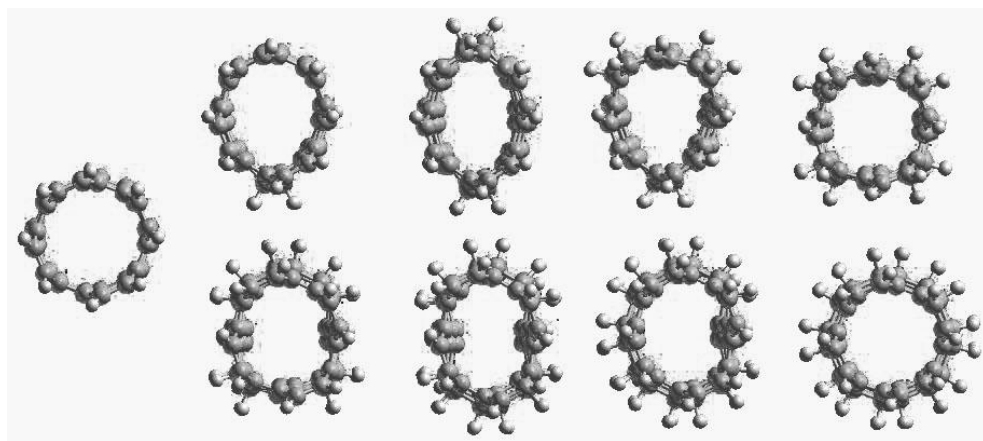


Рис. 5.5. Оптимизация модели адсорбции водорода.

На открытом конце трубки атомы водорода прикрывают оборванные связи. Таким образом, модель включает 160 атомов, из которых 10 – атомы водорода, 150 – атомы углерода закрытых с одной стороны трубки. На втором этапе рассчитывались электронные потенциалы и работа выхода. Электронные потенциалы нанотрубки с хиральностью (5,5) с полным покрытием водородом приведены на рис. 5.6 Д.

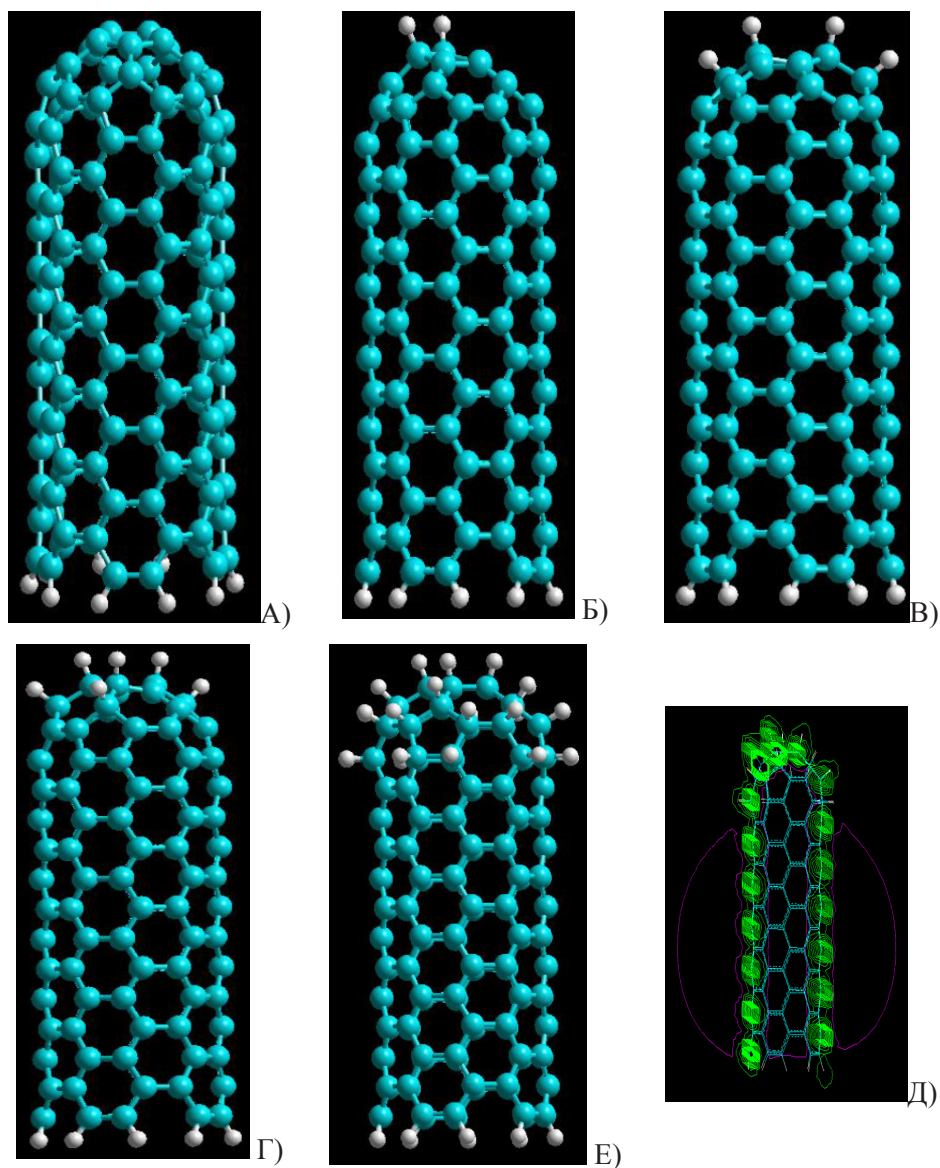


Рис. 5.6. Модели нанотрубок, оптимизированные методом AM1, не содержащие водорода на фуллерене (А) и содержащие 2 (Б), 4 (В), 6 (Г) и 30 (Е) атомов водорода (полное покрытие водородом). Д – Электронный потенциал УНТ.

Из моделирования следует, что работа выхода зависит от длины нанотрубки. Длина УНТ задается увеличением числа колец, из которых состоит нанотрубка. С длиной нанотрубки увеличивалось число атомов, которое задавалось при проведении вычислений [486].

Для того чтобы оценить перспективы применения описанной выше технологии снижения работы выхода, было проведено квантово-химическое

моделирование нанотрубок с закрытым полуфуллереном концом при различных плотностях водородного покрытия нанотрубок. В данной работе рассматривалась хемосорбция только на полуфуллерене. Поэтому под плотностью покрытия подразумевается отношение числа адсорбированных на полуфуллерен атомов водорода к полному числу атомов полуфуллерена. Минимальное покрытие – два атома водорода на полуфуллерен, максимальное – полное покрытие полуфуллерена. При каждой плотности покрытия выбирались центры адсорбции, соответствующие наиболее устойчивым конформациям после оптимизации геометрии. Расчет проводился полуэмпирическим методом PM3 (параметризованная модель, версия 3). Для моделирования были выбраны одностенные УНТ длиной в шесть элементарных ячеек, закрытые с одного конца полуфуллеренами – C80+(6,6) и C60+(9,0). При моделировании хемосорбированный водород размещали парами (рис.5.6), так как данный вариант размещения является энергетически более выгодным [475]. Рассчитанная по энергетическому спектру работа выхода как функция от плотности водородного покрытия представлена на рис 5.7.

Можно видеть, что работа выхода убывает с увеличением водородного покрытия от 6 eV до 1 eV для системы C80+(6,6) и от 4.5 eV до 2.7 eV для системы C60+(9,0). Данное явление связано с тем, что при хемосорбции водорода на полуфуллерене происходит изменение электростатического потенциала нанотрубки. У системы появляется дополнительный дипольный момент, что приводит к снижению работы выхода.

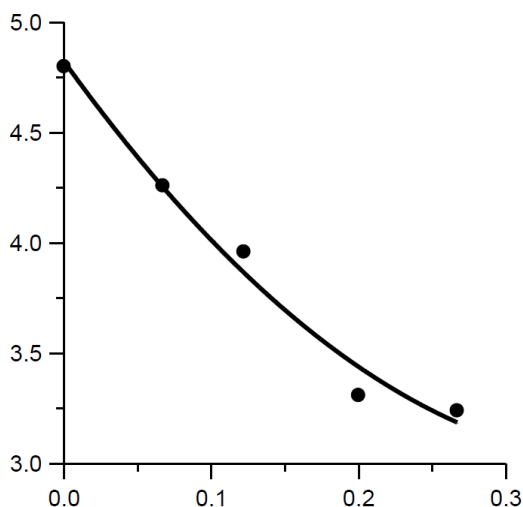


Рис. 5.7. Расчетная зависимость работы выхода нанотрубки от величины покрытия.

Таким образом, экспериментально исследованы пучки и вертикальные массивы многостенных УНТ, подвергнутые обработке в плазме водорода. Эксперимент и квантово-механические расчеты указывают на то, что данная

обработка в плазме водорода приводит к его хемосорбции, в результате чего работа выхода уменьшается. При этом экспериментально получено уменьшение работы выхода с 4.8 до 3.3 эВ. Данные результаты подтверждаются квантово-механическими расчетами, выполненными для одностенных нанотрубок различной хиральности. Показано, что уменьшение работы выхода обусловлено изменением потенциала конца нанотрубки, покрытого водородом. Причем эта величина зависит как от свойств нанотрубки, так и от степени заполнения ее водородом. Полученные результаты могут быть использованы в технологии создания автоэмиссионных элементов нанoeлектроники.

5.5. Моделирование процессов разогрева нанокатодов при протекании тока эмиссии

5.5.1. Модель разогрева нанокатодов при протекании эмиссионного тока

Эмиссионный ток, протекающий через нанокатод, приводит к выделению Джоулева тепла, в результате чего нанокатод нагревается. По мере нагрева увеличивается термоэмиссионная составляющая тока. При определенных условиях может возникнуть положительная обратная связь, когда под действием тока увеличивается количество выделяемой теплоты и растет температура, что, в свою очередь, приводит к увеличению термоэмиссионного тока. Все это может привести к существенному разогреву нанокатода и его термической деградации. Выделение тепла, в соответствии с законом Джоуля-Ленца, зависит от величины сопротивления пучка нанотрубок. В дальнейшем будет показано, как снизить выделение тепла и стабилизировать эмиссию.

Работы [1, 476 - 482] посвящены моделированию разогрева нанокатодов на основе УНТ при автоэлектронной эмиссии. Такие нанокатоды представляются как одномерное цилиндрическое твердое тело некоторой длины L (рис.5.8), характеризующееся теплопроводностью и электрическим сопротивлением.

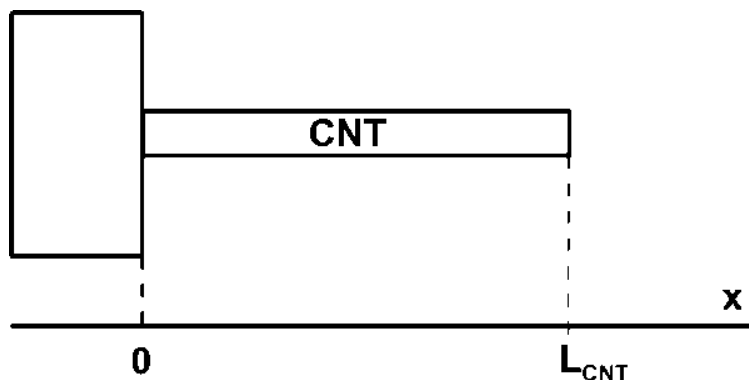


Рис. 5.8. Модель УНТ, закрепленная на массивной подложке

Поэтому теория, развиваемая в [1, 476 - 482], может применяться не только к УНТ, но и к любому твердотельному нанокатоду, который может рассматриваться как линейный объект, у которого длина много больше характерного поперечного размера. В этих работах рассматривается эмиссионная система, состоящая из одной УНТ, закрепленной на подложке в точке $x=0$. Электроны эмитируются из свободного конца УНТ в точке $x=L$. Для нахождения распределения температуры вдоль УНТ необходимо решить уравнение теплопроводности с некоторыми граничными условиями.

В работе [479] уравнение теплопроводности записано в виде

$$kS \frac{d^2 T}{dx^2} - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) + I^2 \frac{R(T)}{L} = 0, \quad (5.4.1)$$

$$T(0) = T_0, \quad \frac{dT(L)}{dx} = 0$$

где r - внешний радиус УНТ, S - площадь поперечного сечения УНТ ($S = \pi r^2$), k - коэффициент теплопроводности вдоль оси УНТ, $T = T(x)$ - температура вдоль оси УНТ, T_0 - температура окружающих тел (подложки), L - длина УНТ, $R(T)/L$ - электрическое сопротивление единицы длины УНТ, η - коэффициент серости теплового излучения УНТ ($\eta < 1$), $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Bm} / (\text{m}^2 \text{K}^4)$ - постоянная Стефана-Больцмана, I - ток, протекающий через УНТ (эмиссионный ток). Слагаемое $2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4)$ описывает охлаждение за счет излучения нагретой УНТ.

Предполагалось, что коэффициент теплопроводности k не зависит от температуры, а сопротивление УНТ описывается выражением

$$R(T) = R_0(1 - \alpha T), \quad (5.4.2)$$

которое, вообще говоря, имеет место в узком температурном диапазоне.

Если пренебречь излучением УНТ, температурной зависимостью R и k , то уравнение (5.4.1) запишется в виде:

$$kS \frac{d^2 T}{dx^2} + I^2 \frac{R}{L} = 0 \quad (5.4.3)$$

с теми же граничными условиями (ГУ). В этом случае уравнение (5.4.2) имеет аналитическое решение [479]:

$$T(x) = T_0 + \frac{I^2 R}{kS} x - \frac{I^2 R}{2kSL} x^2. \quad (5.4.4)$$

Выражение (5.4.4) удобно тем, что его можно рассматривать как нулевое приближение в случае решения уравнения (5.4.1) с температурно-зависимыми коэффициентами.

Расчеты, сделанные в [479] для трубок с $L=40$ мкм, $r=10$ нм и другими значениями параметров $k=100$ Вт/(м·К), $T_0=300$ К, $R=1$ МОм и $R(T) = 2 \cdot 10^6 - 820 \cdot (T - T_0)$ Ом, показали, что эмитирующий конец УНТ уже при токе 0.9 мкА должен разогреваться до 1000 К, а при токе 2 мкА - до 1900 К. Поэтому пренебрегать зависимостью $R(T)$ нельзя.

В работе [480] моделирование разогрева УНТ при протекании тока получило дальнейшее развитие. Было рассмотрено два варианта крепления УНТ к основанию: в первом случае УНТ крепилась к массивной подложке, как и в [479] (рис. 5.7), тогда ГУ в точке $x=0$ имело вид $T(0) = T_0$. Во втором случае УНТ крепилась на основание в виде микроострия, тогда ГУ в точке $x=0$ имело вид

$$T(0) = \lambda k S \frac{dT(0)}{dx} + T_0. \quad (5.4.5)$$

Соотношение (5.4.5) показывает, что температура закрепленного конца УНТ больше температуры микроострия (T_0) и зависит от его формы, контактного сопротивления между УНТ и микроострием и других параметров, описываемых интегральным коэффициентом λ (К/Вт).

ГУ на эмитирующем конце УНТ в точке $x=L$

$$\frac{dT(L)}{dx} = -\frac{\sigma}{k} (T^4(L) - T_0^4). \quad (5.4.6)$$

Соотношение (5.4.6) описывает уход тепла с торца УНТ в виде излучения. Кроме того, в [480] температурная зависимость сопротивления УНТ задавалась выражением

$$R(T) = R_0 (1 - \alpha T + \beta T^{3/2}), \quad (5.4.7)$$

которое имеет место в более широком температурном диапазоне в отличие от (5.4.2).

Таким образом, в [480] численно решалось уравнение

$$\begin{cases} kS \frac{d^2 T}{dx^2} - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) + I^2 \frac{R(T)}{L} = 0; \\ R(T) = R_0 (1 - \alpha T + \beta T^{3/2}); \\ T(0) = \lambda k S \frac{dT(0)}{dx} + T_0; \\ \frac{dT(L)}{dx} = -\frac{\sigma}{k} (T^4(L) - T_0^4); \end{cases} \quad (5.4.8)$$

со следующими значениями коэффициентов: $L=40$ мкм, $r=10$ нм, $k=100$ Вт/(м·К), $T_0=300$ К, $\alpha=8.5 \cdot 10^{-4}$ К $^{-1}$, $\beta=9.8 \cdot 10^{-6}$ К $^{-3/2}$, $\lambda=1.774 \cdot 10^7$ К/Вт, $\rho_0=3.26 \cdot 10^{-5}$ Ом·м, $R_0=\rho_0 L/S$ (ρ - удельное сопротивление), $I=0-100$ мкА.

Вопросы, связанные с разогревом УНТ при протекании токов автоэлектронной эмиссии, также рассматривались в [1, 483].

5.5.2. Разогрев нанокатодов с учетом эффекта Ноттингема

Дальнейшее развитие задача о разогреве УНТ при протекании эмиссионного тока получила в [482]. В этой работе было рассмотрено влияние эффекта Ноттингема на разогрев УНТ. Эффект Ноттингема возникает в катодах при протекании эмиссионного тока и его суть заключается в том, что при автоэлектронной эмиссии происходит выделение тепла на катоде и тогда он дополнительно нагревается, а при термоэлектронной эмиссии происходит поглощение тепла катодом и тогда он дополнительно охлаждается. Выделение или поглощение тепла обусловлены разницей между средней энергией электронов, подходящих к поверхности катода и покидающих его.

При разогреве УНТ термоэлектроны будут уносить энергию с эмитирующего конца и его температура должна понижаться. Когда электрон эмитируется из катода при температуре T , он уносит среднюю энергию $(3/2)k_B T$ [19], что и обуславливает эффект охлаждения. Так, в работе [482] была рассмотрена ситуация, аналогичная [481], но с учетом охлаждения эмитирующего конца УНТ. Для этого в ГУ было добавлено слагаемое $\left(-\frac{3k_B T}{2}\right) \cdot \frac{I}{q} \cdot \frac{1}{kS}$. Т.к. $R(T)/L = \rho(T)/S$, то задача сводится к решению уравнения теплопроводности [482]:

$$\begin{cases} kS \frac{d^2 T}{dx^2} - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) + I^2 \frac{R(T)}{L} = 0; \\ \rho(T) = \rho_0 (1 - \alpha T + \beta T^{3/2}); \\ T(0) = \lambda kS \frac{dT(0)}{dx} + T_0; \\ \frac{dT(L)}{dx} = -\frac{\sigma}{k} (T^4(L) - T_0^4) - \frac{3k_B T(L)}{2} \cdot \frac{I}{qkS}; \end{cases} \quad (5.4.9)$$

где $q = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл - элементарный заряд.

Численные расчеты показали [481], что при наличии охлаждения эмитирующего конца распределение температуры вдоль УНТ $T(x)$ имеет максимум, который сдвинут от поверхности вглубь УНТ.

При отработке методики вычислений система (5.4.9) была решена численно со следующими значениями коэффициентов: $k=100$ Вт/(м·К)

[479, 480], $\alpha=8.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [480], $\beta=9.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ [480], $\lambda=1.774 \cdot 10^7 \text{ K/Вт}$ [480], $\rho_0=3.26 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ [480], $L=2 \text{ мкм}$, $r=7 \text{ нм}$ [481], $T_0=300 \text{ К}$, $I=10 \text{ мкА}$. Результаты вычислений представлены на рис. 5.9, кривая 2 (кривая 1 - расчет без учета эффекта Ноттингема).

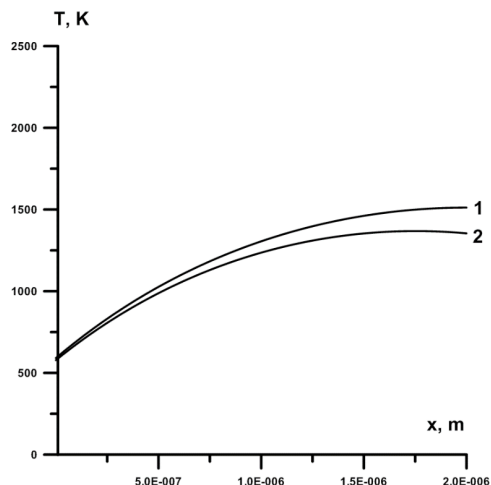


Рис. 5.9. Сравнение распределения температуры вдоль оси УНТ без учета (1) и с учетом (2) эффекта Ноттингема. $k=\text{const}$. Значения коэффициентов указаны в тексте.

Видно, что за счет охлаждения максимум температуры наблюдается не на эмитирующем конце, а на некотором расстоянии от края УНТ.

В работах [479 - 481] коэффициент теплопроводности k принимался независящим от температуры, что не соответствует действительности, соответственно, результаты этих работ нужно рассматривать как приближенные.

Авторы [482] коэффициент теплопроводности k описывают степенной функцией от температуры $k(T) = aT^3$, а в [1] – $k(T) = k_0(T/T_0)^\alpha$, где α - подгоночный параметр. При этом эффект Ноттингема не учитывался, уравнение (5.4.1) решалось численно.

При температурах ниже характеристической температуры Дебая правомерна степенная зависимость вида $k(T) = CT^\alpha$ [482]. Теплопроводность твердого тела убывает по закону $\sim 1/T$ при высоких температурах в силу ангармонизма длинноволновых колебаний и других причин, таким образом:

$$k(T) = k_0 \frac{\Theta}{T}, \quad (5.4.10)$$

где Θ – температура Дебая. Энергия фонона Дебая равна 0.103 эВ [483]. Соответственно, температура Дебая $\Theta=1190\text{К}$. Поэтому решение уравнения (5.4.9) для высоких температур требует уточнения с учетом зависимости (5.4.10).

В работе [484] уравнение теплопроводности решалось с коэффициентом теплопроводности, зависящим от температуры по закону (5.4.10). Однако эффект Ноттингема не учитывался и, соответственно, ГУ выбирались в простой форме (5.4.1).

Если имеет место температурная зависимость коэффициента теплопроводности, то первое слагаемое в уравнении теплопроводности (5.4.1), (5.4.8), (5.4.9) будет иметь вид

$$S \frac{d}{dx} \left(k(T) \frac{dT}{dx} \right). \quad (5.4.11)$$

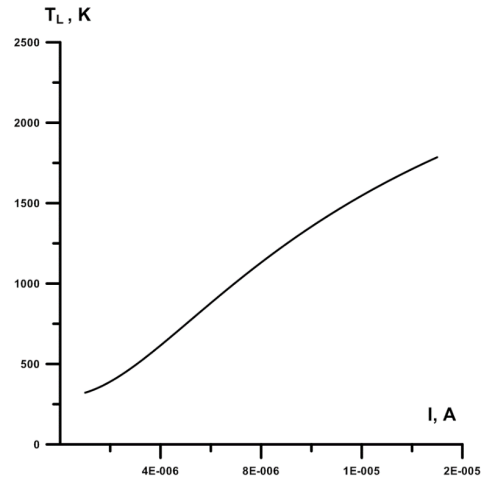
Соответственно, в общем случае с учетом эффекта Ноттингема и температурной зависимостью коэффициента теплопроводности $k = k(T)$ уравнение теплопроводности принимает вид

$$\begin{cases} S \frac{d}{dx} \left(k(T) \frac{dT}{dx} \right) - 2\pi r \eta \sigma (T^4 - T_0^4) + I^2 \frac{R(T)}{L} = 0; \\ \rho(T) = \rho_0 (1 - \alpha T + \beta T^{3/2}); \\ T(0) = \lambda k(T(0)) S \frac{dT(0)}{dx} + T_0; \\ \frac{dT(L)}{dx} = -\frac{\sigma}{k(T(L))} (T^4(L) - T_0^4) - \frac{3k_B T(L)}{2} \cdot \frac{I}{qk(T(L))S}; \end{cases} \quad (5.4.12)$$

В данном случае не будем рассматривать общее уравнение (5.4.12), а ограничимся случаем с независимым от температуры коэффициентом теплопроводности (5.4.9).

На рис. 5.10 представлена зависимость температуры эмитирующего конца T_L от величины протекающего тока эмиссии с учетом эффекта Ноттингема. Расчет сделан для тех же значений коэффициентов, что и выше.

Рис. 5.10. Зависимость температуры эмитирующего конца УНТ от величины протекающего тока эмиссии с учетом эффекта Ноттингема. $k = \text{const}$. Значения коэффициентов указаны в тексте.



5.6. Экспериментальное снижение сопротивления углеродных нанотрубок и стабилизация эмиссии путем обработки массивов в плазме аммиака

В предыдущем п.5.4. было показано, как сопротивление нанотрубок оказывает влияние на их разогрев. Причем температура разогрева конца нанотрубок такова, что может привести к его разрушению.

В данном пункте проведено исследование свойств вертикально ориентированных УНТ, обработанных в плазме аммиака. Синтез углеродных нанотрубок осуществлялся в режиме, основные технологические параметры которого представлены в главе 3. Было синтезировано несколько серий образцов с различной высотой УНТ, затем часть образцов была подвергнута обработке в плазме, содержащей аммиак. Параметры процессов плазменных постобработок представлены в табл. 5.1.

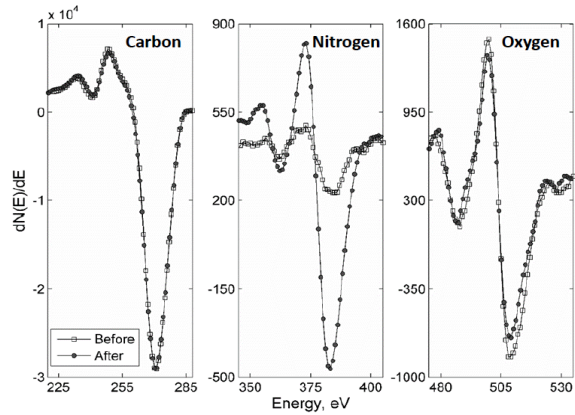
Табл. 5.1. Технологические параметры плазменных обработок.

Обработка	Т, °С	Время, мин	Давление, Торр	Расход газов, см ³ /мин		Мощность плазмы, Вт	
				H ₂	NH ₃	НЧ	ВЧ
Аммиачная	680	10	1,5	-	100	-	100

Анализ высоты УНТ, осуществляемый при помощи растровой электронной микроскопии, не выявил существенного различия между высотой исходных массивов УНТ и массивов, подвергнутых постобработке в плазме. После обработки в плазме аммиака высота массивов уменьшалась с 8,0 мкм до ~7,8 мкм, соответственно.

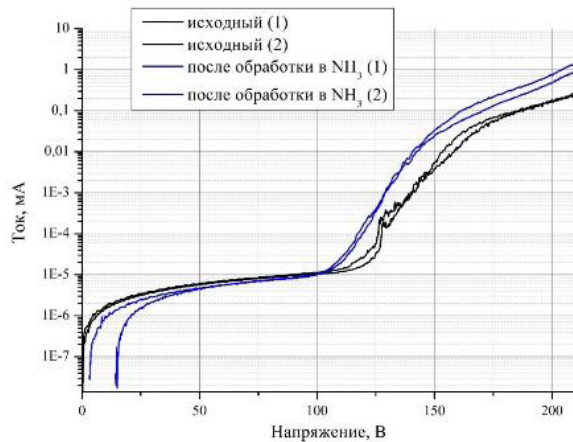
Для определения процентного содержания азота в структуре УНТ после массивов в плазме NH₃ использовалась Оже-спектроскопия. Дифференциальные Оже-электронные спектры (ОЭС) для энергетических регионов углерода, азота и кислорода приведены на рис. 5.11. Чувствительность Оже-электронного спектрометра Jeol JAMP-9510F составляет 0.3 at. % для азота при данных условиях съемки, содержание азота в синтезированных образцах не превышает 0.7 %. После обработки в плазме азота интенсивность ОЭС-пика азота увеличилась более чем в 4 раза, а атомная концентрация азота возросла до 3.6 %.

Рис. 5.11. Дифференциальные Оже-спектры основных элементов в синтезированных углеродных нанотрубках (квадраты – сразу после синтеза; точки – после обработки в плазме аммиака).



На рис. 5.12 представлены эмиссионные вольт-амперные характеристики исходных и обработанных массивов УНТ первой серии образцов, полученных с трех различных участков структуры. Как можно видеть из рисунка, обработка массивов УНТ в плазме аммиака позволяет добиться значительного повышения эмиссионного тока при тех же значениях напряжения. Так, например, максимальное значение эмиссионного тока при напряжении на аноде (U_A), равном 210 В, для обработанных УНТ составило $\sim 1,38$ мА, в то время как для исходных $\sim 0,27$ мА. Средний коэффициент увеличения тока (γ) (при $U_A = 210$ В) для образцов первой серии составил $\sim 5,7$. Аналогичный эффект наблюдается и на массивах УНТ меньшей высоты (вторая и третья серии образцов). Несмотря на то, что с уменьшением высоты УНТ при учете неизменности плотности массива происходит ожидаемое снижение абсолютного значения эмиссионного тока (например, для исходных массивов УНТ высотой 5,2 мкм максимальное значение тока уже составляет 0,57 мА, а для УНТ высотой 0,8 мкм – около 0,03 мА), плазменная обработка массивов в среде аммиака приводит к изменению крутизны ВАХ и приросту тока в измеряемом диапазоне в 4-5 раз (рис.5.13).

Рис. 5.12. Эмиссионные вольт-амперные характеристики массивов УНТ первой серии образцов.



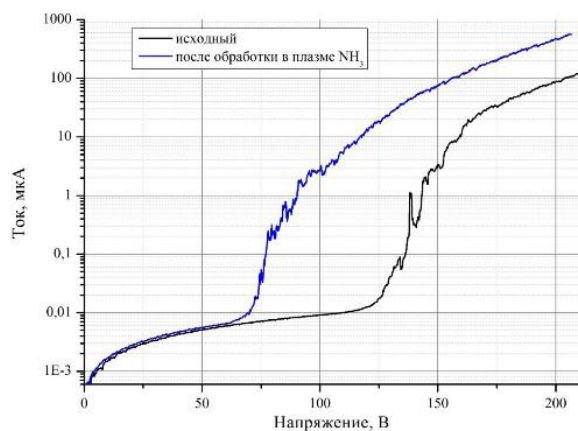


Рис. 5.13. Эмиссионные вольт-амперные характеристики массивов УНТ второй серии образцов.

Из полученных эмиссионных ВАХ было рассчитано последовательное сопротивление. До обработки в плазме последовательное сопротивление составляло 140 ± 10 кОм, после обработки в плазме сопротивление стало 23 ± 8 кОм. Угол наклона вольт-амперной характеристики, построенной в координатах Фаулера-Норгейма, слабо уменьшается в результате плазменной обработки УНТ. Расчеты показывают уменьшение работы выхода на величину порядка 10%, что является довольно незначительной величиной, однако сопротивление нанотрубок при этом падает в 6 раз. Такое значительное уменьшение сопротивления привело к уменьшению разогрева образца и стабилизации эмиссии.

Далее для оценки стабильности эмиссии легированных азотом УНТ были проведены измерения эмиссионного тока при фиксированном напряжении на образцах. Были изготовлены тестовые структуры для оценки стабильности. При помощи фотолитографии и реактивного ионного травления был сформирован рисунок в слое катализатора, в виде круга диаметром 1

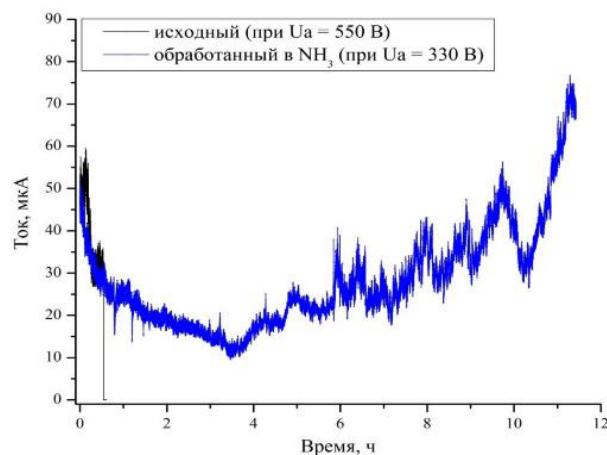


Рис. 5.14. Изменение эмиссионного тока при измерении образцов третьей серии в режиме фиксированного напряжения.

мм. Далее пластины разделялись на кристаллы размером 4 x 4 мм. Формирование массивов УНТ на полученных кристаллах осуществлялось методом ПХОГФ. Каждый кристалл содержал 1 круг диаметром 1 мм. Затем поочередно кристаллы с синтезированными массивами УНТ собирались в измерительную ячейку. Изменения тока эмиссии во времени для исходного и обработанного массива (рис. 5.14).

Экспериментальные результаты показывают, что ток эмиссии растет в процессе эксплуатации диода. Это связано с уменьшением сопротивления после обработки в плазме аммиака.

Таким образом, эффект эмиссии электронов с нанотрубки носит смешанный характер, как автоэмиссионный, так и термо-. При больших плотностях тока происходит значительный разогрев УНТ, который приводит к ее деградации (вплоть до разрушения на некоторых участках), что в конечном итоге приводит к уменьшению суммарного эмиссионного тока.

5.7. Краткие выводы

Продemonстрированы физические принципы легирования углеродных нанотрубок в плазме газового разряда.

Важной особенностью газового разряда является понижение энергии активации распада молекулы легирующего вещества в плазме. Получено математическое выражение методами термодинамики, которое объясняет этот важный физический принцип. В результате действия этого физического принципа уменьшается энергия разрыва углеродных связей на графеновых поверхностях углеродных нанотрубок. В целом процесс легирования можно проводить при более низких температурах, чем при синтезе, что важно для процессов планарной технологии и формирования углеродных элементов на пластинах, уже содержащих структуры интегральных схем.

Экспериментально и теоретически методами квантовой химии показано, что снижается величина поверхностного сопротивления и углеродных нанотрубок и падает величина работы выхода. В этом случае возрастает эффективность эмиттеров на основе этих нанотрубок и стабилизируются процессы эмиссии, т.к. температура эмитирующего конца трубки падает. Это показано путем решения уравнения теплопроводности. Экспериментально продемонстрировано увеличение длительности работы эмиттера на основе УНТ.

Заключение

На основе анализа научной литературы, специально поставленных экспериментов, теоретического анализа и физико-математического моделирования можно сделать следующие выводы о синтезе и легировании углеродных нанотрубок.

Наночастицы катализатора в большей степени определяют качество синтезированных углеродных нанотрубок. Диаметр их хорошо согласуется с диаметром наночастиц катализатора, а скорость роста во многом определяется квазихимическими взаимодействиями и диффузионными процессами в нем. Существуют ограничения размеров наночастиц катализатора, как с меньшей, так и с большей стороны. Ограничение снизу связано с увеличением энергии поверхности на единицу площади, что препятствует попаданию углерода в катализатор и, соответственно, тормозит рост углеродных нанотрубок. Преодолеть это ограничение можно увеличивая температуру синтеза. При этом могут быть синтезированы одностенные углеродные нанотрубки, но высокая температура синтеза не совместима с планарными технологиями и ограничивает создание нанoeлектронных элементов. Большие наночастицы катализатора находятся в твердом состоянии или имеют частичные расплавленные места в точках с наибольшей кривизной поверхности. Из таких наночастиц нанотрубки не растут или растут низкого качества.

Летучие катализаторы позволяют получить достаточно качественные наночастицы для синтеза углеродных нанотрубок с ясными законами их формирования. Однако на подложках они взаимодействуют с поверхностью, что существенно изменяет качество формируемых наночастиц, а на чистой поверхности кремния, из-за взаимодействия переходных металлов с ней, рост нанотрубок затруднен. Для нанoeлектроники большую практическую ценность имеют тонкопленочные катализаторы, нанесенные на буферный проводящий слой. При формировании наночастиц катализатора из тонкой металлической пленки, нанесенной на буферный слой, в ходе принятого двухступенчатого процесса происходят сложные физико-химические процессы, связанные с химическими реакциями в них. Эти процессы становятся ясными при построении математических моделей их протекания.

В газовой фазе успевает установиться термодинамическое равновесие. Поэтому формирование наночастиц катализатора удовлетворяет термодинамической модели, получены формулы для распределения частиц по размерам, которые согласуются с экспериментальными распределениями, что позволяет вычислить основополагающие параметры формирования наночастиц, в том числе ее поверхностное натяжение в условиях образования наночастицы. На подложке главными механизмами являются процессы миграции атомов по поверхности подложки, при которых расплав катализатора собирается в нанокapли. Термодинамическое равновесие установиться не успевает. Поэтому термодинамические модели не работают, а формирование наночастиц катализатора удовлетворительно описывается разработанной гидродинамической моделью.

Скорость роста нанотрубок растет с ростом температуры, достигает максимума, а затем падает. Скорость роста нанотрубок падает с увеличением общего давления в реакторе. Нанотрубки не растут из частиц катализатора, размер которых меньше критического. Представленные физико-математические модели объясняют наблюдаемые экспериментально физические принципы и особенности синтеза углеродных нанотрубок. Термодинамическими методами показано влияние общего давления в реакторе на синтез углеродных нанотрубок, и показано, что активность углерода в реакторе падает с ростом давления углеводорода, связанного с общим давлением в системе. Причиной того, что нанотрубки не растут из наночастиц катализатора с радиусом меньше некоторого критического, является поверхностное натяжение, энергия которого растет с уменьшением радиуса наночастицы. Получена формула для критического радиуса и установлена ее связь с температурой. Показано, что одностенные нанотрубки могут расти только при высоких температурах.

В настоящей работе представлена физико-математическая модель роста углеродных нанотрубок. В отличие от предыдущих авторов модель включает взаимодействие вещества буферного слоя с углеродом в наночастицах катализатора, которое приводит к увеличению скорости образования барьерного слоя на поверхности катализатора и остановке роста массива нанотрубок. Кроме того, учтен ряд важных факторов, которые оказывают доминирующее влияние на рост нанотрубок. Это касается значений кинетических коэффициентов. Такой подход не только позволил вскрыть механизмы отдельных процессов, но и дал возможность выяснить температурные зависимости кинетических коэффициентов. В конечном итоге именно эти зависимости позволили достичь наилучшего согласия расчетов и экспериментов, что доказывают результаты, приведенные в работе.

Проведенный комплексный экспериментальный и теоретический анализ процессов легирования УНТ в процессе синтеза позволил определить условия легирования и вычислить энергии связи азота при различных типах размещения в графеновой решетке. Наибольшая концентрация дефектов соответствует азоту, который размещен графитоподобным способом. Пиролоподобное размещение стоит на втором месте по убыванию концентрации, а пиридиноподобное на третьем. Поэтому можно сделать вывод, что наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение, эта энергия отрицательная и энергетически выгодна при образовании дефекта, соответственно, такой дефект должен входить в наибольшей концентрации. Азот, внедряясь в решетку графена, ее искажает, при этом наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение. Искажение решетки проявляется в спектрах Рамановского рассеяния света. Изучение этого явления позволило предложить новую методику определения концентрации азота в нанотрубках. Совместный анализ результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термостимулированного измерения тепловых эффектов при нагреве углеродных нанотрубок с постоянной скоростью, а также квантово-химических расчетов позволили определить термодинамические параметры внедрения азота в графеновую решетку.

Важной особенностью плазмохимической обработки УНТ в газовом разряде лигандов является понижение энергии активации распада молекулы леги-

рующего вещества в плазме. Получено математическое выражение методами термодинамики, которое объясняет этот важный физический принцип. В результате действия этого физического принципа уменьшается энергия разрыва углеродных связей на графеновых поверхностях углеродных нанотрубок. В целом процесс легирования можно проводить при более низких температурах, чем при синтезе, что важно для процессов планарной технологии и формирования углеродных элементов на пластинах, уже содержащих структуры интегральных схем. Экспериментально и теоретически методами квантовой химии показано, что снижается величина поверхностного сопротивления углеродных нанотрубок и падает величина работы выхода. В этом случае возрастает эффективность эмиттеров на основе этих нанотрубок и стабилизируются процессы эмиссии, т.к. температура эмитирующего конца трубки падает. Это показано путем решения уравнения теплопроводности и экспериментально продемонстрировано увеличение длительности работы эмиттера на основе УНТ.

Литература

1. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение // Ульяновск. 2011. 484 стр.
2. Mauger M., Vu T.B. Vertically aligned carbon nanotube arrays for giant field emission displays // J. Vac. Sci. Technol. B. 2006; 24: 997-1003.
3. Reyes-Mena A., et al. Miniature X-ray tubes utilizing carbon-nanotubebased cold cathodes // Advances in X-ray Analysis. 2005; 48: 204-209.
4. Matsumoto T., Mimura H. Point X-ray source using graphite nanofibers and its application to X-ray radiography. // Appl. Phys. Lett. 2003; 82: 1637-1639.
5. Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K. Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998; 37: L346-L348.
6. Croci M., et al. A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission. // Microelectron. J. 2004; 35: 329-336.
7. Yasutomo Y., et al. Frequency mixing with a tetrode vacuum transistor. // Future of Electron Devices, Kansai, 2012 IEEE International Meeting (IMFDK2012).
8. Sabaut L., et al. Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2016; 34: 02G101-7.
9. Yuan X., et al. Fully-Sealed Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron // Scientific Reports 6. 2016. Article number: 32936.
10. Paoloni C., et al. Design and Fabrication of a 1 THz Backward Wave Amplifier // Terahertz Science and Technology 2011; 4: 1102-1110.
11. Rupesinghe N.L., et al. Field emission vacuum power switch using vertically aligned carbon nanotubes. // J. Vac. Sci. Technol. B 2003; 21.1: 1071-1076.
12. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Влияние буферного слоя на формирование катализатора на основе тонкой пленки никеля для синтеза углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2018. Т.88. Вып.12. С.1873-1879.
13. M.H. Hu, et al. Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates // J. Catal. 225 (1) (2004) 230e239.
14. Д.Г. Громов, А.А. Павлов и др. Встраиваемый в технологию процесс CVD-роста УНТ с использованием каталитических тонких пленок СТ-МЕ-N-O // Микроэлектроника. 2017. №1. 56-59с.
15. A.A. Puretzky, et al. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition. //Appl. Phys. A. 81, 223–240 (2005).
16. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Модель ограничения скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах // ПЖТФ. 2017. Т.43, Вып.8. С.3-9.
17. Louchev O.A., et al. Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition. // J. Chem. Phys. 2003. V 118. P. 7622-7634.
18. Burmaka G.P., Denysenko I.B., Azarenkov N.A. Growth of Forest of Single-Walled Carbon Nanotubes at Inhomogenous Fluxes From Plasma. // Problems of Atomic Science and Technology. 2015. № 1. P. 184-186.

19. K. Dasgupta, J.B. Joshi, S. Banerjee, Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – a review, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 841–869.

20. M. Kumar, Y. Ando, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3739–3758.

21. J.P. Tessonnier, D.S. Su, Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review, *ChemSusChem* 4 (2011) 824–847.

22. S.K. Saraswat, et al. Kinetic Study and modeling of homogeneous thermocatalytic decomposition of methane over a Ni–Cu–Zn/Al₂O₃ catalyst for the production of hydrogen and bamboo-shaped carbon nanotubes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 11672–11680.

23. D.V. Krasnikov, et al. Influence of the growth temperature on the defective structure of the multi- walled carbon nanotubes // *Phys. StatusSolidi (b)* 255 (2018) 1700255.

24. С.В. Булярский, А.С. Басаев. Катализаторы роста углеродных нанотрубок // Lap Lampert academic publishing. 2016. 117 стр.

25. Steplewska A. Borowiak – Palen E. Study on the effect of the metal–support (Fe–MgO and Pt–MgO) interaction in alcohol–CVD synthesis of carbon nanotubes. // *J Nanopart Res* (2011) 13:1987–1994.

26. Bjškovic G, et al. Carbon nanotubes purification constrains due to large Fe–Ni/Al₂O₃ Catalyst particles encapsulation // *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 36, No. 1, February 2013, pp. 1–7.

27. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Расчет параметров нуклеации кластеров катализаторов для синтеза углеродных нанотрубок // *Известия высших учебных заведений. Электроника.* 2010. № 5. С. 122

28. Павлов А.А. Разработка конструктивно-технологических методов высокоселективного синтеза ориентированных массивов углеродных нанотрубок на планарных подложках // Москва, 2011. изд. – МИЭТ.

29. Булярский С.В., Павлов А.А., и др. Термодинамика формирования кластеров катализаторов для роста углеродных нанотрубок // *Известия высших учебных заведений. Электроника.* 2010. № 1 (81). С. 50-56.

30. Bulysarskii S.V., Pavlov A.A. et al. Homogeneous and heterogeneous formation of clusters of catalysts for carbon nanotubes growth // *Нано- и микросистемная техника.* 2010. Т. 5. С. 122.

31. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Гомогенное и гетерогенное формирование кластеров катализаторов для роста углеродных нанотрубок // *Нано- и микросистемная техника.* 2010. № 7 (120). С. 2-8.

32. Павлов А. и др. Новые разработки технологии и оборудования синтеза углеродных нанотрубок // *Нанотехнологии. Экология. Производство.* 2010. Т. 2. № 4. С. 94.

33. Павлов А. и др. Особенности синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и их массивов на установке УНТ-2 // *Наноиндустрия.* 2009. № 4. С. 16-21.

34. Yung Joon Jung, et al. Mechanism of Selective Growth of Carbon Nanotubes on SiO₂/Si Patterns // *Nanoletters*, 2003, V. 3, № 4, p. 561–564.

35. Y. Shimizu, et al. Fabrication of carbon nanotube assemblies on Ni-Mo substrates mimics law of natural forest growth // *Chemical Physics Letters*. V. 370, p. 774—780, 2003.
36. H. Y. Shang, C. G. Liu. XPS study of carbon nanotube supported CoMo catalysts // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. V. 227, p. U230—U230, 2004.
37. C. J. Lee, et al. Carbon nanotubes produced by tungsten-based catalyst using vapor phase deposition method // *Chemical Physics Letters*. V. 361, p. 469—472, 2002.
38. S. Seraphin, D. Zhou. Single-Walled Carbon Nanotubes Produced at High-Yield by Mixed Catalysts // *Applied Physics Letters*. V. 64, p. 2087—2089, 1994.
39. Ivanov V, et al. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chem Phys Lett* 1994;223:329—35.
40. Hernadi K, et al. Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support // *Zeolites* 1996;17:416—23.
41. Fonseca A, et al. Optimization of catalytic production and purification of buckytubes // *J Mol Catal A: Chem* 1996;107:159—68.
42. Ago H, et al. Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays // *Appl Phys Lett* 2000;77:79.
43. Hsu C.M, et al. Growth of the large area horizontally-aligned carbon nanotubes by ECR-CVD // *Thin solid films* 2002;420—421:225—9.
44. Hernadi K, et al. Production of nanotubes by the catalytic decomposition of different carbon-containing compounds // *Appl Catal A* 2000;199:245—55.
45. Klinke C, Bonard J-M, Kern K. Comparative study of the catalytic growth of patterned carbon nanotube films // *Surf Sci* 2001;492:195—201.
46. Ago H, et al. Ink-jet printing of nanoparticle catalyst for site-selective carbon nanotube growth // *Appl Phys Lett* 2003;82:811—9.
47. Bower C, et al. Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Appl Phys Lett* 2000;77:830.
48. Jeong S-H, et al. Template-based carbon nanotubes and their application to a field emitter. *Appl Phys Lett* 2001;78:2052.
49. Terrones M, et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles // *Nature* 1997;388:52.
50. Terrones M, et al. Preparation of aligned carbon nanotubes catalysed by laser-etched cobalt thin films // *Chem Phys Lett* 1998; 285: 299—305.
51. Chhowalla M, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // *J Appl Phys* 2001; 90: 5308.
52. Satishkumar B.C, et al. Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene—organometallic mixtures // *Chem Phys Lett* 1998;293:47—52.
53. Marty L, et al. Batch processing of nanometer-scale electrical circuitry based on in-situ grown single-walled carbon nanotubes // *Microelectron Eng* 2002;61—62:485—9.
54. Colomer J.F, et al. Synthesis of singlewall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons // *Chem Commun* 1999; 14: 1343.

55. Colomer J-F, et al. Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method // *Chem Phys Lett* 2000; 317: 83–89.

56. Yudasaka M, et al. Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition // *Appl Phys Lett* 1995; 67: 2477.

57. Teo K.B.K, et al. Uniform patterned growth of carbon nanotubes without surface carbon. *Appl Phys Lett* 2001; 79:1 534.

58. Ren Z.F, et al. Synthesis of large arrays of well aligned carbon nanotubes on glass // *Science* 1998; 282: 1105–7.

59. Choi Y.C, et al. Controlling the diameter, growth rate, and density of vertically aligned carbon nanotubes synthesized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Appl Phys Lett* 2000 ;76: 2367.

60. Huang Z.P, et al. Growth of highly oriented carbon nanotubes by plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition // *Appl Phys Lett* 1998; 73: 3845.

61. Jiao J, Seraphin S. Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods // *J Phys Chem Solids* 2000; 61: 1055–67.

62. Kukovitsky E.F, et al. Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth // *Chem Phys Lett* 2002;355:497–503.

63. Nolan P.E, Lynch D.C, Cutler A H. Carbon deposition and hydrocarbon formation on group VIII metal catalysts. *J Phys Chem B* 1998;102:4165–75.

64. Siegal MP, et al. Precise control of multiwall carbon nanotube diameters using thermal chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* 2002;80:2171.

65. Teo K.B.K, et al. Characterization of plasma-enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes by auger electron spectroscopy // *J Vac Sci Technol B* 2002;20:116.

66. Valentini L, et al. Formation of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition: role of nitrogen and catalyst layer thickness. *J Appl Phys* 2002;92: 6188.

67. Wright A.C, et al. The influence of the substrate on the growth of carbon nanotubes from nickel clusters—an investigation using STM,FE-SEM,TEM and Raman spectroscopy. *Mater Sci Eng C* 2003;23:279–83.

68. Yudasaka M, et al. Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation. *Appl Phys Lett* 1997;70:1817.

69. Zhang W D, et al. Growth of vertically aligned carbon-nanotube array on large area of quartz plates by chemical vapor deposition. *Appl Phys A* 2002;74:419–22.

70. Seidel R, et al. Chemical vapor deposition growth of single-walled carbon nanotubes at 600 °C and a simple growth model. *J Phys Chem B* 2004;108:1888–93.

71. Baek Y-G, et al. Formation of graphite layers during carbon nanotubes growth. *Jpn J Appl Phys* 2003;42:579–81.

72. Yang Y, et al. High-yield production of quasi-aligned carbon nanotubes by catalytic decomposition of benzene. *Nanotechnology* 2003;14:733–7.

73. Wang J-G, et al. Effect of catalyst preparation on carbon nanotube growth. *Mol Simult* 2003;29:667–70.

74. Cassel A.M, et al. Carbon nanotube networks by chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett* 2003;82:817–9.
75. Chen B, et al. Heterogeneous single-walled carbon nanotube catalyst discovery and optimization. *Chem Mater* 2002;14:1891.
76. Maruyama S, et al. Low-temperature synthesis of highpurity single-walled carbon nanotubes from alcohol. *Chem Phys Lett* 2002;360:229.
77. Murakami Y, et al. Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol. *Chem Phys Lett* 2003;374:53–8.
78. Willems I, et al. Control of the outer diameter of thin carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett* 2000;317:71–6.
79. Li Y, et al. Preparation of monodispersed Fe–Mo nanoparticles as the catalyst for CVD synthesis of carbon nanotubes. *Chem Mater* 2001;13:1008–14.
80. Cassel A.M, et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 1999;103:6484–92.
81. Cui H, et al. Growth behavior of carbon nanotubes on multilayered metal catalyst film in chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett* 2003;374:222–8.
82. Delzeit L, et al. Multi-layered metal catalysts for controlling the density of single-walled carbon nanotube growth. *Chem Phys Lett* 2001;348:368–74.
83. Franklin N.R, et al. Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-in. wafers. *Appl Phys Lett* 2001;79:4571.
84. Hafner J.H, et al. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles. *Chem Phys Lett* 1998;296:195–202.
85. Harutyunyan A.R, et al. CVD synthesis of single wall carbon nanotubes under “soft” conditions. *Nano Lett* 2002;2:525–30.
86. Su M, et al. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chem Phys Lett* 2000;322:321–6.
87. Su M, et al. Lattice-oriented growth of single-walled carbon nanotubes. *J Phys Chem B* 2000;104:6505.
88. Zheng B, Li Y, Liu J. CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. *Appl Phys A* 2002;74:345–8.
89. Yoon Y.J, et al. Growth control of single and multiwalled carbon nanotubes by thin film catalyst. *Chem Phys Lett* 2002;366:109–14.
90. Ago H, et al. Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles. *J Phys Chem B* 2001;105:10453.
91. Ago H, et al. Carbon nanotube synthesis using colloidal solution of metal nanoparticles. *Physica B* 2002;323:306–7.
92. Alvarez W, et al. Synergism of Co and Mo in the catalytic production of single-wall carbon nanotubes by decomposition of CO. *Carbon* 2001;39:547–58.
93. Herrera J.E, et al. Relationship between the structure/composition of Co–Mo catalysts and their ability to produce single-walled carbon nanotubes by CO disproportion. *J Catal* 2001;204:129–45.
94. Herrera J.E, et al. Loss of single-walled carbon nanotubes selectivity by disruption of the Co–Mo interaction in the catalyst. *J Catal* 2004; 221:354–64.

95. Kitiyanan B, et al. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co–Mo catalysts. *Chem Phys Lett* 2000;317:497–503.
96. Lan A, et al. Growth of single-wall carbon nanotubes within an ordered array of nanosize silica spheres. *Appl Phys Lett* 2002;81:433–5.
97. Liao X.Z, et al. Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth. *Appl Phys Lett* 2003;82:2694.
98. Murakami Y, et al. Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates. *Chem Phys Lett* 2003;377:49–54.
99. Tang S, et al. Controlled growth of single-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ over Mo/Co/MgO catalysts. *Chem Phys Lett* 2001;350:19–26.
100. Hu Y.H, et al. High-resolution transmission electron microscopy study of carbon deposited on the NiO/MgO solid solution catalysts. *J Catal* 1999;184:298–302.
101. Lueking A, Yang R.T. Hydrogen spillover from a metal oxide catalyst onto carbon nanotubes—implications for hydrogen storage. *J Catal* 2002;206:165–8.
102. Flahaut E, et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe,Co,Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solid solutions. *Chem Phys Lett* 1999;300:236–42.
103. Flahaut E, et al. Synthesis of single-walled carbon nanotube–Co–MgO composite powders and extraction of the nanotubes. *J Mater Chem* 2000;10:249–52.
104. M. Cassell, et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. V. 103, p. 6484–6492, 1999.
105. S. S. Fan, et al. Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties // *Science*. V. 283, p. 512–514, 1999.
106. J. Kong, et al. Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*. V. 292, p. 567–574, 1998.
107. M. Cassell, et al. Combinatorial optimization of heterogeneous catalysts used in the growth of carbon nanotubes // *Langmuir*. V. 17, p. 260–264, 2001.
108. Chen, G. et al. Heterogeneous single-walled carbon nanotube catalyst discovery and optimization // *Chemistry of Materials*, vol. 14, p. 1891–1896, 2002.
109. V. I. Merkulov, et al. Patterned growth of individual and multiple vertically aligned carbon nanofibers // *Applied Physics Letters*. V. 76, p. 3555–3557, 2000.
110. V. I. Merkulov, et al. Shaping carbon nanostructures by controlling the synthesis process // *Applied Physics Letters*. V. 79, p. 1178–1180, 2001.
111. M. Chhowalla, et al. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. V. 90, p. 5308–5317, 2001.
112. L. Valentini, et al. Formation of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition: Role of nitrogen and catalyst layer thickness // *Journal of Applied Physics*. V. 92, p. 6188–6194, 2002.
113. Z. F. Ren, et al. Growth of a single freestanding multiwall carbon nanotube on each nanonickel dot // *Applied Physics Letters*. V. 75, p. 1086–1088, 1999.
114. L. B. Zhu, et al. Growth and electrical characterization of high-aspect-ratio carbon nanotube arrays // *Carbon*. V. 44, p. 253–258, 2006.

115. R. Sen, et al. Metal-billed and hollow carbon nanotubes obtained by the decomposition of metal-containing free precursor molecules // Chemistry of Materials. V. 9, p. 2078—2081, 1997.
116. P. Nikolaev, et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // Chemical Physics Letters. V. 313, p. 91—97, 1999.
117. R. Andrews, et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization // Chemical Physics Letters. V. 303, p. 467—474, 1999.
118. C. J. Lee, et al. Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition // Chemical Physics Letters. V. 360, p. 250—255, 2002.
119. R. Andrews, et al. Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application // Accounts of Chemical Research. V. 35, p. 1008—1017, 2002.
120. Dai H, et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. Chem Phys Lett 1996;260:471—5.
121. S. A. C. Carabineiro, et al. Carbon Monoxide Oxidation Catalysed by Exo-templated Manganese Oxides // Catal Lett (2010) 134:217—227.
122. L.A. Aleshina, et al. Radiographic examination of carbon nanotissues manufactured over different catalysts // Russian Physics Journal, Vol. 53, No. 11, April, 2011.
123. S. Yu. Davydova, et al. Preparation of Carbon Nanomaterials through CH₄ Pyrolysis on (Co+Mo)/MgO Catalysts with Different Metal Contents // ISSN 0020_1685, Inorganic Materials, 2013, Vol. 49, No. 3, p. 252—256.
124. V. V. Chesnokov, et al. Growth of Carbon Nanotubes from Butadiene on a Fe—Mo—Al₂O₃ Catalyst // ISSN 0023_1584, Kinetics and Catalysis, 2010, Vol. 51, No. 2, p. 293—298.
125. Павлов А.А. и др. Исследование электрофизических характеристик структур на основе топологических массивов углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12 (137). С. 2-5.
126. Павлов А.А. и др. Влияние окисления катализатора на рост углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12 (137). С. 6-8.
127. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Рост углеродных нанотрубок при окислении катализатора // В сборнике: Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы. Труды XIII международной конференции. 2011. С. 6-8.
128. В. М. Самсонов, В. А. Хашин // Конденсированные среды и границы. V. 9, №4, 387, (2007).
129. Павлов А.А. и др. Влияние окисления катализатора на рост углеродных нанотрубок // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12 (137). С. 6-8.
130. Pavlov A.A., et al. Specificities of growth of topological arrays of carbon nanotubes // Nanotechnologies in Russia. 2012. T. 7. № 1-2. С. 22-27
131. Павлов А.А. и др. Формирование массива упорядоченных нанокатодов на основе углеродных нанотрубок методом наноимпринт литографии и процессов ПСХПО // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2013. № 3 (101). С. 43-47.
132. И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов // ЖЭТФ. Т. 35. С. 479, 1958.

133. В.В. Слезов, В.В. Сагалович. Диффузионный распад твердых растворов // УФН. Т. 151. 1987. С. 67.

134. V.V. Slezov. Theory of Diffusive Decomposition of Solid Solution // Physics Reviews, 1995, v. 17, p. 1.

135. С.А. Кукушкин, В.В. Слезов. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок // Изд.-во Наука. С. Петербург. 1996.

136. Bulyarskiy S. V., Pavlov A. A., et al. Influence of a Buffer Layer on the Formation of a Thin-Film Nickel Catalyst for Carbon Nanotube Synthesis // Technical Physics. – 2018. – Vol. 63. – № 12. – P. 1834–1839.

137. С.В. Булярский, А.С. Басаев. Термодинамика и кинетика адсорбции атомов и молекул углеродными нанотрубками // ЖЭТФ. 2009. Т. 135, № 4. С. 788–799.

138. Булярский С.В., Басаев А.С. Катализаторы роста углеродных нанотрубок // LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 117 с.

139. Amelinckx S., et al. // Science. 1995. V. 267. P. 1334–1338.

140. Chhowalla M., et al. // Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. P. 5308–5317.

141. Valentini L., et al. // Journal of Applied Physics. 2002. V. 92, P. 6188–6194.

142. Deal B.E., Grove A.S. // J.App.Phys. 1965. V. 36. P. 3770–3778.

143. Grove A.S. Physics and Technology of Semiconductor Device. Willey, New York, 1967, Ch.2.

144. Lagoudas D.C., et al. // Int. J. Engrg. Sci. 1995. V. 33. P. 2327–2343.

145. Entchev P.B., Lagoudas D.C., Slattey J.C. // Int. J. Engrg Sci. 2001. V. 39. P. 695–714.

146. Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges // Surf Sci 2002; 500: 218–41.

147. Kock A, et al. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. J Catal 1985;96:468–80.

148. Nishimura K, et al. In situ study of iron catalysts for carbon nanotube growth using X-ray diffraction analysis. Jpn J Appl Phys 2004; 43: L471–4.

149. Herreyre S, et al. Study by Mo'ssbauer spectroscopy and magnetization measurement of the evolution of iron catalysts used in the disproportionation of CO. J Phys Chem Solids 1997; 58: 1539–45.

150. Yoshida N, et al. Quantitative analysis of the magnetic properties of metal-capped carbon nanotube probe. Jpn J Appl Phys 2002; 41: 5013–6.

151. Arie T, et al. Carbon-nanotube probe equipped magnetic force microscope. J Vac Sci Technol B 2002;18:104–6.

152. Fan S. et al. Carbon nanotube arrays on silicon substrates and their possible application. Physica E 2000; 8: 179–83.

151. Zhang H, et al. Electrochemical Capacitive Properties of Carbon Nanotube Arrays Directly Grown on Glassy Carbon and Tantalum Foils // Carbon. 2008. V.46. P.822–824.

154. Lucia K. N., et al. Effect of Ni loading and reaction temperature on the formation of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over Ni/SiO₂ // J. Mater Sci. 2007. V.42. P.914–922.

155. Terrado E., et al. Optimizing catalyst nanoparticle distribution to produce densely-packed carbon nanotube growth // *Carbon*. 2009. V.47. P.1989-2001.
156. Булярский С.В. Нуклеация кластеров катализаторов при росте углеродных нанотрубок // *ЖТФ*. 2011. Т.81. С.64-70.
157. Vanhaecke E., et al. Catalytic Consequence of the Interface Between Iron Catalysts and Foils in Synthesis of Aligned Nanocarbons on Foils // *Top. Catal.* 2011. V.54. P.986–997.
158. Liu L., Fan S.-S. Carbon nanotube array and method for making same. // *US pat.* 2004/0109815A1, 2004 Jun.10. P.5-28.
159. Bulyarskiy S. V., Pavlov A. A., et al. Carbon Solubility in a Nickel Catalyst with the Growth of Carbon Nanotubes // *Russian Microelectronics*. – 2020. – Vol. 49. – № 1. – P. 25–29.
160. С.В. Булярский, А.А. Павлов и др. Влияние поверхностного натяжения на диффузию углерода в наночастицу катализатора // *Поверхность*. 2021. №1.
161. Bulyarskii SV, Oleinikov VP. Thermodynamical Evaluation of Point Defect Density and Impurity Solubility in Compound Semiconductors. *Phys Stat Sol (b)* 1987; 141(1):K7-K10.
162. Bulyarskii SV, Oleinikov VP. Thermodynamics of Defect Formation and Defect Interaction in Compound Semiconductors. *PhysStatSol (b)* 1988; 146(2): 439-447.
163. Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействия дефектов в полупроводниках. М.:Наука, 1997.345 стр.
164. T. Guo, et al. Self-assembly of tubular fullerenes, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 1069–10697
165. T. Guo, P. et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporisation, *Chem. Phys. Lett.* 243, 1995.-49-54p.
166. L. M. de la Chapelle, et al. A continuous wave CO₂ laser reactor for nanotube synthesis, *Proc. Electronic Properties Novel Materials-XVI Int. Winterschool - AIP Conf, Proc.*, Melville 1999,
167. H. Kuzmany, et al. (Springer, Berlin, Heidelberg 1999) 486 237- 240p
168. Kanchan M. et al. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic vapor decomposition (CVD) method : Optimization of various parameters for the maximum yield. *Pramana (Journal of physics)*. Indian Academy of Sciences. Vol.68. No.1, January 2007.-51-60p.
169. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов. Процессы конденсации тонких пленок // *УФН*. V. 168. № 10. 1083. (1998).
170. Б. М. Смирнов. Кластеры с плотной упаковкой // *УФН*. V. 162, № 1, 29–56, (1992); Б. М. Смирнов. Кластеры с плотной упаковкой и заполненной оболочкой // *УФН*. V. 163. № 10. 29–56. (1993).
171. R. C. Tolman. The defect of droplet size on surface tension // *J. Chem. Phys.* V. 17. № 2. С. 333–338. 1949.
172. K. K. Nanda. Size-dependent melting of nanoparticles: hundred yeas of thermodynamic model // *Pramana J. Phys.*, V. 72, № 4, 617–623, (2009).
173. С. Ш. Рехиашвили, Е. В. Кишტიкова. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ // *Письма ЖТФ*. Т. 32. № 10. С. 50–55. 2006;

174. V. M. Samsonov, O. A. Malkov. Thermodynamic model of crystallization and melting of small particals // Central European science journals. V. 2(1). P. 90–103. 2004;
175. C. Bréchégnac, et al. Nanomaterials and Nanochemistry // Springer: Berlin, Heidelberg, 2006 // P. Labastie and F. Calvo «Thermodynamics and Solid–Liquid Transitions». P. 55–87.
176. В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, Н. Ю. Сдобняков. О поверхностном натяжении малых объектов // Тез. докл. X Российской конф. по теплофизическим свойствам вещества. Казань: КГТУ, 2002. С. 165–166.
177. H. M. Lu and Q. Jiang Surface Tension and Its Temperature Coefficient for Liquid Metals// J. Phys. Chem. B 2005, 109, 15463-15468.
178. A. Steplewska, E. Borowiak-Palen. Study on the effect of the metal–support (Fe-MgO and Pt-MgO) interaction in alcohol-CVD synthesis of carbon nanotubes //J. Nanopart. Res. — 2011. — Vol.13. — P.1987–1994.
179. 17G. Bjskovic, S. Ratcovic, E. Kiss, O. Gexti. Carbon nanotubes purification constrains due to large Fe–Ni/Al₂O₃ catalyst particles encapsulation // Bull. Mater. Sci. — 2013. — Vol. 36. — P.1–7.
180. J. Cahn. Critical point wetting // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 66. P. 3667-3672.
- 181 D. Bonn, J. et al. Wetting and spreading //Rev. Mod. Phys. — 2009. — Vol. 81. — P. 739-805.
- 182.U. Thiele. Recent advances in and future challenges for mesoscopic hydrodynamic modelling of complex wetting // Coll. Surf. A. — 2018. — Vol.553. —P.487-495.
183. A. K. Shchekin, et al. The overlapping surface layers and the disjoining pressure in a small droplet // Coll. Surf. A. - 2019. -Vol. 574. - P.78-85.
184. P.E. L'vov, V.V. Svetukhin, S.V. Bulyarskii, A. A. Pavlov. Simulation of Wetting Phase Transitions in Thin Films // Phys. Sol State. — 2019 — Vol. 60 1872-81
185. A.A. Pahlavan, et al. Thin films in partial wetting: stability, dewetting and coarsening // J. Fluid Mech. 2018 — Vol. 845. —P. 642–81.
186. J. Becker, et al. Complex dewetting scenarios captured by thin-film models // Nature Mater. — 2003. — Vol. 2. — P. 59–63.
187. R. Limary, et al. Dynamics of Droplets on the Surface of a Structured Fluid Film: Late-Stage Coarsening // Langmuir. - 2003. -Vol. 19. - P. 2419–2424.
188. R. Limary, et al. Dewetting Instabilities in Thin Block Copolymer Films: Nucleation and Growth // Langmuir. — 1999. — Vol. 15. — P. 5617–5622.
189. D.G. Gromov, et al. Optimization of nanostructures based on Au, Ag, AuAg nanoparticles formed by thermal evaporation in vacuum for SERS applications. // Appl. Surf. Sci. — 2019. — Vol. 489. — P. 701-707.
190. D.G. Gromov, et al. Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum. // Phys. Sol. State. — 2015. —Vol. 57. — P. 173-180.
191. W.Y. Chen, et al. Atom probe study of irradiation-enhanced α' precipitation in neutron-irradiated Fe–Cr model alloys // J. Nucl. Mater. 2015. Vol. 462. P. 242–249.
192. Y. Peng, et al. Melting of Colloidal Crystal Films // Phys.Rev. Letters — 2010. — Vol. 104. — P.205703.
- 193.T. Tsuboi, et al. Fermi Liquid Effect on Tricritical Superconducting Transitions in Thin TiN Films under the Spin Paramagnetic Limitation// J. Phys. Soc. Jpn. — 1990. — Vol. 59 — P. 1314–1321.

194. H. Sakai. Surface-induced melting of small particles. // *Surf. Sci.* — 1996. — Vol. 351 — P. 285-291.
195. J. Brillo, I. Egry Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys // *J. Mater. Sci.* — 2005. — Vol. 40. — P. 2213-2216.
196. F. J. Cherne III, et al. Calculation of viscosity of liquid nickel by molecular dynamics methods // *Scripta Mater.* — 1998. — Vol. 39. — P. 1613-1616.
197. R. Brooks, et al. Measurement of viscosities of metals and alloys with an oscillating viscometer // *High Temp. High Press.* - 2001. - Vol. 33. - P. 73-82.
198. L.-Q. Chen, J. Shen. Application of semi-implicit Fourier-spectral method to phase field equations // *Comp. Phys. Comm.* - 1998. - Vol. 108. - P. 147-158.
199. P.E. L'vov, V.V. Svetukhin Simulation of the first order phase transitions in binary alloys with variable mobility // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* — 2017. — Vol. 25. — 075006.
200. S.Dai, Q. Du. Computational studies of coarsening rates for the Cahn–Hilliard equation with phase-dependent diffusion mobility // *J. Comp. Phys.* — 2016. — Vol. 310. — P. 85-108.
201. M. Miller, R. Forbes Atom-probe tomography: the local electrode atom probe. — 2014 — Springer:New York.
202. C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. — 2005. — John Wiley & Sons, Inc. — 8th edition.
203. S.A. Kukushkin, V.V. Slyozov. Disperse systems on the surface of solids. (Evolution approach): Mechanisms of thin film formation. — 1996. — Saint Petersburg: Nauka. [In Russian].
204. M. B. Gratton, T. P. Witelski. Transient and self-similar dynamics in thin film coarsening // *Physica D.* — 2009. — Vol. 238. — P. 2380 – 2394.
205. S.A. Kukushkin, T. V. Sakalo. Diffusional coalescence of island films on the real crystal surface in the case of layer-by-layer growth of islands — I. an isolated system // *Acta Metall. Mater.* — 1993. — Vol. 41, P.1237 – 1241.
206. T.V. Sakalo, S. A. Kukushkin. Diffusional coalescence of island films on the real crystal surface in the case of layer-by-layer growth of islands — IV. Theory and experiment // *Acta Metall. Mater.* — 1994. — Vol. 42. — P. 2803 – 2810.
207. Javey A., et al. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors // *Nature.* – 2003. – Vol. 424. – № 6949. – P. 654–657.
208. Zhou X., et al. Band structure, phonon scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors // *Physical review letters.* – 2005. – Vol. 95. – № 14. – P. 146805.
209. Rutherglen C., et al. Nanotube electronics for radiofrequency applications // *Nature nanotechnology.* – 2009. – Vol. 4. – № 12. – P. 811–819.
210. Dürkop T., et al. Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes // *Nano Letters.* – 2004. – Vol. 4. – № 1. – P. 35–39.
211. Li S., et al. Carbon Nanotube Transistor Operation at 2.6 GHz // *Nano Letters.* – 2004. – Vol. 4. – № 4. – P. 753–756.
212. Nougaret L., et al. 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters.* – 2009. – Vol. 94. – № 24. – P. 243505.

213. Wang C., et al. Radio frequency and linearity performance of transistors using high-purity semiconducting carbon nanotubes // *ACS nano*. – 2011. – Vol. 5. – № 5. – P. 4169–4176.

214. Steiner M., et al. High-frequency performance of scaled carbon nanotube array field-effect transistors // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101. – № 5. – P. 53123.

215. Hu Y., et al. Growth of high-density horizontally aligned SWNT arrays using Trojan catalysts // *Nature communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 6099.

216. Cao Y., et al. Radio Frequency Transistors Using Aligned Semiconducting Carbon Nanotubes with Current-Gain Cutoff Frequency and Maximum Oscillation Frequency Simultaneously Greater than 70 GHz // *ACS nano*. – 2016. – Vol. 10. – № 7. – P. 6782–6790.

217. Le Louarn A., et al. Intrinsic current gain cutoff frequency of 30GHz with carbon nanotube transistors // *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 90. № 23. – P. 233108.

218. Che Y., et al. Self-aligned T-gate high-purity semiconducting carbon nanotube RF transistors operated in quasi-ballistic transport and quantum capacitance regime // *ACS nano*. – 2012. – Vol. 6. – № 8. – P. 6936–6943.

219. Che Y., et al. T-gate aligned nanotube radio frequency transistors and circuits with superior performance // *ACS nano* - 2013 - Vol. 7, № 5. - P. 4343–4350.

220. Kocabas C., et al. High-frequency performance of submicrometer transistors that use aligned arrays of single-walled carbon nanotubes // *Nano letters*. – 2009. – Vol. 9. – № 5. – P. 1937–1943.

221. Wang Z., et al. Scalable fabrication of ambipolar transistors and radio-frequency circuits using aligned carbon nanotube arrays // *Advanced materials* (Deerfield Beach, Fla.). – 2014. – Vol. 26. – № 4. – P. 645–652.

222. Cao Y., et al. Radio frequency transistors based on ultra-high purity semiconducting carbon nanotubes with superior extrinsic maximum oscillation frequency // *Nano Research*. – 2016. – Vol. 9, № 2. – P. 363–371.

223. Cao Y., et al. High-performance radio frequency transistors based on diameter-separated semiconducting carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Vol. 108. – № 23. – P. 233105.

224. Baumgardner J. E., et al. Inherent linearity in carbon nanotube field-effect transistors // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91. – № 5. – P. 52107.

225. Mothes S., et al. Toward Linearity in Schottky Barrier CNTFETs // *IEEE Transactions on Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 14. – № 2. – P. 372–378.

226. Wang Z., et al. Large signal operation of small band-gap carbon nanotube-based ambipolar transistor: a high-performance frequency doubler // *Nano letters*. – 2010. – Vol. 10. – № 9. – P. 3648–3655.

227. Kocabas C., et al. Radio frequency analog electronics based on carbon nanotube transistors // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2008. – Vol. 105. – № 5. – P. 1405–1409.

228. Jensen K., et al. Nanotube radio // *Nano letters*. – 2007. – Vol. 7. – № 11. – P. 3508–3511.

229. Hanson G. W. Fundamental transmitting properties of carbon nanotube antennas // IEEE Transactions on Antennas and Propagation. – 2005. – Vol. 53. – № 11. – P. 3426–3435.
230. Doping of Carbon Nanotubes. / Сост. Sergey Bulyarskiy, Alexandr Saurrov. – Cham: Springer International Publishing, 2017: NanoScience and Technology. — 187 с.
231. Mauger M., Vu T.B. Vertically aligned carbon nanotube arrays for giant field emission displays // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2006. – № 24. – P. 997-1003.
232. Reyes-Mena A., et al. Miniature X-ray tubes utilizing carbon-nanotubebased cold cathodes // Advances in X-ray Analysis. – 2005. – V. 48. – P. 204-209.
233. Matsumoto T., et al. Point X-ray source using graphite nanofibers and its application to X-ray radiography // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82. – P. 1637-1639.
234. Saito Y., et al. Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters // Jpn. J. Appl. Phys. – 1998. – V. 37. – P. L346-L348.
235. Croci M., et al. A fully sealed luminescent tube based on carbon nanotube field emission // Microelectron. J. – 2004. – V. 35. – P. 329-336.
238. Yasutomo Y., et al. Frequency mixing with a tetrode vacuum transistor // Future of Electron Devices. – Kansai, 2012. – IEEE International Meeting.
237. Sabaut L., et al. Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2016. – V. 34. – P. 02G101-7.
238. Yuan X., et al. A Fully-Sealed Carbon-Nanotube Cold-Cathode Terahertz Gyrotron // Scientific Reports 6. – 2016. –Article number: 32936.
239. Paoloni C., et al. Design and Fabrication of a 1 THz Backward Wave Amplifier // Terahertz Science and Technology. – 2011. V.4. P. 1102-1110.
240. Rupesinghe N.L., et al. Field emission vacuum power switch using vertically aligned carbon nanotubes // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2003. V. 21. № 1. – P. 1071-1076.
241. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Влияние буферного слоя на формирование катализатора на основе тонкой пленки никеля для синтеза углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2018. Т. 88 № 12. С. 1873-1879.
241. Hu M.H., et al. Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates // J. Catal. – 2004. – V. 225. – № 1. – P. 230-239.
234. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Встраиваемый в технологию процесс CVD-роста УНТ с использованием каталитических тонких пленок СТ-МЕ-N-O // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. Вып. 2. С. 83-90.
235. Poretzky A.A., et al. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition // Appl. Phys. A. – 2005. – V. 81. – P. 223–240.
236. Булярский С.В., Павлов А.А., и др. Модель ограничения скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах // ПЖТФ. 2017. Т. 43. № 8. С. 1-9.
237. Louchev O.A., et al. Diffusion-controlled kinetics of carbon nanotube forest growth by chemical vapor deposition // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – P. 7622-7634.

238. Burmaka G.P., et al. Growth of Forest of Single-Walled Carbon Nanotubes at Inhomogenous Fluxes from Plasma // Problems of Atomic Science and Technology. – 2015. – № 1. – P. 184-186.

239. Dasgupta K., et al. Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – a review // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 171. – P. 841-869.

240. Kumar M., Ando Y. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2010. – V. 10. – P. 3739-3758.

241. Krasnikov D.V., et al. Influence of the growth temperature on the defective structure of the multi-walled carbon nanotubes // Phys. Status Solidi (b). – 2018. – V. 255. – P. 1700255-6.

242. Snoeck J.-W., et al. Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst // Journal of Catalysis. 1997. V.169. – P.250-262.

243. Becker M.J., et al. Separating the initial growth rate from the rate of deactivation in the growth kinetics of multi-walled carbon nanotubes from ethane over a cobalt-based bulk catalyst in a fixed-bed reactor // Carbon. – 2013. – V.58. – P.107-115.

244. Gommès C., et al. Influence of the operating conditions on the production rate of multi-walled carbon nanotubes in a CVD reactor // Carbon. – 2004. – V.42. – P.1473-1482.

245. Shukrullah S., et al. Parametric study on vapor-solid-solid growth mechanism of multiwalled carbon nanotubes // Materials Chemistry and Physics. – 2016. – V.176 – P.32-43.

246. Douven S., et al. Kinetic study of double-walled carbon nanotube synthesis by catalytic chemical vapor deposition over an Fe-Mo/MgO catalyst using methane as the carbon source // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 175. – P. 396-407.

247. Nanofibers: fabrication, performance, and applications / W.N. Chang, editor. – 2009. – ISBN 978-1-61668-288-0, 2009 by Nova Science Publishers, Inc.

248. Chen Ch., Zhang Y. Nanowelded Carbon Nanotubes: From Field-Effect Transistors to Solar Microcells.–Springer Heidelberg ordrecht London NewYork:2009.– 104 p.

249. Chang W.N. Nanofibers: Fabrication, Performance, and Applications. – Nova Science Publishers, Inc.: 2009. – 420 p.

250. Hagh A.K., et al. Carbon Nanotubes. Theoretical Concepts and Research Strategies for Engineers. – Apple Academic Press, Inc.: 2015. – 333 p.

251. Fan W., et al. Graphene-Carbon Nanotube Hybrids for Energy and Environmental Applications. – Springer: 2017. – 104 p.

252. Matsumoto K. Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes. Devices and Applications. – Springer Japan: 2015. – 289 p.

253. Klaus D. Sattler Carbon Nanomaterials. Sourcebook. Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds. – Boca Raton London New York: 2016. – 589 p.

254. Li W.Z., et al. Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition // Ren. Appl. Phys. A. 2002. V. 74. – P. 397-402.

255. Okada S., et al. Flame-assisted chemical vapor deposition for continuous gas-phase synthesis of 1-nm-diameter single-wall carbon nanotubes // *Carbon*. – 2018. – V. 138. – P. 1-7.

256. Hemraj-Benny T., et al. Microwave-assisted synthesis of single-walled carbon nanotube-supported ruthenium nanoparticles for the catalytic degradation of Congo red dye // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 216. P. 72-81.

257. Bulyarskii S.V., Oleinikov V.P. Thermodynamically Evaluation of Point Defect Density and Impurity Solubility in Compounds Semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1987. – V. 141. – P. K7-K10.

258. Bulyarskii S.V., Oleinikov V.P. Thermodynamics of Defect formation and Defect Interaction in Compound Semiconductors // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1988. – V. 146. –P. 439-447.

259. Булярский С.В., Фистуль В.В. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. М.: Наука, Физматлит. 1997. 351 с.

260. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // *Рос. хим. журнал*. 2004. Т. 48. №5. С. 12-20.

261. Norinaga K., Janardhanan V.M., Deutschmann O. Detailed Chemical Kinetic Modeling of Pyrolysis of Ethylene, Acetylene, and Propylene at 1073–1373 K with a Plug-Flow Reactor Model // *International Journal of Chemical Kinetics*. – 2008. – V. 40(4) – P. 199-208. – DOI: 10.1002/kin.20302.

262. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в четырех томах. / Л.В. Гуревич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Под ред. В.П. Глушко. Т. 2. Кн. 1. М.: Наука, 1979. 440 с.

263. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Metallurgiya, 1968. 314 с.

264. S.V. Bulyarskiy, A.A. Pavlov, et al. Vertically aligned carbon nanotube arrays growth modeling at different temperatures and pressures in reactor, *Diam. Relat. Mater.* 103 (2020) 107665.

265. S. V. Bulyarskiy, A. A. Pavlov, et al. Modeling of the Growth Kinetics of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Planar substrates and an Algorithm for Calculating Rate Coefficients of This Process.//*Inorganic Materials*, 2021, Vol. 57, No. 1, pp. 20–29.

266. Khan R.U., et al. Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor // *Molecules*. 2007. V.12. №3. P.290-296.

267. Song Y., Laursen S. Control of surface reactivity towards unsaturated CAC bonds and H over Ni-based intermetallic compounds in semi-hydrogenation of acetylene // *Journal of Catalysis*. 2019. V.372. P.151-162.

268. Fahmi A., Santen R.A. Density functional study of acetylene and ethylene adsorption on Ni (111) // *Surface Science*. 1997. V.371. P.53-62.

269. Жуховицкий А.А., Шварман Л.Ф. Физическая химия. М: Metallurgiya, 1968. 550 с.

270. Волков А.И., Жарений И.М. Большой химический справочник. М: Современная школа, 2005. 608 с.

271. Ситлз К. Металлы. М: Металлургия, 1980. 446 с.
272. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 245 с.
273. Siegel D.J., Hamilton J.C. Computational study of carbon segregation and diffusion within a nickel grain boundary // *Acta Materialia*. 2005. V.53. P.87-96.
274. Seah C.-M., et al. Growth of uniform thin-walled carbon nanotubes with spin-coated Fe catalyst and the correlation between the pre-growth catalyst size and the nanotube diameter // *J. Nanopart. Res.* 2013. V.15. №1. P.1371-10.
275. Stepievska A., et al. Study on the effect of the metal-support (Fe-MgO and Pt-MgO) interaction in alcohol-CVD synthesis of carbon nanotubes // *J. Nanopart. Res.* 2011. V.13. №5. P.1987-1994.
276. Boskovic G., et al. Carbon nanotubes purification constrains due to large Fe-Ni/Al₂O₃ catalyst particles encapsulation // *Bull. Mater. Sci.* 2013. V.36. №1. P.1-7.
277. S.V. Bulyarskiy, A.A. Pavlov, et al. Nitrogen in carbon nanotubes // *Diamond and Related Materials*. 109, 2020 108042.
278. S. V. Bulyarskiy, A. A. Pavlov, et al. Modeling of the Growth Kinetics of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays on Planar Substrates and an Algorithm for Calculating Rate Coefficients of This Process// *Inorganic Materials*, 2021, Vol. 57, No. 1, pp. 20–29.
279. Morelos-Gómez A., et al. Modified Carbon Nanotubes. // *Springer Handbook of Nanomaterials* / Под ред. Robert Vajtai. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. – С. 189–232.
280. Bom D., et al. Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry // *Nano Letters*. - 2002. – Т. 2. – № 6. – С. 615–619.
281. Ghosh P., et al. Bamboo-shaped aligned CN x nanotubes synthesized using single feedstock at different temperatures and study of their field electron emission // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2008. – Т. 41. – № 15. – С. 155405.
282. Vanyorek L., et al. Application of nitrogen doped bamboo-like carbon nanotube for development of electrically conductive lubricants // *Journal of Materials Research and Technology*. - 2019. – Т. 8. – № 3. – С. 3244–3250.
283. Cao Y., et al. Review of Electronics Based on Single-Walled Carbon Nanotubes // *Topics in current chemistry* (Cham). 2017. T. 375. № 5. C. 75.
284. Idrees M., et al. Polyborosilazane derived ceramics - Nitrogen sulfur dual doped graphene nanocomposite anode for enhanced lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. - 2019. – Т. 296. – С. 925–937.
285. Du W., et al. Biological cell template synthesis of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres/MnO₂ composites for high-performance asymmetric supercapacitors // *Electrochimica Acta*. - 2019. – Т. 296. – С. 907–915.
286. Zhang Q., et al. KOH Activated Nitrogen Doped Hard Carbon Nanotubes as High Performance Anode for Lithium Ion Batteries // *Electronic Materials Letters*. - 2018. – Т. 14. – № 6. – С. 755–765
287. Guoping W., et al. A modified graphite anode with high initial efficiency and excellent cycle life expectation // *Solid State Ionics*. - 2005. – Т. 176. – 9-10. – С. 905–909.

288. Hafiz S. M., et al. Nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes decorated with copper(I) oxide nanoparticles with enhanced capacitive properties // *Journal of Materials Science*. - 2017. - Т. 52. - № 11. - С. 6280–6290.
289. Mehrali M., et al. Experimental and numerical investigation of the effective electrical conductivity of nitrogen-doped graphene nanofluids // *Journal of Nanoparticle Research*. - 2015. - Т. 17. - № 6. - С. 509.
290. Seyed Shirazi S. F., et al. Nitrogen doped activated carbon/graphene with high nitrogen level: Green synthesis and thermo-electrical properties of its nanofluid // *Materials Letters*. - 2015. - Т. 152. - С. 192–195.
291. Maiyalagan T., Viswanathan B. Template synthesis and characterization of well-aligned nitrogen containing carbon nanotubes // *Materials Chemistry and Physics*. - 2005. - Vol. 93. - 2-3. - P. 291–295.
292. Stephan O., et al. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen // *Science (New York, N.Y.)*. - 1994. - Vol. 266. - № 5191. - P. 1683–1685.
293. Feng J.-M., et al. Controlled growth of high quality bamboo carbon nanotube arrays by the double injection chemical vapor deposition process // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. - Vol. 473. - 1-2. - P. 238–243.
294. Nxumalo E. N., et al. CVD synthesis of nitrogen doped carbon nanotubes using ferrocene/aniline mixtures // *Journal of Organometallic Chemistry*. - 2008. - Vol. 693. - № 17. - P. 2942–2948.
295. Tao X. Y., et al. Large-scale CVD synthesis of nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes with controllable nitrogen content on a $\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x}\text{MoO}_4$ catalyst // *Diamond and Related Materials*. - 2007. - Vol. 16. - № 3. - P. 425–430.
296. Usachov D., et al. Nitrogen-doped graphene: efficient growth, structure, and electronic properties // *Nano letters*. 2011. Vol. 11. - № 12. - P. 5401–5407.
297. Mondal K. C., et al. Boron mediated synthesis of multiwalled carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Chemical Physics Letters*. - 2007. - Vol. 437. - 1-3. - P. 87–91.
298. Ewels C. P., Glerup M. Nitrogen doping in carbon nanotubes // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. - 2005. - Vol. 5. - № 9. - P. 1345–1363.
299. van Dommele S., et al. Nitrogen-containing carbon nanotubes as solid base catalysts // *Chemical communications (Cambridge, England)*. 2006. № 46. P. 4859–4861
300. van Dommele S., et al. Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes // *Carbon* 2008. Vol 46 № 1 P. 138–148.
301. Ayala P., et al. The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potential applications // *Carbon*. - 2010. - Vol. 48. - № 3. - P. 575–586.
302. Robertson J., Davis C. A. Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon // *Diamond and Related Materials*. - 1995. - Vol. 4. - № 4. - P. 441–444.
303. Ma J., et al. Disorder effect on electronic and optical properties of doped carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2006. Vol. 74. № 20. - P. 205401.
304. Chun K.-Y., Lee C. J. Potassium Doping in the Double-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2008. - Vol. 112. - № 12. - P. 4492–4497.

305. Smith B. W., et al. Encapsulated C60 in carbon nanotubes // *Nature*. – 1998. – Vol. 396. – № 6709. – P. 323–324.
306. Shinohara H. Endohedral metallofullerenes // *Reports on Progress in Physics*. – 2000. – Vol. 63. – № 6. – P. 843–892.
307. Prasad B. L. V., et al. Intercalated nanographite: Structure and electronic properties // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64. – № 23. – P. 235407.
308. Liu X., et al. Electronic and optical properties of alkali-metal-intercalated single-wall carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2003. Vol. 67. № 12. P.56.
309. Liu X., et al. Electronic properties of FeCl₃-intercalated single-wall carbon nanotubes // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – № 20. – P. 205405.
310. Ewels C. P., et al. Nitrogen and boron doping in carbon nanotubes. // *Chemistry of Carbon Nanotubes* // *Chemistry of carbon nanotubes* / Vladimir A. Basiuk, Elena V. Basiuk. – Stevenson Ranch, CA: American Scientific Publishers, 2008.
311. Biddinger E. J., et al. Nitrogen-Containing Carbon Nanostructures as Oxygen-Reduction Catalysts // *Topics in Catalysis*. 2009. Vol. 52. № 11. – P. 1566–1574.
312. Nxumalo E. N., et al. The influence of nitrogen sources on nitrogen doped multi-walled carbon nanotubes // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2010. – Vol. 695. – № 24. – P. 2596–2602.
313. Ghosh P., et al. Bamboo-shaped aligned CN x nanotubes synthesized using single feedstock at different temperatures and study of their field electron emission // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Vol. 41. – № 15. – P. 155405.
314. Zhang X. X., et al. Microstructure and growth of bamboo-shaped carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters*. 2001. Vol. 333. № 6. – P. 509–514.
315. Wang Y. Y., et al. Experimental studies of the formation process and morphologies of carbon nanotubes with bamboo mode structures // *Diamond and Related Materials*. – 2004. – Vol. 13. – 4-8. – P. 1287–1291.
316. Kudashov A. G., et al. Influence of Ni–Co Catalyst Composition on Nitrogen Content in Carbon Nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 26. – P. 9048–9053.
317. Lin C. H., et al. The role of nitrogen in carbon nanotube formation // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – Vol. 12. – 10-11. – P. 1851–1857.
318. Sumpter B. G., et al. Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation // *ACS nano*. – 2007. – Vol. 1. – № 4. – P. 369–375.
319. Bajpai V., Dai L., Ohashi T. Large-scale synthesis of perpendicularly aligned helical carbon nanotubes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 16. – P. 5070–5071.
320. Saito Y., Yoshikawa T. Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel // *Journal of Crystal Growth*. – 1993. – Vol. 134. – 1-2. – P. 154–156.
321. Andrews R., et al. Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization // *Chemical Physics Letters*. – 1999. – Vol. 303. – 5-6. – P. 467–474.
322. Lee C. J., et al. Synthesis of bamboo-shaped carbon–nitrogen nanotubes using C₂H₂–NH₃–Fe(CO)₅ system // *Chemical Physics Letters*. – 2002. – Vol. 359. – 1-2. – P. 115–120.

323. Qian D., Andrews R., Jacques D., Kichambare P., et al. Low-temperature synthesis of large-area CN_x nanotube arrays // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2003. – Vol. 3. – 1-2. – P. 93–97.
324. Terrones M., et al. Efficient route to large arrays of CN_x nanofibers by pyrolysis of ferrocene/melamine mixtures // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 75. – № 25. – P. 3932–3934.
325. Terrones M., et al. Controlled production of aligned-nanotube bundles // *Nature*. – 1997. – Vol. 388. – № 6637. – P. 52–55.
326. Che R., et al. Fe₂O₃ particles encapsulated inside aligned CN_x nanotubes // *Applied Physics Letters*. – 2003. – Vol. 82. – № 19. – P. 3319–3321.
327. Tang C., et al. Structure and nitrogen incorporation of carbon nanotubes synthesized by catalytic pyrolysis of dimethylformamide // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42. – 12-13. – P. 2625–2633.
328. Wang X., et al. Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine // *Carbon*. 2001. – Vol. 39. – № 10. – P. 1533–1536.
329. Becker M., et al. Efficient access to bamboo-like carbon micro and nanofibers by pyrolysis of zinc cyanamide // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2001. – Vol. 62. – № 8. – P. 1431–1433.
330. Yadav R. M., et al. Effect of Growth Temperature on Bamboo-shaped Carbon-Nitrogen (C-N) Nanotubes Synthesized Using Ferrocene Acetonitrile Precursor // *Nanoscale research letters*. 2008. Vol. 4. № 3. P. 197–203.
331. Jiang J., et al. Synthesis and growth mechanism of Fe-catalyzed carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2006. – Vol. 244. – № 2. – P. 327–332.
332. Lee C. J., Park J. Growth model of bamboo-shaped carbon nanotubes by thermal chemical vapor deposition // *Applied Physics Letters*. – 2000. – Vol. 77. – № 21. – P. 3397–3399.
333. Trasobares S., et al. Compartmentalized CN_x nanotubes: Chemistry, morphology, and growth // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 116. – № 20. – P. 8966–8972.
334. Sharma R. B., et al. Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes // *Chemical Physics Letters* 2006. Vol. 428, 1-3 P. 102-108.
335. Li Y., et al. Mass production of high-quality multi-walled carbon nanotube bundles on a Ni/Mo/MgO catalyst // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 2. P. 295–301.
336. Tan P., et al. Probing the phonon dispersion relations of graphite from the double-resonance process of Stokes and anti-Stokes Raman scatterings in multi-walled carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2002. Vol. 66. № 24. P. 245410.
337. Lv W., et al. Nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalysis towards oxidation of NO // *Microchimica Acta*. – 2010. – Vol. 170. – 1-2. – P. 91–98.
338. Li W. Z., et al. Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition // *Applied Physics A*. – 2002. – T. 74. – № 3. – C. 397–402.

339. Deng W., et al. Alignment and structural control of nitrogen-doped carbon nanotubes by utilizing precursor concentration effect // *Nanotechnology*. - 2014. - Т. 25. - № 47. - С. 475601.

340. Ding Q., et al. Large-scale and controllable synthesis of metal-free nitrogen-doped carbon nanofibers and nanocoils over water-soluble Na_2CO_3 // *Nanoscale research letters*. - 2013. - Т. 8. - № 1. - С. 545.

341. Dorjgotov A., et al. Activity and active sites of nitrogen-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction // *Journal of Applied Electrochemistry*. - 2013. - Т. 43. - № 4. - С. 387–397.

342. Feng X., et al. The synthesis of nitrogen-doped carbon nanotubes/gold composites and their application to the detection of thioridazine // *Journal of Solid State Electrochemistry*. - 2012. - Т. 16. - № 8. - С. 2691–2698.

343. Hachimi A., et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes Using Injection-Vertical Chemical Vapor Deposition: Effects of Synthesis Parameters on the Nitrogen Content // *Journal of Nanomaterials*. - 2015. - Т. 2015. - С. 1–9.

344. Hung T.-F., et al. Influence of pyrolysis temperature on oxygen reduction reaction activity of carbon-incorporating iron nitride/nitrogen-doped graphene nanosheets catalyst // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Т. 38. № 10. - С. 3956–3962.

345. Iwasaki T., et al. Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanocoils with Adjustable Morphology Using Ni—Fe Layered Double Hydroxides as Catalyst Precursors // *Nanomaterials and Nanotechnology*. 2015. Т. 5. С. 3.

346. Li X., et al. Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes by pyrolysis of melamine // *Applied Physics A*. - 2013. - Т. 113. - № 3. - С. 735–739.

347. Lv W., et al. Nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes and their electrocatalysis towards oxidation of NO // *Microchimica Acta*. - 2010. - Т. 170. - 1-2. - С. 91–98.

348. Lv W.-X., et al. Influence of NH_3 flow rate on pyridine-like N content and NO electrocatalytic oxidation of N-doped multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Nanoparticle Research*. - 2011. - Т. 13. - № 6. - С. 2351–2360.

349. Jang J. W., et al. Structural study of nitrogen-doping effects in bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. - 2004. - Т. 84. - № 15. - С. 2877–2879.

350. Wu X., et al. Synthesis of nitrogen-doped horn-shaped carbon nanotubes by reduction of pentachloropyridine with metallic sodium // *Carbon*. - 2007. - Т. 45. - № 11. - С. 2253–2259.

351. Xing T., et al. Observation of active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped multilayer graphene // *ACS Nano*. - 2014. - Т. 8. - № 7. - С. 6856–6862.

352. Yang J. H., et al. Nitrogen-incorporated multiwalled carbon nanotubes grown by direct current plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. - 2005. - Т. 23. - № 3. - С. 930.

353. Yu D., et al. Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Co-doped with Phosphorus and Nitrogen as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction // *The journal of physical chemistry letters*. - 2012. - Т. 3. - № 19. - С. 2863–2870
354. Ayala P., et al. Tailoring N-Doped Single and Double Wall Carbon Nanotubes from a Nondiluted Carbon/Nitrogen Feedstock // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2007. - Т. 111. - № 7. - С. 2879–2884.
355. Luo Z., et al. Pyridinic N doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. Т. 21. № 22. С. 8038.
356. Chan L. H., et al. Resolution of the binding configuration in nitrogen-doped carbon nanotubes // *Physical Review B*. - 2004. - Т. 70. - № 12. - С. 307.
357. Chuang C.-H., et al. Spectro-Microscopic Study of Laser-Modified Carbon Nanotubes. // *Electronic Properties of Carbon Nanotubes* / Под ред. Jose Mauricio Marulanda: InTech, 2011.
358. Morant C., et al. Characterization of nitrogen-doped carbon nanotubes by atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption near edge spectroscopy // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. - 2009. - Т. 9. - № 6. - С. 3633–3638.
359. Huang J.-Q., et al. Efficient synthesis of aligned nitrogen-doped carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor // *Catalysis Today*. 2012. Т. 186. № 1. С. 83–92.
360. Webster S., et al. Raman Characterization of Nitrogen Doped Multiwalled Carbon Nanotubes // *MRS Proceedings*. - 2003. - Т. 772. - М7.8.
361. Rao, et al. Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes // *Science (New York)*. 1997. Т. 275. № 5297. С. 187–191.
362. Kataura H., et al. Formation of Thin Single-Wall Carbon Nanotubes by Laser Vaporization of Rh/Pd-Graphite Composite Rod // *Japanese Journal of Applied Physics*. - 1998. - Т. 37. - Part 2, No. 5B. - L616-L618.
363. Kasuya A., et al. Evidence for Size-Dependent Discrete Dispersions in Single-Wall Nanotubes // *Physical Review Letters*. 1997. Т. 78. - № 23. - С. 4434–4437.
364. Pimenta M. A., et al. Resonant Raman Effect in Single-wall Carbon Nanotubes // *Journal of Materials Research*. - 1998. - Т. 13. - № 9. - С. 2396–2404.
365. Journet C., et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique // *Nature*. 1997. Т. 388. № 6644. С. 756–758.
366. Dresselhaus M. S., et al. Structure of Fullerenes. // *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*: Elsevier, 1996. - С. 60–79.
367. Yu J., et al. Phonons in Graphitic Tubules // *Europhysics Letters (EPL)*. - 1995. - Т. 32. - № 1. - С. 43–48
368. Pimenta M. A., et al. Raman modes of metallic carbon nanotubes // *Physical Review B*. - 1998. - Т. 58. - № 24. - R16016-R16019.
369. Dresselhaus M. S., et al. Raman Scattering in Carbon Materials. // *Analytical applications of Raman spectroscopy* / Под ред. Michael J. Pelletier. - Osney Mead Oxford, Malden MA: Blackwell Science, 1999. - С. 367–434.
370. Saito Y., et al. High yield of single-wall carbon nanotubes by arc discharge using Rh–Pt mixed catalysts // *The Journal of Chemical Physics*. - 1998. - Т. 294. - № 6. - С. 593–598.

371. Sugano M., et al. Resonance Raman scattering and diameter-dependent electronic states in single-wall carbon nanotubes // *The Journal of Chemical Physics*. - 1998. - Т. 292. - 4-6. - С. 575–579.

372. Kuzmany H., et al. Spectroscopic analysis of different types of single-wall carbon nanotubes // *Europhysics Letters (EPL)*. 1998. Т. 44. № 4. С. 518–524.

373. Kasuya A., et al. Resonant Raman scattering and the zone-folded electronic structure in single-wall nanotubes // *Physical Review B*. - 1998. - Т. 57. - № 9. - С. 4999–5001.

374. Anglaret E., et al. Raman characterization of single wall carbon nanotubes prepared by the solar energy route // *Carbon*. 1998. Т. 36. № 12. С. 1815–1820.

375. Kuzmany H., et al. Vibrational spectra of single wall carbon nanotubes // *Carbon*. - 1998. - Т. 36. - 5-6. - С. 709–712.

376. Matthews M. J., et al. Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials // *Physical Review B*. - 1999. - Т. 59. № 10. R6585-R6588.

377. Saitō R., et al. *Physical properties of carbon nanotubes*. - London: Imperial College Press, 1998. — 272 c.

378. Jishi R. A., et al. Phonon modes in carbon nanotubes // *The Journal of Chemical Physics*. - 1993. - Т. 209. - № 1-2. - С. 77–82.

379. Dresselhaus M. S., et al. *First and Second-Order Resonant Raman Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*. // *Science and Application of Nanotubes* / Под ред. М. F. Thorpe, D. Tománek, R. J. Enbody. - Boston: Kluwer Academic Publishers, 2002. - С. 253–274.

380. Дрессельхаус М., др. *Рассеяние света в твердых телах*. Вып. 3. Москва: Мир, 1985. Т. 3. 312 с.

381. Eklund P. C., et al. Vibrational modes of carbon nanotubes; Spectroscopy and theory // *Carbon*. - 1995. - Т. 33. - № 7. - С. 959–972.

382. Jorio A., et al. Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering // *Physical Review B*. - 2005. - Т. 72. - № 7. - С. 75207.

383. Jorio A., et al. Linewidth of the Raman features of individual single-wall carbon nanotubes // *Physical Review B*. 2002. Т. 66. - № 11. - С. 115411.

384. Jorio A., et al. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering // *Physical Review Letters*. - 2001. - Т. 86. - № 6. - С. 1118–1121.

385. Dresselhaus M. S., et al. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // *Physics Reports*. - 2005. - Т. 409. - № 2. - С. 47–99.

386. Sadezky A., et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information // *Carbon*. - 2005. - Т. 43. - № 8. - С. 1731–1742.

387. Wang Y., et al. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra // *Chemistry of Materials*. 1990. Т. 2. - № 5. - С. 557–563.

389. Jawhari T., et al. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials // *Carbon*. - 1995. - Т. 33. - № 11. - С. 1561–1565.

390. Cuesta A., et al. Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon*. - 1994. - Т. 32. - № 8. - С. 1523–1532.

391. Dippel B., et al. NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot // *Physical Chemistry Chemical Physics*. - 1999. - Т. 1. - № 20. - С. 4707–4712.
392. Ahn H.-S., et al. Field emission of doped carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. - 2006. - Т. 88. - № 9. - С. 93122.
393. Qiao L., et al. Field emission properties of N-doped capped single-walled carbon nanotubes: a first-principles density-functional study // *The Journal of Chemical Physics*. - 2007. - Т. 126. - № 16. - С. 164702.
394. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis // *Analytical Chemistry*. - 1957. - Т. 29. - № 11. - С. 1702–1706.
395. Hsieh Y.-C., et al. Thermal Analysis of Multi-walled Carbon Nanotubes by Kissinger's Corrected Kinetic Equation // *Aerosol and Air Quality Research*. - 2010. - Т. 10. - № 3. - С. 212–218.
396. Bulyarskiy S., Pavlov A. et al. Oxygen interaction with electronic nanotubes. Doping of Carbon Nanotubes. / Сост. Sergey Bulyarskiy, Alexandr Saurov. – Cham: Springer International Publishing, 2017. № 9783319558820. С. 103–113.
397. Saurov A., Bulyarskiy S., Bogdanova D.A., Pavlov A. Nitrogen interaction with carbon nanotubes: adsorption and doping. Doping of Carbon Nanotubes. / Сост. Sergey Bulyarskiy, Alexandr Saurov. – Cham: Springer International Publishing, 2017. № 9783319558820. С. 115–169.
398. Doping of Carbon Nanotubes. / Сост. Sergey Bulyarskiy, Alexandr Saurov. – Cham: Springer International Publishing, 2017. – Серия NanoScience and Technology. — 187 с.
399. S.V. Bulyarskiy, A.A. Pavlov, et al. Stability of Field Emission from a Single Carbon Nanotube // *Tech. Phys.* 63 (2018) 894–899.
400. S.V. Bulyarskiy, A.A. Pavlov, et al. Thermal field emission from carbon nanotubes, in: 2017 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IEEE, 10.07.2017 - 14.07.2017, pp. 156–157.
401. S.V. Bulyarskiy, A.A. Pavlov, et al. Modeling of novel multi-electrode structure for CNT based field emission devices, in: 2017 30th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), IEEE, 10.07.2017 - 14.07.2017, pp. 250–251.
402. S. V. Bulyarskiy, A. A. Pavlov, et al. Increased Efficiency and Duration of Emission from Carbon Nanotubes Processed in Ammonia Plasma.// *Technical Physics Letters*, 2020, Vol. 46, No. 10, pp. 996–999.
403. Ostrikov K., Xu S. Y. Plasma-aided nanofabrication. — Wiley-VCH, Germany, 2007. — 315 p.
404. Ostrikov K., et al. Plasma Nanoscience: from Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids // *Advances in Physics*. 2013. Vol. 62, No. 02. — P. 113–124.
405. Trulli M. G., et al. Towards highly stable aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes: the effect of oxygen plasma functionalization // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2017. — Vol. 491. — P. 255–264.
406. Chen C., Liang B., Ogino A. Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment // *Journal of Physical chemistry C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 7659–7665.
407. Chen C., et al. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H₂O plasma treatment // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20, Iss. 2. — P. 153–156.

408. Mishra P., et al. Surface modification of MWCNTs by O₂ plasma treatment and its exposure time dependent analysis by SEM, TEM and vibrational spectroscopy // *Superlattices and Microstructures*. 2013. Vol. 64. P. 399–407.
409. Xu T., et al. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma // *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 253, Iss. 22. P. 8945–8951.
410. Zhongyu Hou, et al. Ar, O₂, CHF₃, and SF₆ plasma treatments of screen-printed carbon nanotube films for electrode applications. // *Carbon* 46 (2008) p.405–413.
411. Kim D.H., et al. Effects of the ion irradiation of screen-printed carbon nanotubes for use in field emission display applications. // *Carbon* 42 (2004) p.1807–1812.
412. Liu Y.M., et al. Plasma etching carbon nanotube arrays and the field emission properties. // *Diam Relat Mater* 13 (2004) p.1609–16.
413. Zhang J.H., et al. Effects of ion impinging on the microstructure and field emission of carbon nanotubes. // *Solid State Commun* 127 (2003) p.289–93.
414. Quinn B.M., Lemay S.G. Single-walled carbon nanotubes as templates and interconnects for nanoelectrodes. // *Adv. Mater* 18 (2006) p.855–859.
415. Gohel A., et al. Field emission properties of N₂ and Ar plasma-treated multi-wall carbon nanotubes. // *Carbon* 43 (2005) p.2530–2535.
416. Zhi C.Y., et al. Enhanced field emission from carbon nanotubes by hydrogen plasma treatment. // *Appl Phys Lett* 81 (2002) p.1690–2.
417. K. S. Han, et al. Atmospheric-pressure plasma treatment to modify hydrogen storage properties of multiwalled carbon nanotubes. // *Applied physics letters* 86, (2005) 263105.
418. B. J. Lyon, M. Gharib Morphology Engineering of Hollow Carbon Nanotube Pillars by Oxygen Plasma Treatment. // *Carbon* (2014).
419. S. W. Ham, et al. Effect of Oxygen Plasma Treatment on Carbon Nanotube-Based Sensors // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 14 (2014) p.8476-8481
420. Быстров С.Г., Шуклин С.Г. Функционализация углеродных многослойных нанотрубок в низкотемпературной плазме. // *Химическая физика и мезоскопия*. Том 13. №4 2011. p.511-515.
421. Guangyu Zhang, et al. Hydrogenation and Hydrocarbonation and Etching of Single-Walled Carbon Nanotubes. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 6026-6027
422. J. G. Jones, et al. Nitrogen and hydrogen plasma treatments of multiwalled carbon nanotubes. // *Journal of Vacuum Science & Technology B* 26, 995 (2008).
423. Y. Wang, et al. Aligned carbon nanofibres by a low-energy dark discharge for field emission and optoelectronics // *Nanotechnology*. 17(2), 501—505 (2006).
424. T. K. Ghosh, M. A. Prelas, *Energy Resources and Systems: Volume 2: Renewable Resources*, Springer Science+Business Media B. V. 2011, p. 495—628.
425. L. L. Vasiliev, et al. Activated carbon and hydrogen adsorption storage // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 633—651. 2007 Springer.
426. A. C. Dillon, et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature*. 1997. V. 386. C. 377—379.
427. K. K. Murata, K. Kaneko. Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn assembly // *J. Phys. Chem. B.*, 2002. V. 106, P. 1132—1138.

428. V. Gayathri, R. Geetha, Hydrogen adsorption in defected carbon nanotubes // *Adsorption*. 2007. V. 13. P. 53—60.
429. Y. Ye, et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 2307—2309.
430. C. Liu, et al. Hydrogen in single-walled carbon nanotubes at room temperature // *Science*. 1999. V. 286. P. 1127—1132.
431. K. K. Murata, K. Kaneko, Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn assembly // *J. Phys. Chem. B.*, 2002. V. 106, P. 1132—1138.
432. Y. Ye, et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. P. 2307—2309.
433. A. G. Lipson, et al. Hydrogen accumulation by single-walled carbon nanotubes encapsulated in the palladium matrix // ISSN 0012-5016, *Doklady Physical Chemistry*, 2007, V. 414, part 2, p. 143—146.
434. Zhu H., et al. Hydrogen adsorption in bundles of well-aligned carbon nanotubes at room temperature // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 178, № 1-4, p. 50-55.
435. Ye Y., et al. Hydrogen adsorption and cohesive energy of single-walled carbon nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74, № 16, p. 2307—2309.
436. Liu C., et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature // *Science*. 1999. V. 286, № 5442, p. 1127—1129.
437. Loutfy R. O., et al. Physical Hydrogen Storage on Nanotubes and Nanocarbon Materials // *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* edited by E. Ösawa—Berlin—Heidelberg: Springer. 2002. P. 327—339.
438. Ning G. Q., et al. Hydrogen storage in multi-wall carbon nanotubes using samples up to 85 g // *Appl. Phys. A*. 2004. V. 78, № 7. P. 955—959.
439. Dillon A. C., et al. Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage // *Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 9—11 May 2000, San Ramon, California. NREL/CP-570-28890. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory Vol. II: p. 421—440; NREL Report No. CP-570-32301.
440. Dillon A. C. Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage // *Proceedings of the 1999 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 4—6 May 1999, Lakewood, Colorado. NREL/CP-570-26938. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory Vol. II: p. 422—438; NREL Report No. CP-570-32269.
441. Dillon A. C., et al. Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage // *Proceedings of the 2001 U.S. DOE Hydrogen Program Review*, 17—19 April 2001, Baltimore, Maryland. NREL/CP-610-30535. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory p. 478—494; NREL Report No. CP-610-32314.
442. Nutzenadel C., et al. Electrochemical storage of hydrogen in nanotube materials *Electrochem // Solid State Lett.* 1999. V. 2, № 1. P. 30—32.
443. Rajalakshmi N., et al. Electrochemical investigation of single-walled carbon nanotubes for hydrogen storage // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45, № 27. P. 4511—4525.
444. Gordillo M. C., et al. Isotopic effects of hydrogen adsorption in carbon nanotubes // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 65, № 1, 014503.

445. Williams K.A., Eklund P.C., Monte Carlo simulations of H₂ physisorption in finite-diameter carbon nanotube ropes // *Chem. Phys. Lett.* 2000. V. 320, № 3—4. P. 352—358.

446. Hammes-Schiffer S., Tully J. C., Proton transfer in solution: Molecular dynamics with quantum transitions // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101, № 6. P. 4657—4667.

447. Tully J. C., Molecular dynamics with electronic transitions // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93, № 2. P. 1061—1071.

448. Федоров А.С., Сорокин П.Б., Плотность и термодинамика водорода, адсорбированного на поверхности однослойных углеродных нанотрубок // *Физика твердого тела.* 2006. Т.48.№ 2. С. 377—382.

448. Cheng H., et al. Molecular dynamics simulations of hydrogen adsorption in finite and infinite bundles of single walled carbon nanotubes // *Molecular Materials with Specific Interactions – Modeling and Design.* 2007. V. 4. P. 469—485.

450. Zidan R., et al. Doped Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage // *Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technology, FY 2003 Progress Report*, 2003.

451. Zhang Z., Cho K., Ab initio study of hydrogen interaction with pure and nitrogen-doped carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 75, № 7, 075420.

452. Fujimoto Y., Saito S., Structure and stability of hydrogen atom adsorbed on nitrogen-doped carbon nanotubes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011. V. 302, № 1, 012006.

453. Rangel E., et al. Hydrogen adsorption on N-decorated single wall carbon nanotubes // *Phys. Lett. A.* 2009. V. 373, №. 30. P. 2588—2591.

454. Yildirim T., Ciraci S., Titanium-Decorated Carbon Nanotubes as a Potential High-Capacity Hydrogen Storage Medium // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 94, № 17, 175501.

455. Sabir A., et al. Ab initio simulations of H₂ in Li-doped carbon nanotube systems // *Journal of Physics: Condensed Matter* 2007. V. 19, № 8, 086226.

456. Wu X., et al. Storage in pillared Li-dispersed boron carbide nanotubes // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112, № 22. P. 8458—8463.

457. Allouche A., et al. Hydrogen adsorption on graphite (0001) surface: a combined spectroscopy-density-functional-theory study // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 123, № 12, 124701.

458. Ruffieux P., et al. Hydrogen adsorption on sp²-bonded carbon: influence of the local curvature // *Phys. Rev. B.* 2002. V. 66, № 24, 245416.

459. Ruffieux P., et al. Hydrogen atoms cause long-range electronic effects on graphite // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84, № 21. P. 4910—4913.

460. Hornekær L., et al. Metastable structures and recombination pathways for atomic hydrogen on the graphite (0001) surface // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96, № 15, 156104.

461. Hornekær L., et al. Clustering of chemisorbed H(D) atoms on the graphite (0001) surface due to preferential sticking // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 97, № 18, 186102.

462. Khare B. N., et al. Functionalization of carbon nanotubes using atomic hydrogen from a glow discharge // *Nano Lett.* 2002. V. 2, № 1. P. 73—77.

463. Chiarello G., et al. Vibrational and electronic properties of hydrogen adsorbed on single-wall carbon nanotubes // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69, № 15, 153409.

464. Nilsson A., Nanoengineering of Hybrid Carbon Nanotube-Metal Nanocluster Composite Materials for Hydrogen Storage // GCEP Technical Report 2006/
465. Nikitin A., et al. Hydrogenation of single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95, 225507.
466. Wessely O., et al. Dynamical core-hole screening in the x-ray absorption spectra of hydrogenated carbon nanotubes and grapheme // Phys. Rev. B. 2007. V. 76, № 16, 161402.
467. Zhang G., et al. Hydrogenation and hydrocarbonation and etching of single-walled carbon nanotubes // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128, № 18. P. 6026—6027.
468. Pekker S., et al. Hydrogenation of carbon nanotubes and graphite in liquid ammonia // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105, № 33. P. 7938—7943.
469. Takagi H., et al. Desorption property of hydrogen chemisorbed on the surface of activated carbon // American Carbon Society. Carbon Conference Archive. 2004.
470. Dillon A. C., et al. Optimization of Single-Wall Nanotube Synthesis For Hydrogen Storage // IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage 2001. NREL/CH-590-31288, p. 91—95.
471. Ruffieux P., et al. Hydrogen chemisorption on sp²-bonded carbon: Influence of the local curvature and local electronic effects // Appl. Phys. A. 2004. V. 78, № 7. P. 975—980.
472. Durgun E., et al. Energetics and Electronic Structures of Individual Atoms Adsorbed on Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108, № 2. P. 575—582.
473. Gulseren O., et al. Tunable adsorption on carbon nanotubes // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 87, № 1, 116802.
474. Sanjay K. Srivastava, et al. Enhanced field emission characteristics of nitrogen-doped carbon nanotube films grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition process // Thin Solid Films 515 (2006) 1851—1856.
475. Bogdanova D. A., Bulyarskii S. V. Simulation of chemical adsorption of hydrogen by carbon nanotubes // Physics of the Solid State. – 2013. – Vol. 55. – № 3. – P. 567—571.
476. Gulyaev Yu.V., et al. // 7th Intern. Vacuum Microelectronics Conf. (IVMC-94). Grenoble, 1994. Revue «Le Vide, les Couches Minces». Supplement au N 271. Mars-Avril. 1994. P.322.
477. Saito R., et al. Physical properties of Carbon Nanotubes. London: Imperial College Press, 1999.
478. Елецкий Ф.В. Углеродные нанотрубки // УФН. 1997. Т. 167, № 9. С. 945.
479. Saito R., et al. Electronic structure of chiral graphene tubules // Appl. Phys. Lett. 1992. V. 60. P. 2204.
480. M.Razafinimanana, et al. Spectroscopic study of an electric arc with Gd and Fe doped anodes for the carbon nanotube formation. //Proc. 25th int. Conf. on Phenomena In ionized Gases, Nagoya 2001, ed. by E. Goto (Nagoya Univ., Nagoya 2001) Extend. Abstr. 3.- 297-298p.
481. Елецкий Ф. В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства // УФН. 2002. Т. 172, № 4. С. 401.
482. Endo M., et al. Buckypaper from coaxial nanotubes // Nature. 2005. V. 433. P. 476.

483. S. Johnson, et al. Field Emission Properties of Self-assembled Silicon Nanostructures on n- and p-type Silicon // *Applied Physics Letters* 85, pp.3277, 2004.

484. Jin, C., et al. In-situ studies of electron field emission of single carbon nanotubes inside the TEM // 2005, *Carbon*, 43, 1026–1031.

485. Xu, Z., et al. Field emission of individual carbon nanotube with in situ tip image and real work function // *Appl. Phys. Lett.*, (2005) 87, 163106-1–163106-3.

486. Булярский С.В., Павлов А.А. и др. Уменьшение работы выхода при гидрогенизации углеродных нанотрубок в плазме водорода // *Письма в Журнал технической физики*. 2018. Т. 44. № 10. С. 55-60.

СИНТЕЗ И ЛЕГИРОВАНИЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Павлов
Александр
Александрович

Формат 70x100 1/16
Гарнитура Times
Усл.-п. л. 16,09. Уч.-изд. л. 11,5
Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Верстка и печать – УНИД РАН
Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) от 11.04.2024 № 1
и распространяется бесплатно