Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

На правах рукописи

ЕВЛАШИН СТАНИСЛАВ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Исследование оптических и автоэмиссионых свойств углеродных наностенок

01.04.04 – физическая электроника

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Суетин Н. В.

Москва 2014

Оглавление

Введение 5
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО МЕТОДАМ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР И ИХ ФОРМИРОВАНИЮ 11
1.1 Введение 11
1.2 Методы роста углеродных наностенок 12
1.2.1 Рост углеродных наностенок с помощью горячей нити 12
1.2.2 Плазмохимическое осаждение с помощью индуктивной- и емкостно-связанной плазмы 13
1.2.3 Рост углеродных наностенок с помощью СВЧ плазмы 16
1.2.4 Синтез углеродных наностенок в CVD реакторе 16
1.2.5 Плазмохимическое осаждение в разряде постоянного тока 17
1.2.6 Осаждение структур с помощью электрофореза. 17
1.3 Механизмы формирования углеродных наностенок, многослойных нанотрубок и графена 18
ГЛАВА 2 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУР 24
2.1 Экспериментальная установка 24
2.2 Методы обработки поверхности образцов 25
2.3 Характеристики получаемых структур 27
2.4 Исследование структур при помощи сканирующей электронной микроскопии 28
2.5 Анализ образцов с использованием просвечивающей электронной микроскопии 31
2.6 Рамановская спектроскопия 33
2.7 Практическое применение углеродных наностенок 35
2.8 Выводы к Главе 2 37
ГЛАВА 3 ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ

НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ И ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА 38
3.1 Обзор литературы о существующих эмиссионных структур 38
3.1.1 Механизмы электронной эмиссии 38
3.1.2 Эмиссионные свойства неорганических веществ 40
3.1.3 Эмиссионные структуры на основе алмаза 42
3.1.4 Полевая эмиссия углеродных нанотрубок 44
3.1.5 Полевая эмиссия углеродных наностенок 45
3.2 Фотоэлектрохимическое структурирование кремния как новый метод подготовки поверхности для роста углеродных наностенок и исследование их характеристик 49
3.2.1 Введение 49
3.2.2 Экспериментальная часть 52
3.2.3 Обсуждение полученных результатов 54
3.2.4 Объяснение получаемых эмиссионных характеристик образцов 58
3.3 Эмиссионные характеристики пленок, полученных при различных температурах синтеза 61
3.3.1 Экспериментальная часть 61
3.3.2 Обсуждение результатов 62
3.4 Выводы к Главе 3 73
ГЛАВА 4 ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕНОК 75
4.1 Обзор литературы существующих антиотражающих покрытий. 75
4.2 Измерение оптических свойств углеродных наностенок 84
4.2.1 Введение 84
4.3 Экспериментальная часть 85
4.4 Изменение оптических свойств структур в зависимости от времени осаждения. 87
4.4.1 Экспериментальная часть синтеза образцов разной толщины 87

4.4.2 Структурные характеристики образцов 88
4.4.3 Оптические характеристики 91
4.5 Синтез и исследование свойств углеродных наностенок различной морфологии 94
4.5.1 Экспериментальная часть синтеза пленок разной морфологии 94
4.5.2 Характеристики получаемых образцов 95
4.5.3 Оптические характеристики образцов разной морфологии 97
4.6 Влияние дефектности образцов на оптические свойства 100
4.7 Характеристики углеродных наностенок в ИК диапазоне 103
4.7 Выводы к Главе 4 106
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ 108
Список литературы 110

Введение

Диссертация посвящена исследованию автоэмиссионных и оптических свойств углеродных наностенок.

Актуальность проводимых исследований обусловлена большим интересом к углеродным структурам и возможностью их применения в различных типах устройств. Интерес к углеродным материалам не угасает на протяжении последних десятилетий в связи с их уникальными физическими и структурными свойствами. В конце прошлого века основные усилия ученых были направлены на разработку и исследование свойств фуллеренов [1], углеродных нанотрубок [1] и синтетического алмаза [2]. В 2004 году был открыт графен [3], который продемонстрировал уникальные оптические, электронные, термические и структурные свойства.

Среди возможных форм углерода по размерности можно выделить нульмерные, одномерные и двухмерные структуры. К нульмерным относятся фуллерены, к одномерным относятся нанотрубки, к двухмерным графен и углеродные наностенки. Данные материалы могут быть получены разными способами, в том числе с использованием различных плазмохимических методов, химических методов, путем отслоения высокоориентированного графита и раскрытия нанотрубок.

В данной диссертации исследуются автоэмиссионные и оптические свойства так называемых «Carbon NanoWalls», которые известны в течение последних 20 лет. Активное использование данного термина началось с 2002 г. [4]. «Carbon NanoWalls» может быть переведено на русский язык как углеродные наностенки, углеродные листы, нанокристаллический графит и т. д. Мы будем называть такие структуры углеродные наностенки или нанокристаллический графит, в зависимости от контекста. Нанокристаллический графит будет употребляться при измерениях свойств полевой эмиссии, т. к. определяющими в автоэмиссионных свойствах структур будет являться многостенные нанотрубки, а не углеродные наностенки, во всех остальных случаях будет использоваться термин углеродные наностенки, т. к. определяющими свойствами будут обладать именно углеродные листы.

Углеродные наностенки состоят, как правило, из графеновых листов,

расположенных практически перпендикулярно поверхности подложки и иногда из углеродных нанотрубок. Последние, как показано в диссертации, образуются в результате сворачивания углеродных листов. Среднее расстояние между графеновыми слоями внутри углеродных наностенок составляет 0.34 нм, что соответствует расстоянию между углеродными слоями в графите, а ширина и высота таких структур варьируется от сотен нанометров до несколько микрометров [5]. Такие структуры обладают большой площадью поверхности, являются химически инертными и электропроводящими, что делает их перспективными в целом ряде практических применений, среди которых стоит отметить катоды для полевой эмиссии, подложки для различных катализаторов, оптические покрытия и другие.

Как и другие углеродные материалы, углеродные наностенки могут быть синтезированы при помощи различных газофазных методов [6], а также с использованием диэлектрофореза [7]. Последний метод позволяет получать структуры на больших поверхностях. В данной диссертации проводится исследование роста углеродных наностенок, осаждаемых методом газофазного синтеза с плазмохимической активацией разрядом постоянного тока. Основные эксперименты проведены для наиболее часто используемой смеси газов: метана и водорода [5], хотя подобные структуры могут быть выращены с использованием других газофазных источников углерода. Используемый метод в зарубежной литературе называется Direct Current Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (DC PECVD). Углеродные наностенки могут быть выращены на различных подложках, которые имеют температуру плавления выше 700 °C. В наших работах они были успешно синтезированы на поверхности кремния [8], кварце [5], пористом кремнии [9], никеле [10], стеклоуглероде [11], титане, нержавеющей стали и т.д.

Благодаря своей структуре и топологии, углеродные наностеноки обладают уникальными свойствами, в том числе оптическими и автоэмиссионными. Однако до сих пор не проводилось систематического исследования условий влияния синтеза структур на получаемые свойства материала.

Цель работы состояла в исследовании влияния параметров осаждения на автоэмиссионные и оптические свойства получаемых углеродных наноматериалов. Для достижения цели были решены следующие задачи:

1.Для снижения порога автоэмиссии получаемых наноструктур был

предложен и разработан метод их осаждения на пористый кремний, полученный с помощью метода фотоэлектрохимического травления.

2.Поскольку температура является одним из наиболее критических параметров синтеза, было проведено исследование влияния температуры осаждения на структурные и автоэмиссионные свойства синтезированных структур.

3.Для определения оптических свойств углеродных наностенок было проведено измерение их оптических характеристик в диапазоне 0.4 до 200 мкм. Измерения были проведены для пленок различной морфологии и толщины.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается многократным повторением, а также независимыми тестированиями синтезированных материалов в лабораториях других институтов, а также в других лабораториях МГУ. В некоторых главах экспериментальные результаты подкреплены теоретическими расчетами.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1.С целью снижения порога автоэлектронной эмиссии и увеличения плотности автоэмиссионного тока впервые предложено использовать поверхность пористого кремния в качестве подложки для осаждения углеродных наностенок. Структуры пористого кремния создавались методом фотоэлектрохимического травления. Было показано, что параметры травления оказывают существенное влияния на структурные и автоэмиссионные свойства полученного материала.

2.Впервые произведено исследование влияния температуры синтеза на автоэмиссионные свойства получаемых структур.

3.Впервые произведено исследование оптических свойств углеродных наностенок разной морфологии и толщины.

4.Было достигнуто отражение от углеродных наностенок менее 1% и поглощение более 99% в видимом диапазоне длин волн. Поглощение в диапазоне длин волн от 1.3 до 20 мкм составляет более 90%.

5. Коэффициент отражения полученных углеродных наностенок не зависит от поляризации падающего излучения.

Практическая значимость. Созданные автоэмиссионные катоды,

обладающие низким порогом эмиссии и высокой плотностью тока, могут быть использованы в различных областях электронной техники, таких как рентгеновские трубки, СВЧ приборы, дисплеи и т.п.

Исследование влияния температуры синтеза на эмиссионные свойства структур позволяет создавать структуры с заданными автоэмиссионными свойствами.

Исследование оптических свойств углеродных наностенок будет способствовать развитию новой области применения углеродных наностенок. Поглощение таких структур составляет более 99% в видимом и более 90% в ближнем ИК диапазоне. Такой материал может быть использован для создания болометров, термографов и других устройств с низким коэффициентом отражения.

Защищаемые положения.

1.Варьируя параметры фотоэлектрохимического травления кремния можно управлять количеством центров нуклеации при росте углеродных структур.

2.Режимы фотоэлектрохимического травления кремния оказывают существенное влияние на автоэмиссионные свойства получаемых структур.

3.Температура поверхности подложки в процессе синтеза углеродных наностенок оказывает влияние на морфологию и автоэмиссионные свойства получаемых структур.

4.Углеродные наностенки обладают уникальными оптическими свойствами в широком диапазоне длин волн. На пленках толщиной в несколько микрометров может быть достигнуто значение поглощения более 99% в видимом диапазоне, а поглощение в диапазоне 1.3 – 20 мкм составляет более 90%.

5.Для управления плотностью и толщиной углеродных наностенок может использоваться многостадийный рост.

6.Дефекты графеновых слоев оказывают влияние на оптические свойства получаемого материала.

Личный вклад автора. Автором был предложен и разработан метод структурирования кремния с последующим ростом нанокристаллического графита на нем, изучено влияние обработки поверхности на структурные и

автоэмиссионные свойства получаемого материала. Автором было произведено экспериментальное исследование влияние температуры синтеза на структурные и автоэмиссионные свойства получаемых пленок. Автором исследовались оптические свойства углеродных наностенок разной морфологии и толщины, и произведено исследование влияния дефектности структур на оптические характеристики.

Публикации результатов представлены на международных конференциях и опубликованы в высокорейтинговых журналах. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в научных журналах: «Journal Vacuum Science and Technology B» (Vol. 30(2), 021801, 2012), «Journal of Materials Chemistry» (Vol. 22, pp. 16458-16464, 2012), «Scientific Reports (Nature)» (Vol.3, 3328, 2013), «Carbon» (Vol. 70, pp. 111-118, 2014).

Также результаты исследований опубликованы в сборниках трудов конференций «24th International Vacuum Nanoelectronics» по результатам работы написана публикация в «Conference IEEE CONFERENCE PUBLICATIONS» (pp. 129-130, 2011), «International conference Micro- and nanoelectronics 2012», «The International OSA Network of Students 2013», «11th International Conference Advanced Carbon Nanostructures», «Carbon 2014».

Апробация результатов. Результаты опубликованы в хорошо известных по данной теме журналах и представлены на международных конференциях, семинарах.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, благодарностей, списка использованной литературы.

В первой главе рассматриваются основные, наиболее используемые, методы синтеза углеродных наностенок, описываются механизмы их формирования на различных поверхностях.

Во второй главе описываются основные методы обработки поверхности образцов перед ростом углеродных наностенок, приводится описание основных методов анализа образцов, используемых при исследовании углеродных

наностенок.

Глава 3 состоит из трех частей. В первой части приводится обзор литературы существующих автоэмиссионных структур, приводится сравнительный анализ автоэмиссионных свойств. Во второй части исследуются автоэмиссионные свойства композитного материала на основе кремния и углеродных наностенок, исследуется влияние температуры синтеза на автоэмиссионные свойства. В данной главе продемонстрирован новый метод обработки поверхности кремния перед ростом углеродных наностенок — фотоэлектрохимическое травление. Такая обработка поверхности позволяет существенно увеличить площадь эмиссионной поверхности и уйти от эффекта экранирования структур при автоэмиссионных испытаниях. Показано, что режимы структурирования кремния оказывают существенное влияние на структурные и автоэмиссионные свойства получаемого материала. В последней части Главы 3 изучено влияние температуры синтеза пленок на автоэмиссионные свойства получаемых структур.

Глава 4 также состоит из нескольких частей. В первой части произведен обзор литературы по существующим покрытиям, которые обладают низким коэффициентом отражения. Во второй и третьей части впервые изучены оптические свойства углеродных наностенок в широком диапазоне длин волн от 0.4 до 200 мкм. Произведено исследование влияния толщины и морфологии углеродных наностенок на оптические свойства получаемых структур.

В последней части Главы 4 произведено исследование влияние дефектности пленки на оптические свойства.

В Главе 4 продемонстрирован новый многоступенчатый механизм синтеза, который позволяет растить пленки с одинаковыми структурными свойствами и разной толщиной.

В заключении представлены основные выводы диссертационной работы.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО МЕТОДАМ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР И ИХ ФОРМИРОВАНИЮ

1.1 Введение

Как для синтеза углеродных нанотрубок [1], синтетического алмаза [2] и графена [3], так и для роста углеродных наностенок могут использоваться самые различные плазмохимические методы. К этим методам относятся СВЧ плазмо-химическое осаждение из газовой фазы [4], плазмо-химическое осаждение при помощи индуктивно связанной [12] и емкостной [13] ВЧ плазмы, ВЧ плазмо-химическое осаждение из газовой фазы, плазмо-химическое осаждение из газовой фазы, стимулированное электронным пучком [14], плазмо-химическое осаждение из газовой фазы в реакторе с горячей нитью [15], распыление в магнетронном разряде [16] и др. В последнее время появляется все больше работ, в которых похожие структуры могут быть осаждены на поверхность при помощи электрофореза [17].

Процессом синтеза углеродных структур называется плазмохимическое осаждение из газовой фазы (в зарубежной литературе Chemical Vapor Deposition (CVD)). В основном для синтеза таких структур используется смесь различных газов, таких как: H_2 и CH_4, C_2H_2, C_2F_6. Водород при росте углеродных наностенок используется для удаление аморфной фазы углерода. Иногда для синтеза структур используют другие газы, такие как Ar, He, NH_3, в смеси с водородом или без него.

В данной главе рассматриваются основные существующие методы синтеза углеродных наностенок. Долгое время механизм формирования углеродных наностенок оставался неизученным. Ситуация изменилась с развитием технической базы, а также после открытия ряда свойств графена. В Главе 1 произведено описание механизмов формирования углеродных наностенок на различных поверхностях.

1.2 Методы роста углеродных наностенок

1.2.1 Рост углеродных наностенок с помощью горячей нити

Метод горячей нити является наиболее простым в применении уже в течение долгого времени, он используется для роста различных углеродных структур. При помощи данного метода можно синтезировать не только углеродные наностенки, но и алмазные пленки, нанотрубки, графен и другие углеродные материалы. Обычно в реакторах такого типа используется вольфрамовая нить, которая разогревается до температуры более 2000 ºС. Подложка при этом располагается под нитью (расстояние до подложки составляет несколько сантиметров) рис. 1.1 а). Температура на поверхности образца регулируется расстоянием до горячей нити и обычно составляет 600-800 ºС. Рабочее давление составляет 1-100 Торр. При этом для активного образования радикалов CH_x и атомарного водорода необходимо, чтобы расстояние между горячей нитью и образцом было небольшим (несколько миллиметров). Данная особенность связана с тем, что плотность атомарного водорода является небольшой и он способен быстро рекомбинировать в атмосфере газов и на стенках камеры.

В работе [18] углеродные наностенки были синтезированы с использованием газов C_2H_2/H_2 при концентрации ацетилена ~ 4%. При этом закономерность такова, что уменьшение концентрации ацетилена приводит к улучшению качества пленок, о чем свидетельствуют рамановские спектры. В работе установлено, что с увеличением температуры подложки происходит уменьшение размера углеродных наностенок и в тоже время происходит увеличение поверхностной плотности структур.

В другой работе [19] приводится исследование влияния концентрации водорода на свойства получаемых структур. В качестве рабочего газа авторы

использовали смесь CH_4/H_2. При содержании водорода от 0 до 25%, происходит увеличение средних размеров углеродных наностенок и качества пленки, о чем свидетельствует данные рамановской спектроскопии. При концентрации водорода более 30% происходит уменьшение средних размеров углеродных наностенок и качество пленки ухудшается. Эти данные свидетельствуют о том, что большая концентрация водорода в реакторе с горячей нитью приводит не только к удалению аморфной фазы, но и к разрушению связей sp^2 углерода.

Некоторые научные группы синтезировали углеродные наностенки с использованием смеси CH_4/He [20]. Для синтеза структур в данной работе использовалась 2% концентрация метана. Помимо этого, к держателю прикладывали электрическое смещение.

Метод горячей нити позволяет успешно синтезировать углеродные наностенки, является дешевым и простым, позволяет легко варьировать температуру роста. У данного метода, однако, существует ряд недостатков. В методе используется проволочный нагреватель, материал из которого может попадать на поверхность структур. Также отсутствует возможность растить структуры в кислородосодержащей атмосфере. Получаемые в итоге структуры являются менее ориентированными, чем при использовании других методов.

1.2.2 Плазмохимическое осаждение с помощью индуктивной- и емкостно-связанной плазмы

Реактор емкостно-связной плазмы показан на рисунке 1.1. б). Данный реактор является достаточно простым и наиболее часто используется в микроэлектронике для структурирования кремния и других поверхностей. Реактор состоит из двух пластин, которые разделены небольшим расстоянием. Такой тип реактора, однако, не пригоден для синтеза углеродных наностенок, так как в нем не происходит образование достаточного количества атомарного водорода. Плотность плазмы в такой установке достигает значения 10^{10} $см^{-3}$.

Реактор индуктивно-связанной плазмы состоит из индуктивной катушки, которая возбуждает плазму переменным магнитным полем, см. рис. 1.1. в). Данный тип реакторов может работать на частотах 1.76, 13.56, 80 МГц. В процессе синтеза из смеси CH_4 и H_2 происходит образование атомарного водорода и радикалов CH_x, x<4. Так же как и в реакторе с горячей нитью, атомарный водород удаляет аморфную фазу углерода, а образовавшиеся метаносодержащие радикалы приводят к росту углеродных наноребер. Схемы данных реакторов взяты из работы [6] и показаны на рис. 1.1. Плотность плазмы в такой установке достаточно высока и составляет ~ 10^{12} $см^{-3}$. Температура на поверхности образца и давление в камере составляют T~ 600-800 ºC и P~100 мТорр соответственно.

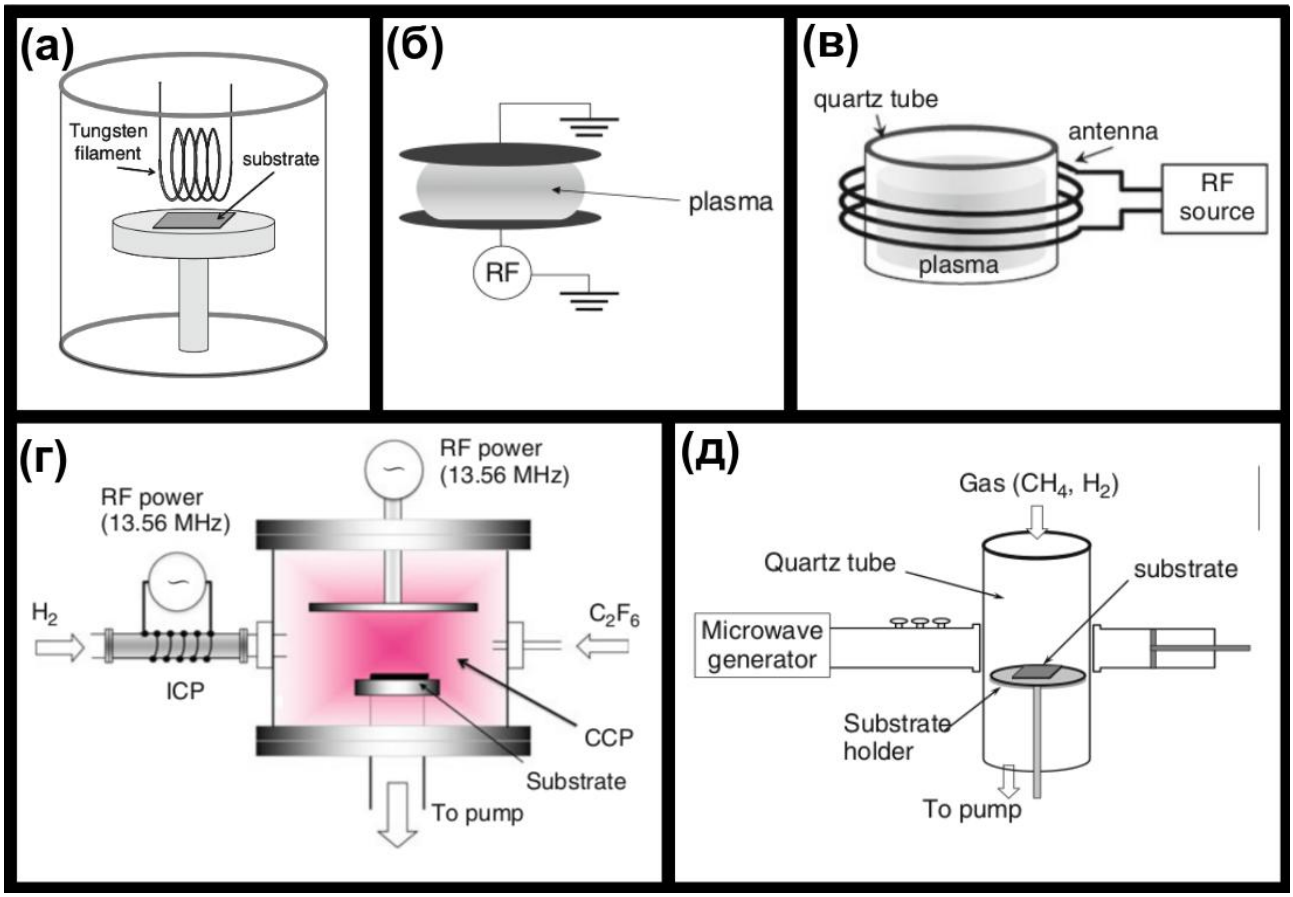

Рисунок 1.1 Схемы различных установок синтеза [6] а) реактор с горячей нитью, б) установка с емкостно-связной плазмой, в) установка с индуктивно-связанной плазмой, г) совмещенный реактор индуктивно и емкостно-связанной плазмой, д) СВЧ реактор.

В ряде работ показана возможность роста углеродных наностенок с помощью индуктивно-связанной плазмы на самых разных поверхностях [12, [21],[22]]. Так в работе [12] были успешно получены углеродные наностенки на подложках Si, W, Mo, Zr, Ti, Nb и т. д. Синтез углеродных наностенок производился без дополнительной обработки поверхности. При этом давление метана в камере варьировалось в пределах от 5-100%. Полученные структуры характеризуются узкими рамановскими пиками, что говорит о хорошем качестве углеродных наностенок. Но авторы статьи не проводят анализа влияния давления в камере на структурные свойства пленок. Основной акцент в работе сделан на автоэмиссионные свойства таких структур. В другой работе [21] были успешно получены углеродные наностенки и нанотрубки. Рост углеродных наностенок производили в смеси газов CH_4/H_2 (40/60%). Для роста нанотрубок использовали никель в качестве катализатора и смесь C_2H_2 и NH_3 в разных соотношениях.

Такой метод синтеза позволяет получать углеродные наностенки на больших поверхностях. Характерная температура синтеза составляет ~600 °C. При этом скорость роста в смеси метана с аргоном оказывается выше, чем с другими газами [[23]].

С помощью емкостно-связной плазмы достаточно тяжело произвести синтез углеродных наностенок; прежде всего это связано с тем, что такая плазма не способна генерировать атомарный водород, тогда как образование CH_x радикалов происходит достаточно активно [[24]]. Хираматсу в работе [13] предложил новый метод, в котором сделан дополнительный ввод атомарного водорода, рис. 1.1. г). На дополнительном вводе водорода встроена индуктивная катушка, которая приводит к эффективному образованию атомарного водорода. Данная система является достаточно сложной, и ее подробное обсуждение выходит за рамки настоящей диссертации.

1.2.3 Рост углеродных наностенок с помощью СВЧ плазмы

В такой установке плазма генерируется волноводом; при этом плазма имеет максимальную плотность. Такого типа реакторы обычно работают на частоте 2.45 ГГц, см. рис. 1.1. д). Плотность плазмы в них достигает значений 10^{13} $см^{-3}$, которая соответствует эффективному образованию атомарного водорода и различных радикалов CH_x. С помощью данного метода активно производят рост синтетического алмаза высокого качества.

В работе [25] для роста углеродных наностенок использовалась смесь NH_3/C_2H_2 без дополнительной обработки поверхности. Так же исследуется влияние соотношения смеси газов на свойства получаемых структур. Авторы показывают, что уменьшение концентрации аммиака приводит к макроскопическому росту структур, в то же время на углеродных структурах начинает появляться больше аморфного углерода.

Помимо перечисленных методов, существует множество других плазменных и комбинированных на их основе методов синтеза углеродных наностенок. В данной диссертации использовано плазмохимическое осаждение в разряде постоянного тока для роста углеродных наностенок. Речь о данном методе пойдет ниже.

1.2.4 Синтез углеродных наностенок в CVD реакторе

В работе [26] для роста углеродных наностенок использовали кварцевую трубку с двумя секциями. В качестве рабочих газов использовали специально приготовленный спиртовой спрей ацетата кобальта и молибдена с добавлением азота. Ключевой особенностью данной работы является то, что при синтезе углеродных наностенок образец располагается в «холодной» области кварцевой трубки. Температура на поверхности образца не превышает 100 ºС, температура «горячей» области составляет от 750 до 950 ºС. Полученные структуры

обладают широкими рамановскими пиками, что говорит о плохом качестве пленки.

1.2.5 Плазмохимическое осаждение в разряде постоянного тока

В данной диссертации для синтеза углеродных структур используется плазмохимическое осаждение в разряде постоянного тока. Данный метод синтеза является достаточно простым и позволяет растить алмазные пленки, графен, нанотрубки, углеродные наностенки. Реактор состоит из катода и анода, на котором располагается образец. В качестве рабочих газов нами используется смесь водорода и метана, с соотношением газовой смеси ~95/5%. Рабочее давление варьируется в пределах 80-150 Торр, ток плазмы - 0.5-0.9 А. Более детальное описание экспериментальной установки приводится в следующей главе. Плотность такой плазмы достигает значений ~10^{13} $см^{-3}$. При такой плотности плазмы происходит активное образование атомарного водорода и различных радикалов CH_x, где x<4. В работах [9, 10, [27],[28]] было продемонстрировано, что углеродные наностенки могут быть выращены на самых различных поверхностях и характеризуются узкими рамановскими пиками и малым отношением I_D/I_G~0.2-0.3, что говорит о хорошем качестве пленок.

1.2.6 Осаждение структур с помощью электрофореза.

В работе [7] показана возможность синтеза структур, похожих на углеродные наностенки и измерены их эмиссионные свойства. Для создания пленки в данной работе использовали графеновые слои толщиной менее 1 нм, что соответствует 1-3 слоям графена. Для получения структур использовалась электрохимическая ячейка, расстояние между электродами составляло 5 мм,

прикладываемое напряжение 100-160 В. Графитовые листы сперва опускались в спирт и разбивались ультразвуком в течение одного часа. Для того чтобы суспензия была стабильной и не выпадала в осадок, в раствор добавляли полярную жидкость $Mg(NO_3)_2*6H_2O$. Соотношение графена к полярной жидкости составляло 1*1. После данной процедуры образуется Mg^{2+}-графит и при прикладывании напряжения между электродами (минус на Mg^{2+}-графит) производили осаждение на подложку. При этом толщина осажденных углеродных наностенок варьировалась от нескольких нанометров до нескольких микрон. В другой работе [29] осаждение структур производили похожим образом, но оксид графита получали с помощью метода Хуммера. Сущность данного метода заключается в том, что происходит окисление графита в растворах H_2SO_4, $NaNO_3$, $KMnO_4$.

Основное преимущество данного метода по сравнению с высокотемпературным синтезом состоит в том, что он является простым, позволяет осаждать углеродные структуры на большие поверхности. В отличие от плазменных методов, где используется высокая температура при синтезе, данный метод является низкотемпературным и позволяет наносить структуры на любые проводящие поверхности.

1.3 Механизмы формирования углеродных наностенок, многослойных нанотрубок и графена

Долгое время механизм формирования углеродных наностенок оставался неясным; при этом предлагались различные механизмы формирования структур данных структур. Пониманию механизма формирования углеродных наностенок способствовало открытие графена. По этой причине в этом разделе мы рассматриваем не только образование углеродных наностенок на различных поверхностях, но и формирование графена на металлических подложках никеля и меди.

В работе [22] был предложен механизм формирования углеродных наностенок. Для роста наностенок в работе использовали высокочастотную ёмкостно- и индуктивно- связанную плазму на частоте 13.56 МГц, при этом не производили дополнительную обработку поверхности подложки см. рис. 1.1. г). В качестве рабочих газов была выбрана смесь CH_4 и H_2. Соотношение метана варьировалось в пределах от 5 до 100%, давление изменялось от 0.02 до 0.4 Торр, температура подложки варьировалась в пределах от 600 до 900 ºС, время роста составляло от 30 секунд до 8 минут.

Было продемонстрировано, что существует интервал времени, в котором углеродные слои являются планарными 2-4 мин, после чего происходит образование свободностоящих углеродных наностенок. После синтеза структур такие структуры царапали металлической иголкой и исследовали поверхность. По результатам исследований было определено, что такие структуры состоят из графеновых слоев, которые объединяются в углеродные листы толщиной 1-15 нм.

В отсутствии атомарного водорода углеродные атомы, которые попадают на поверхность, могут диффундировать по поверхности. Рассчитанная длина диффузии составляет 3.7 мкм. Наличие атомарного водорода приводит к тому, что образовавшиеся слои и атомы частично стравливаются. Во время диффузии атом доходит до границы графенового листа и встраивается в углеродный лист. В данном случае электрическое поле также вносит свой вклад в формирование структур. Это приводит к ориентированному росту углеродных нанотрубок и наностенок [22] см. рис. 1.2 а). После нуклеации первых графеновых листов электрическое поле и энергия активации удерживают листы в двухмерной конфигурации. Но атомарный водород приводит к стравливанию аморфной фазы и образованию вторичной нуклеации на поверхности таких листов. Также авторы статьи установили, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости роста и потере ориентации углеродных наностенок, что связано с поверхностной диффузией углеродных атомов по поверхности. Уменьшение

давления приводит к более быстрому росту, но механизм формирования при пониженном давлении является более сложным.

Как было показано выше, углеродные наностенки могут быть выращены с помощью горячей нити и CVD реактора, и данный механизм не описывает все методы роста углеродных наностенок.

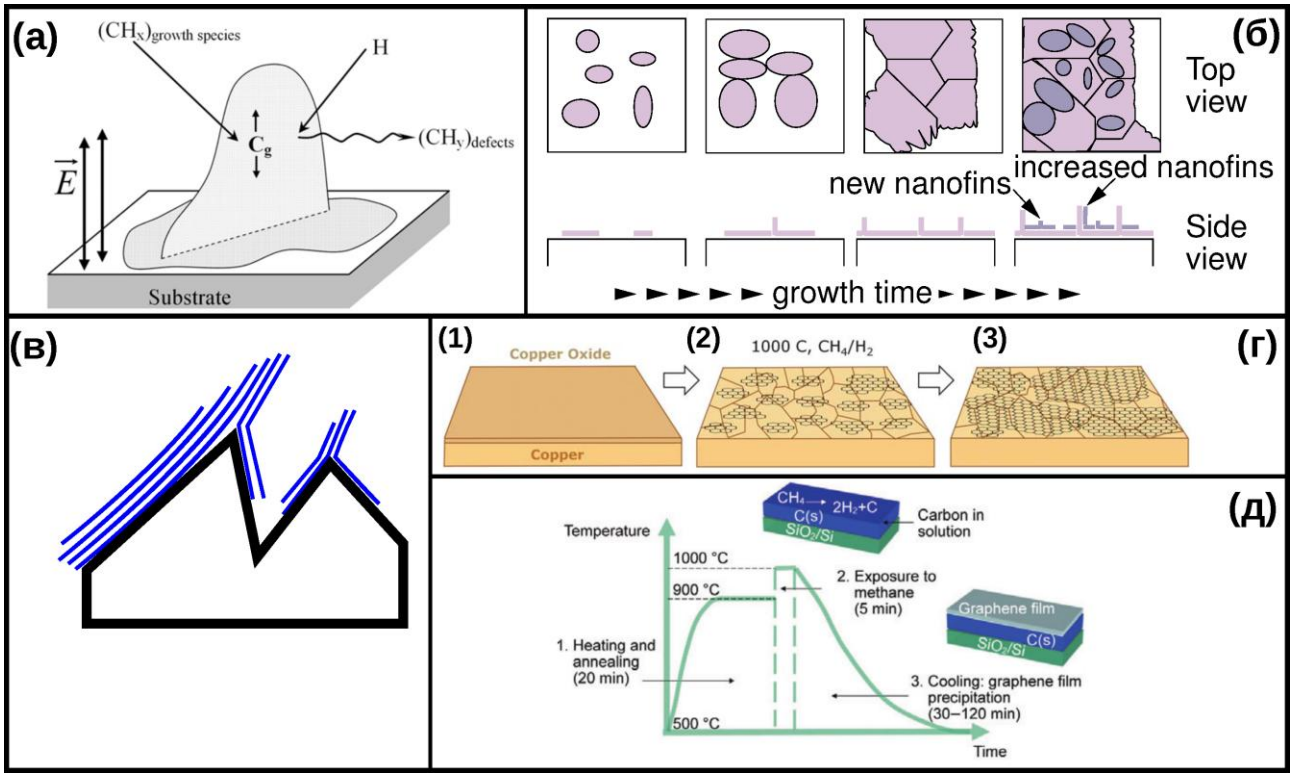

Рисунок 1.2 Механизмы роста углеродных наностенок и графена: а) механизм, предложенный в работе [22], б) предложенный механизм роста и экспериментальное подтверждение дается в работе [30], в) механизм роста на неровной поверхности, г) механизм сегрегации на поверхности меди [31], д) механизм роста на подложках никеля [32]

В работе [30] было произведено экспериментальное наблюдение формирования углеродных наностенок. Для роста использовался метод молекулярно-лучевой эпитаксии, а в качестве рабочего газа использовался этанол. Температура в процессе синтеза варьировалась от 600 до 915 ºС, в качестве подложек использовали эпитаксиально выращенный графен на SiC. В данной работе представлено большое количество различных методов анализа структур.

Модель формирования углеродных наностенок представлена на рисунке 1.2 б). Согласно этой модели, происходит формирование графеновых двухмерных слоев в разных частях подложки. С течением времени центры нуклеации разрастаются, после чего доходят до соседних центров нуклеации. Так как углеродные островки имеют разную ориентацию, это приводит к тому, что при столкновении они не срастаются, а начинают расти перпендикулярно поверхности подложки. После чего на данной поверхности начинает расти второй слой.

Данная модель может быть применена для описания различных методов синтеза углеродных наностенок. Она является более общей и описывает основной механизм формирования на различных поверхностях.

В случае если поверхность образца является неровной или подвергалась дополнительной обработке, механизм роста может отличаться от описанного выше, иллюстрация для данного случая представлена на рисунке 1.2 в).

При росте углеродных наностенок на подложках, которые являются карбидообразующими, сначала формируется переходной карбидный слой между подложкой и углеродными наностенками. Это подтверждено работой нашей группы [8]. При росте углеродных наностенок на поверхности некарбидообразующих материалов происходят другие процессы, которые описаны ниже.

Рост графена на металлах переходных групп, не являющимися карбидообразующими, таких как Cu [31] и Ni [32], хорошо известен и изучен, см. рис. 1.2 г)-д). В работе [33] был успешно получен графен на поверхности меди. Для роста графена использовали медную фольгу толщиной 25 мкм. Типичный процесс роста состоит из нескольких стадий. Сначала подложка разогревалась до температуры 1000 °C в атмосфере водорода. Затем производится напуск метана до давления 0.5 Торр. Остывание образцов производили при разных скоростях, от 300 °C/мин до 40 °C/мин. В отличие от никеля, растворимость углерода в меди значительно хуже и на меди возможен контроль количества

графеновых слоев. При таком синтезе происходит самоограничение в росте. При синтезе в течение 60 минут получается такой же результат, как и при синтезе в течение 10 минут. При меньшем времени роста поверхность медной фольги покрывается графеном не полностью.

Для анализа количества слоев графена его переносили на кремниевую подложку с SiO_2 слоем толщиной 300 нм. Для этого использовали стандартную процедуру переноса с полимера PMMA. Исследование свойств графена производили с помощью электронной и оптической микроскопии, рамановской спектроскопии и измерения электрических свойств. Рамановские пики являются узкими и имеют второй порядок. Из снимков оптического микроскопа и рамановской спектроскопии делается заключение, что 95% поверхности состоит из монослоев, 1% состоит из трех и более слоев и порядка 3-4% составляет двухслойный графен.

При определенных температурах на металлах переходных групп, в частности, на Ni, происходит растворение углерода из газовой фазы с образованием твердого раствора Me-C. При остывании образцов происходит образование графеновых слоев на поверхности. В данном процессе важным параметром является скорость остывания образцов. В большинстве работ получают неконтролируемое количество графеновых слоев. В работе [32] был успешно реализован рост однослойных и двухслойных графеновых листов. Для роста графена использовали трехступенчатый CVD рост, как показано на рисунке 1.2 д). На первой стадии никелевая фольга нагревалась до температуры 900 °C и отжигалась в атмосфере Ar и H_2 в течение 20 минут для очистки поверхности и для активации роста никелевых граней. На втором этапе производился напуск CH_4 и H_2 при температуре 1000 °C. При такой температуре метан начинает каталитически распадаться на поверхности никеля и атомы углерода диффундируют в никель. Данная процедура продолжалась в течение 5 мин. На третьем этапе происходит остывание подложки в атмосфере Ar, H_2 и CH_4. В результате остывания углерод из Ni-C раствора выходит на поверхность

углерода, происходит процесс сегрегации. В работе произведено исследование влияния скорости остывания и концентрации метана при остывании на получаемые графеновые слои. В результате процесса остывания, который схематически показан на рисунке 1.2. д), удалось добиться однослойных и двухслойных графеновых слоев на поверхности никеля размером от сотен нанометров до 25 мкм.

По такому же механизму происходит синтез углеродных наностенок. В наших работах успешно был выращен графен на Ni [5,10]. В данном случае происходит сегрегация углерода из никеля, что приводит к выходу отдельных графеновых слоев на поверхность, после чего происходит их сращивание и вертикальный рост рис. 1.2 д). Более детально характеристики данных пленок изучены в Главе 2.

Рост углеродных наностенок на Cu сопровождается плохой адгезией пленок к поверхности, и их можно отделить от поверхности с помощью пинцета, что продемонстрировано в работе [34] и подтверждено нашими экспериментами. В данном случае, по-видимому, происходит образование нескольких слоев на поверхности и их дальнейший вертикальный рост.

При росте углеродных наностенок могут формироваться многослойные нанотрубки. Данный процесс не был детально исследован. В работах нашей группы [11] впервые показано, что формирование многослойных нанотрубок происходит из углеродных наностенок, которые сворачиваются в многостенные нанотрубки. Формирование нанотрубок начинается после определенного времени синтеза и при определенных температурах. Более детально данный механизм описан в Главе 3.

ГЛАВА 2 ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТРУКТУР

2.1 Экспериментальная установка

Принципиальная схема установки показана на рисунке 2.1 а). Для роста углеродных наностенок могут использоваться самые различные вариации такой установки. Так, катод может быть выполнен из сплошного материала, см. рис. 2.1 а), или сделан из набора катодов, рис. 2.1 б), которые дополнительно охлаждаются проточной водой.

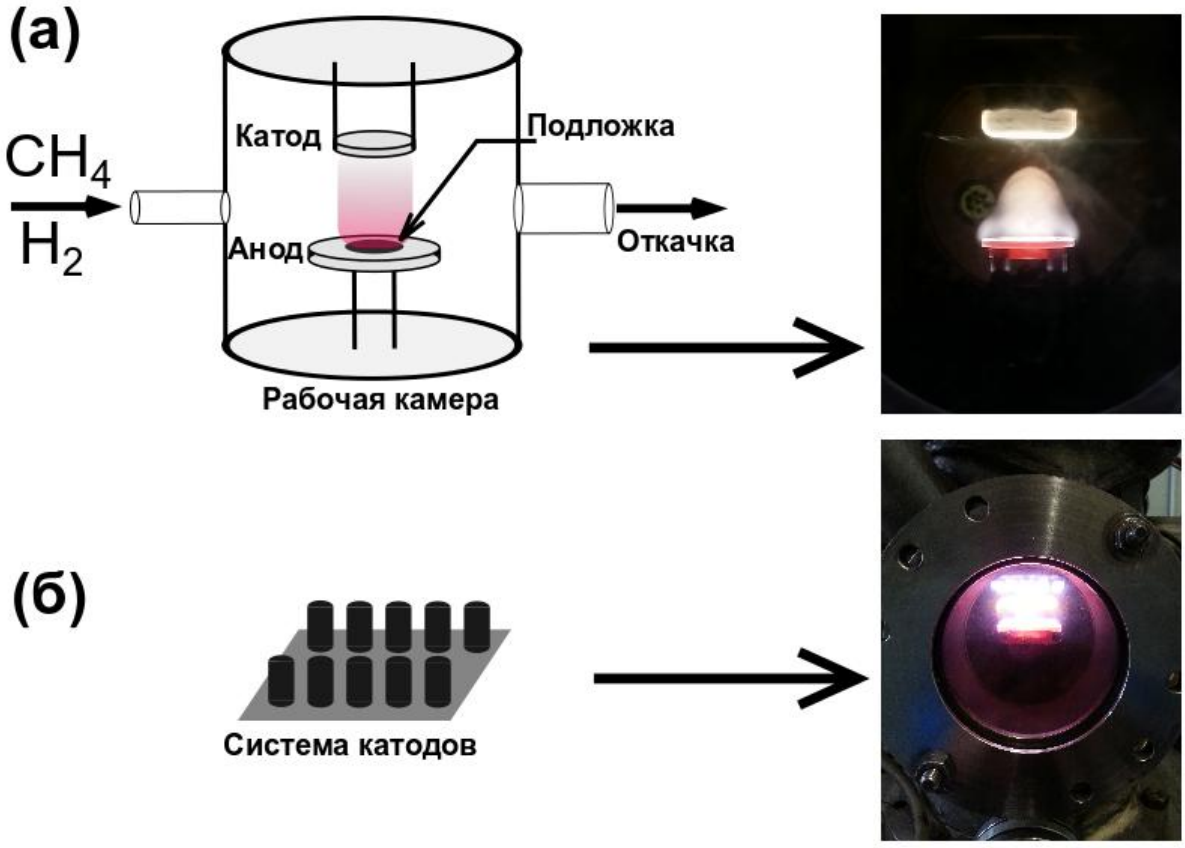

Рисунок 2.1. Схема установки для роста углеродных наностенок. а) схема установки и фотография плазмы с одним катодом, б) система катодов и фотография плазмы.

На рис. 2.1 а) показана схема установки и фотография плазмы с одним

катодом. Система катодов и фотография плазмы показаны на рисунке 2.1. б). Такая схема позволят обеспечить неравновесную плазму и реализовать рост структур на больших поверхностях.

В качестве рабочих газов в нашем случае использовалась смесь метана и водорода. Варьирование концентрации газов позволяет получать как графеноподобные структуры, так и алмаз. Для синтеза углеродных наностенок концентрация метана изменяется в пределах от 3 до 10%. В зависимости от конкретных установок расход газа будет несколько варьироваться. Камера откачивается форвакуумным насосом, который позволяет обеспечить давление до давления 10^{-3} Торр. Рабочее давление значительно больше и составляет порядка 100 Торр. В камеру помещались образцы с предварительно сделанной обработкой поверхности, после чего производили откачку камеры. Затем в камеру напускался водород и поджигалась плазма. Предварительный отжиг в водороде производили для дополнительной очистки поверхности от различного рода загрязнений. Процедура отжига продолжалась в течение нескольких минут. Затем в камеру напускается метан до нужного давления и производится синтез структур. В зависимости от тока разряда варьируется как температура подложки, так и количество радикалов, что приводит к формированию пленок различной морфологии. Типичная температура поверхности образцов в процессе синтеза составляли 650-900 ºС, продолжительность процесса от нескольких минут до нескольких часов.

2.2 Методы обработки поверхности образцов

С помощью данного метода углеродные наностенки могут быть выращены на любой поверхности, после определенной обработки поверхности подложки. На рис. 2.2 представлены несколько различных методов обработки поверхности.

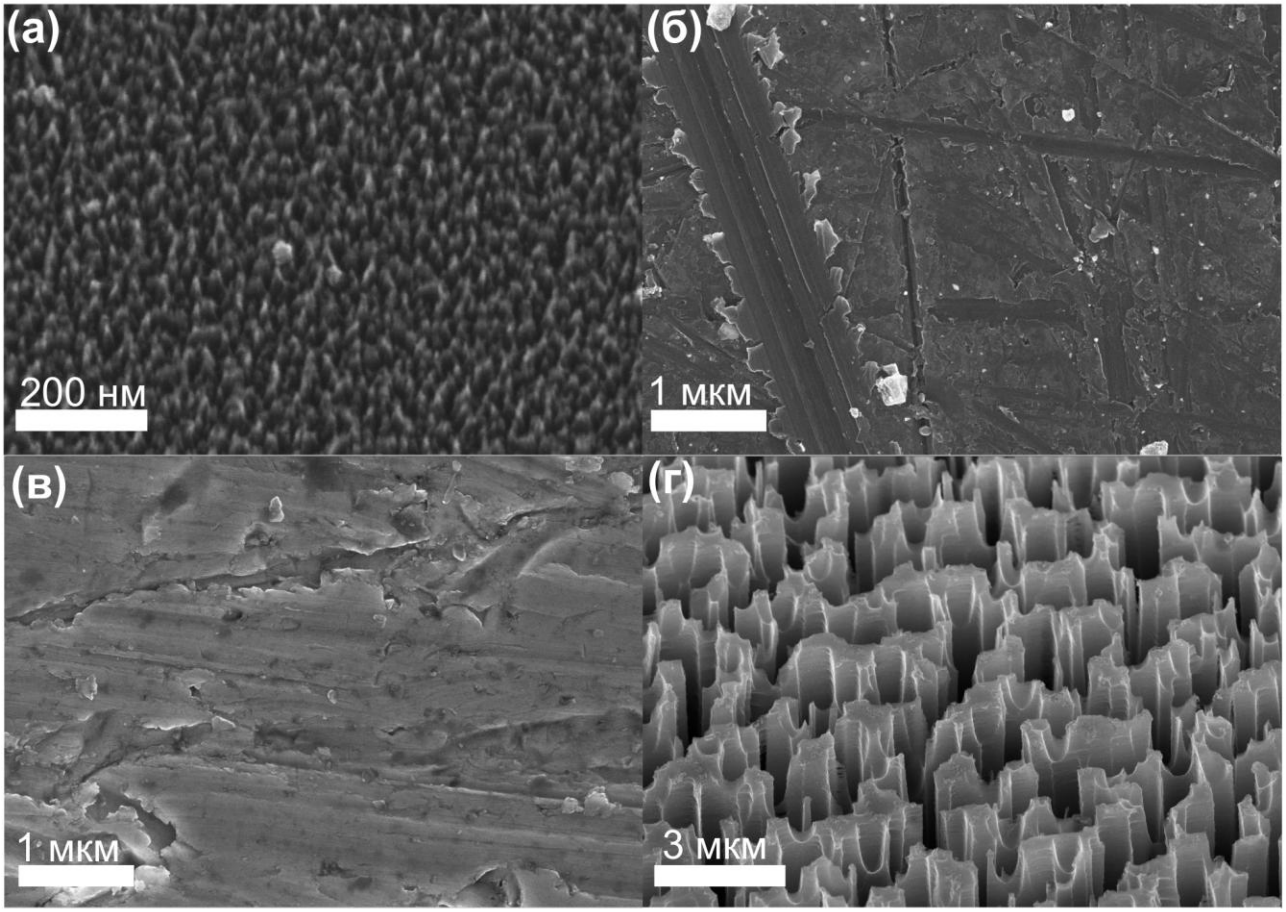

Рисунок 2.2 а) Посев на Si, выполненный с использованием комбинированного СВЧ и ВЧ разряда, б) посев на Si, выполненный с использованием алмазного порошка, в) посев на Ni, выполненный с использованием алмазного порошка, г) посев на Si, выполненный с использованием фотоэлектрохимического травления.

Метод подготовки поверхности в англоязычной литературе называется «seeding» или «посев». Как видно из представленного рисунка, приведенные методы приводят к появлению на поверхности подложек дефектов разного масштаба. Сущность посева, выполненного в комбинированном ВЧ и СВЧ разряде, см рис. 2.2 а), заключается в том, что в атмосфере CH_4 и H_2 поджигается плазма, в которой происходит диссоциация газа [35]. При этом поверхность частично травится за счет ионной бомбардировки, а частично карбидизируется [8]. На рис. 2.2 б) — в) показан посев подложек кремния и никеля с использованием алмазного порошка фирмы Micron 5. Такой метод

позволяет создать неровности на поверхности материалов и вкрапления алмазных гранул, на которых происходит зарождение углеродных наностенок. Еще один метод посева — фотоэлектрохимическое травление, см. рис 2.2 г). Впервые данный метод обработки поверхности был продемонстрирован в нашей работе [9]. Контролируя время травления и ток, можно управлять параметрами роста углеродных структур. Более детально данный тип посева будет описан в Главе 3.

Помимо перечисленных методов, существует каталитический метод подготовки поверхности. Суть данного метода состоит в напылении определенного материала, на котором хорошо растут углеродные наностенки или поликристаллический алмаз, с последующим ростом пленок на алмазе. При каталитическом методе подготовки поверхности существенно увеличивается стоимость и время производства.

2.3 Характеристики получаемых структур

Типичная фотография получаемых структур представлена на рисунке 2.3.

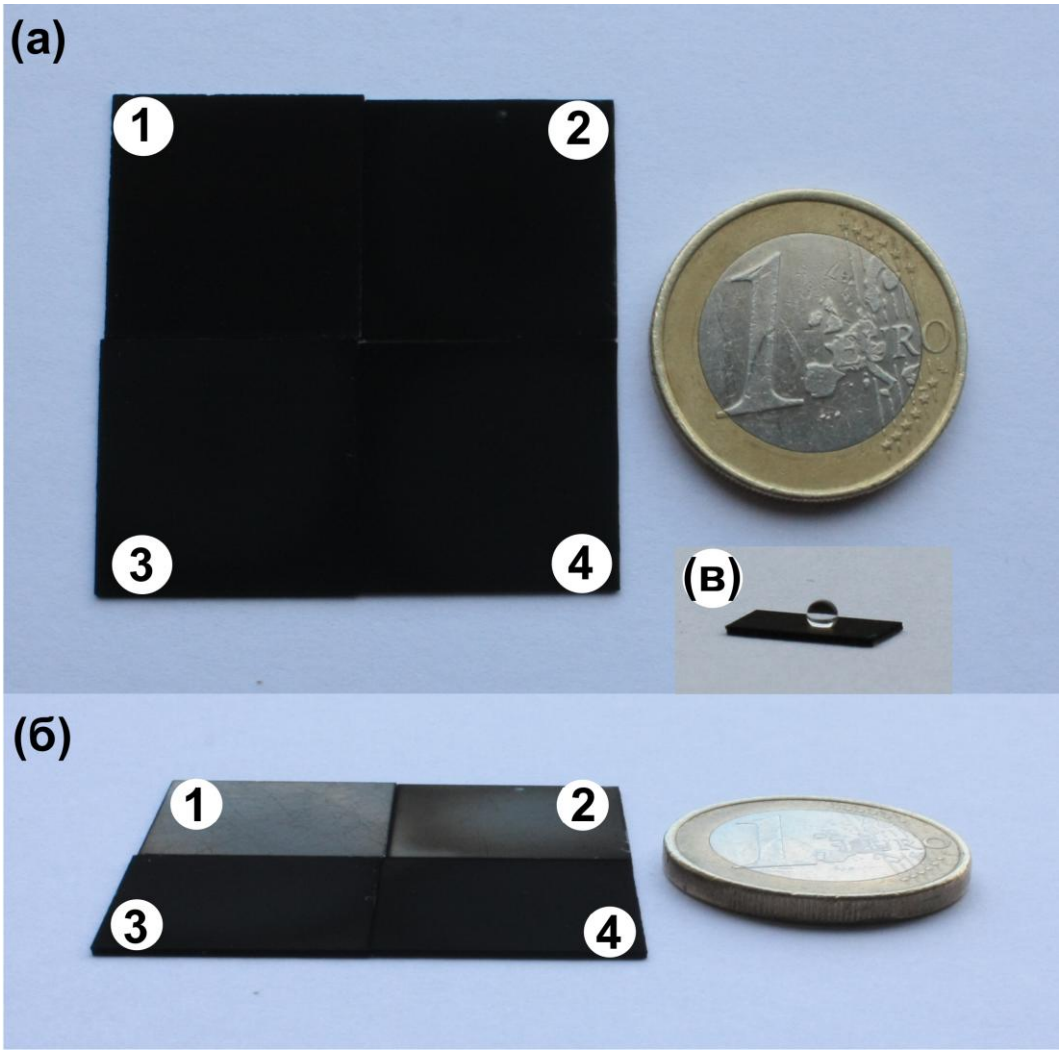

Рисунок 2.3 Фотография структур толщиной 1, 2, 3, 4 мкм, обозначенных 1, 2, 3, 4 соответственно. а) вид сверху, б) вид под углом, в) вода на поверхности образца.

На рисунке представлены пленки различной морфологии. Также представлена фотография капли воды на поверхности. Как видно из данной фотографии, структуры являются гидрофобными и не боятся попадания влаги. Морфология структур до и после попадания воды исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Анализ не показал изменения структуры пленки.

2.4 Исследование структур при помощи сканирующей электронной микроскопии

На рисунке 2.4 представлены типичные фотографии со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Supra 40. На первой фотографии, см. рис. 2.4 а), представлено изображение структур вид сверху. Структуры, получаемые в нашем реакторе, имеют характерный размер углеродных листов длиной и шириной порядка 1 мкм и толщиной от 5 до 20 нм, более детально толщина ребер и структурные особенности будут рассмотрены в следующем разделе. На рис. 2.4. б) показано изображение данных структур под углом 70 градусов. Из этой картинки видно, что все структуры ориентированы в основном вертикально; на некоторых изображениях видны многослойные нанотрубки. Процесс формирования многослойных нанотрубок происходит из углеродных наностенок. В процессе роста углеродных наностенок некоторые части углеродных щитов начинают расти быстрее, чем остальные, ребро начинает сворачиваться, что приводит к формированию нанотрубок (рис. 2 б), вставка). В некоторых случаях имеет место разворачивание нанотрубок обратно в углеродные листы.

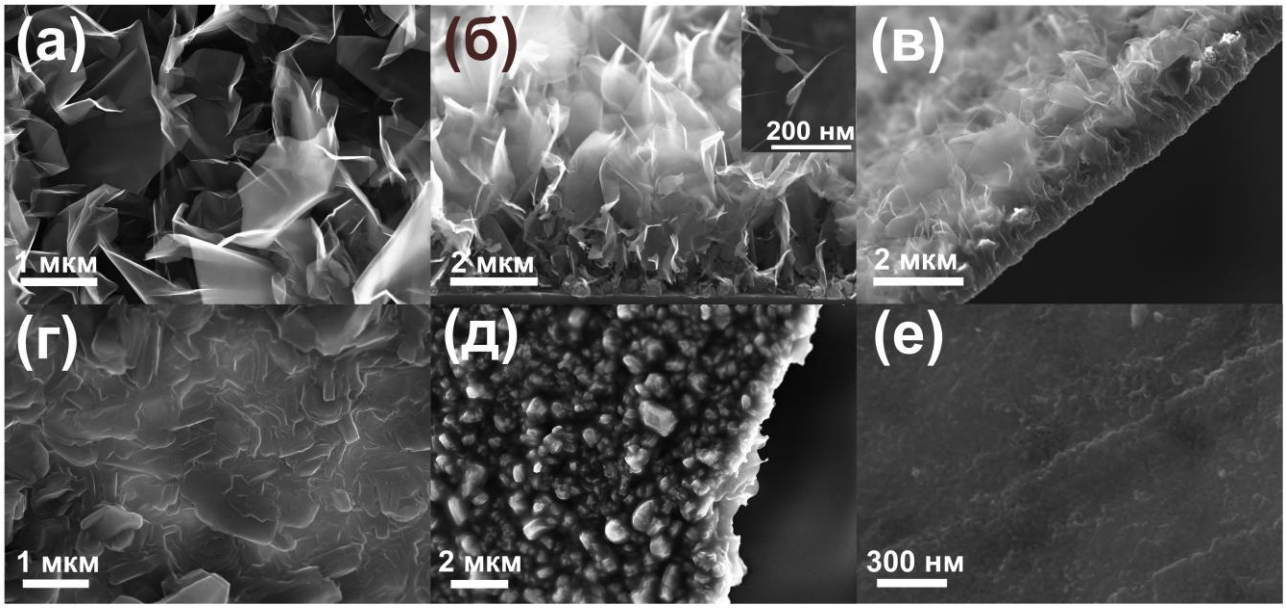

Рисунок 2.4 Изображения со сканирующего электронного микроскопа: а) вид пленки сверху, б) вид под углом 70 градусов, в) отделенная от подложки пленка, г)-д) обратная сторона пленки, отделенной от Ni положки, е) обратная сторона пленки, отделенной от Si.

Для более детального анализа структур была разработана методика

отделения пленок от подложек Ni и Si. Данные подложки подвергались травлению в растворе HNO_3-HCl и HF-HNO_3 соответственно. Такая процедура позволяет удалять подложку полностью, либо создавать селективное травление с использованием маскирующих слоев, которые затем могут быть легко удалены. В зависимости от использованной подложки, между углеродными наностенками/подложкой формируются различные слои рис. 2.4 в)-е). Так на рис 2.4 в) показана свободностоящая пленка. Видна характерная толщина пленки. На следующем изображении, см. рис. 2.4 г), показана обратная сторона пленки, стравленной с никеля. Для таких пленок обратная сторона похожа на HOPG и является блестящей. Энергодисперсионный анализ обратной стороны пленки не выявил никаких посторонних элементов, кроме углерода; спектр не приводится. Как показано в Главе 1, в механизмах формирования графена на металлических поверхностях, в частности, на никеле, происходит растворение углерода в металле и выход данного углерода на поверхность при остывании [36, 37, 38]. Так как процессы синтеза графена и наших структур похожи, мы полагаем, что при охлаждении происходит сегрегация углерода на поверхность, который располагается под углеродными наностенками. Данный слой может быть легко отделен от пленки, изображение такого слоя представлено на рисунке 2.4 д).

На последнем рисунке 2.4 е) показана обратная сторона пленки, полученной после удаления кремния. Энергодисперсионный анализ выявил небольшое наличие кремния порядка 5-8%, что свидетельствует о том, что кремний карбидизируется при росте структур; это также подтверждается работой нашей группы [8]. При этом, как видно из приведенных картинок, морфология обратной стороны поверхности пленок, выращенных на различных поверхностях, сильно отличается. При этом на некоторых образцах наблюдаются следы механического посева, т. е. углерод полностью покрывает поверхность подложки.

2.5 Анализ образцов с использованием просвечивающей электронной микроскопии

Для более детального анализа получаемых структур использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Снимки были получены на просвечивающем электронном микроскопе фирмы JEOL (JEM 2100F, 200 кВ). Для подготовки образцов к просвечивающей электронной микроскопии могут использоваться различные методы, среди которых подготовка ломелей с использованием сканирующего электронного микроскопа с ионной пушкой, которая позволят вырезать образцы, необходимые для ПЭМ. Есть более простые методы, которые заключаются в том, что исследуемое вещество «насыпают» на медную сетку для микроскопии, см. рис. 2.5 а), или разводят в жидкости, а затем наносят на сетку и сушат. Но применительно к нашим структурам данные методы не пригодны. При скрабировании образца медной сеткой на ее поверхности остается мало вещества, и оно частично деформируется и ломается. На поверхности сетки оказываются случайные ребра, и этот метод не позволяет анализировать определенные участки образца.

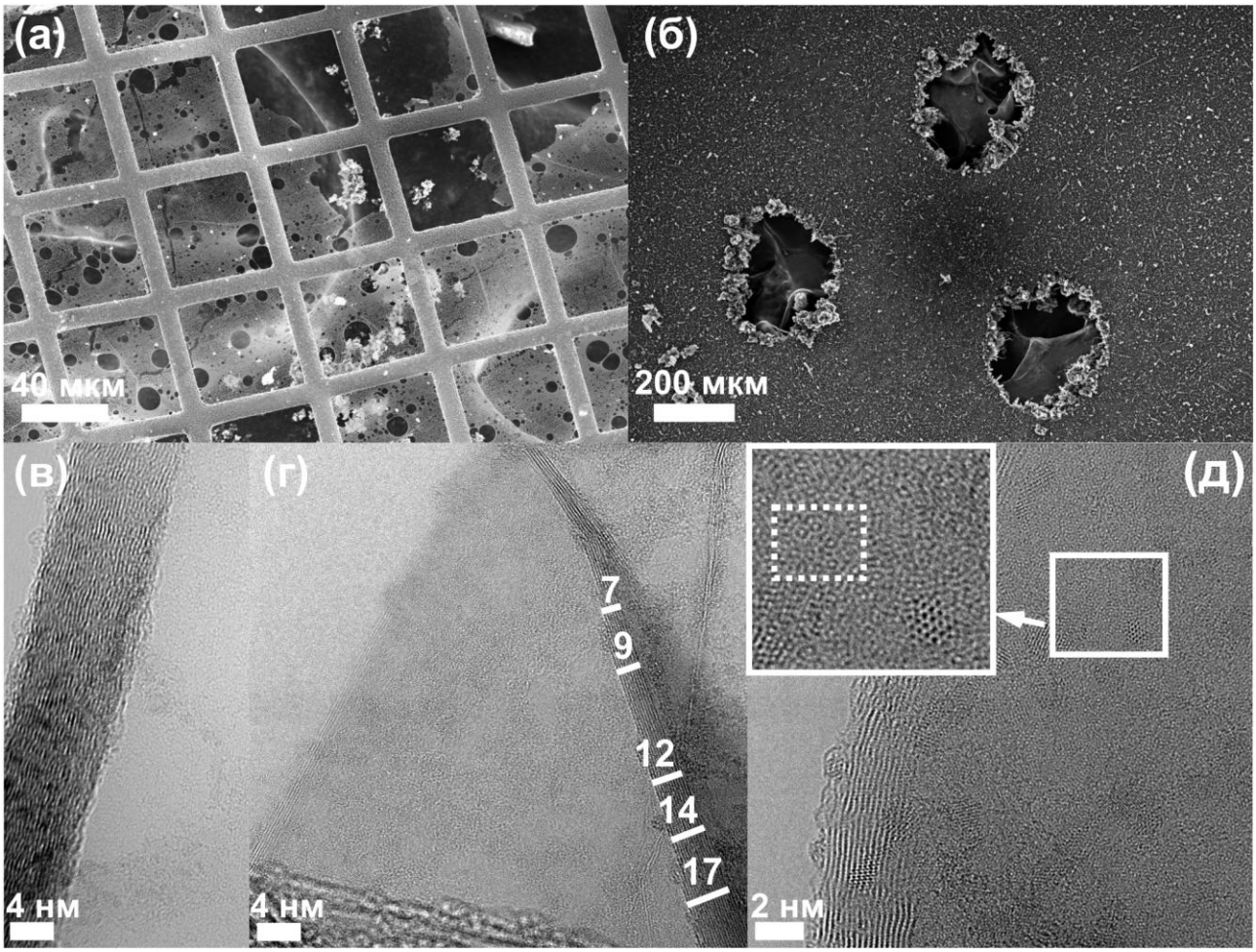

Рисунок 2.5. а) СЭМ изображение типичной медной сетки, которая используется для анализа образцов, б) СЭМ изображение разработанной нами сетки с углеродными наностенками, в)-д) ПЭМ изображения углеродных наностенок.

Для изучения образцов на ПЭМ была разработана новая технология подготовки образцов, см. рис. 2.5 б). Так как углеродные наностенки могут быть выращены на любой поверхности, мы использовали нержавеющую сталь толщиной ~ 80 мкм. В данном материале делались отверстия диаметром ~300 мкм с помощью лазерного пучка. После данной процедуры на образцах был сделан механический посев, описанный выше. Углеродные наностенки росли на всей поверхности, а на границе отверстий они располагались в плоскости образца, что позволяло фокусировать пучок ПЭМ на отдельных углеродных листах и исследовать более детально всю структуру таких листов. На рисунке 2.5 в) показано изображение отдельного листа. Из этой картинки видно, что

лист состоит из графеновых слоев, расстояние между которыми 0.34 нм. На следующей картинке, см. рис. 2.5 г), показан углеродный лист, у которого постепенно меняется толщина; количество слоев отмечено маркерами. На последнем рис 2.5 д) показан лист перпендикулярно пучку ПЭМ; при этом сделано увеличение области, где отчетливо видно, что это слои графена имеют АВ-АВ соединение. Данная методика помогает определить структуру получаемых пленок и исследовать материалы на их поверхности, например, частицы молибдена (рис. 2.5 д)).

2.6 Рамановская спектроскопия

Рамановская спектроскопия является эффективной методикой для определения структурных свойства различных кристаллов, в том числе и различных аллотропных форм углерода. Рамановская спектроскопия в углеродных структурах чувствительна к количеству углеродных листов, к границам структур, к разориентации графитовых слоев и количеству примесей.

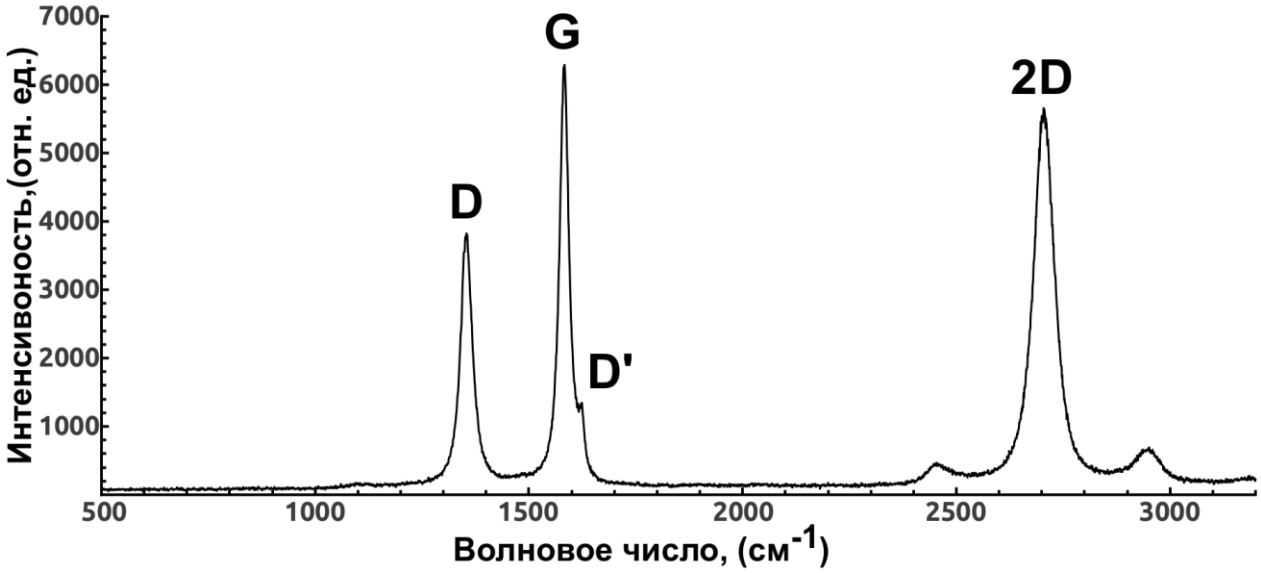

Рисунок 2.6 Типичный Рамановский спектр углеродных наностенок.

В спектрах углеродных наностенок можно выделить три основных пика,

расположенных в районе 1350, 1582, 2710 $см^{-1}$[39]. Пик в районе 1350 $см^{-1}$ называется D модой (Disorder). Он появляется в первом порядке процесса рассеяния и обычно связан с вакансиями, границами зерен, дефектами и т. п., которые снижают степень кристаллической симметрии. В случае высокоориентированного графита (HOPG) D пик полностью пропадает. Второй пик в районе 1582 $см^{-1}$ называется G мода (Graphitization) и показывает степень графитизации. Иногда рядом с G пиком может располагаться D' пик (~1620 $см^{-1}$). Данный пик связан с конечными размерами графитовых кристаллов и с наличием границ в углеродных наностенках. Последний пик в районе 2710 $см^{-1}$ является вторым порядком D пика, который также присутствует в HOPG. Анализируя данные пики, можно получить важную информацию о самом веществе. По отношению интенсивностей D и G пика, I_D/I_G, можно определить размер кристаллической фазы, так отношение I_D/I_G уменьшается с увеличением размером кристаллической фазы. Разориентация в графитовых листах может быть определена из полуширин G пика W_G и отношения I_D/I_G. Для HOPG W_G составляет 14.3 $см^{-1}$ и I_D/I_G =0 [39]. Оба эти значения увеличиваются с увеличением разупорядоченности. Небольшое значение в пленках W_G говорит о высокой степени графитизации. Чем меньше данное значение, тем больше степень графитизации. Размер кристаллитов может быть определен с использованием эмпирической формулы $L=(2.4*10^{-10})*\lambda^4/(I_D/I_G)$ [40]. Толщина углеродных листов может быть охарактеризована отношением I_{2D}/I_G. Данное отношение для всех пленок остается практически неизменным. Это говорит о том, что все листы имеют в среднем одинаковую толщину, но разный размер кристаллической фазы.

По положению и форме пика 2D можно определить количество графеновых слоев если их количество не превышает 5. При увеличении числа слоев, графен становится похож на графит и достаточно тяжело определить количество слоев [41]. В то же время с увеличением количества слоев G пик смещается в область уменьшения частот [42], и интенсивность пика линейно

изменяется с увеличением количества слоев от 1 до 10 [43]. Также по этому пику можно определить упаковку графеновых слоев: ABA или ABC [44]. Полуширина рамановского пика для упаковки ABA будет шире, чем полуширина для слоев ABC.

Данная методика дает достаточно полную информацию об углеродных материалах и часто используется для описания графеноподобных структур, позволяет определить параметры углерода, степень дефектности, размер кристаллитов, наличие других аллотропных форм углерода. Другие методы анализа структур будут описаны в следующих главах.

2.7 Практическое применение углеродных наностенок

Из описанных характеристик углеродных наностенок видно, что они обладают целым рядом уникальных свойств, среди которых большая удельная поверхность, гидрофобность и стабильность к попаданию влаги, химическая инертность, простота получения, возможность роста на различных подложках и т. д. На базе этих свойств может быть реализован целый набор различных электронных приборов. Возможное практическое применение углеродных наностенок хорошо показано в работе [6] и представлено на рисунке 2.7.

Рисунок 2.7 Практическое применение углеродных наностенок [6].

Такие структуры за счет своей разветвленной поверхности могут найти применение в качестве полевых эмиттеров, основы для катализаторов (например, в топливных элементах), основы для осаждения других материалов, суперконденсаторов, теплоотводов и т. д. Более широкий спектр применения углеродных наностенок представлен на рисунке 2.7. Нами было показано, что такие структуры обладают уникальными оптическими свойствами [5, 28]. Также они использоваться в качестве основы для нанесения других материалов [10, 27] и электронных эмиттеров [9, 11]. В частности, в работе [10] был реализован анод для тонкопленочной литий-ионной батареи с уникальными емкостными характеристиками. Наиболее интересными применениями являются применение углеродных наностенок в качестве полевых эмиттеров и антиотражающих покрытий для различных приборов, в связи с уникальной морфологией структур. В диссертации рассматриваются последние два направления.

2.8 Выводы к Главе 2

Как и другие углеродные материалы, углеродные наностенки могут быть охарактеризованы большим количеством методов. Наиболее информативными и наиболее используемыми является сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия. Углеродные наностенки на планарной подложке не могут быть напрямую исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для анализа пленок на ПЭМ был разработан метод синтеза углеродных наностенок на специально подготовленных сетках. Такая методика позволяет исследовать свойства структур без повреждения их структуры. Также разработан метод отделения пленок с никелевых и кремниевых подложек для дальнейшего анализа.

ГЛАВА 3 ЭМИССИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ И ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА

3.1 Обзор литературы о существующих эмиссионных структур

3.1.1 Механизмы электронной эмиссии

Эмиссия электронов нашла свое применение в различных приборах и устройствах, среди которых источники электронов для электронных пушек, литографов, дисплеи с полевой эмиссией, катоды для рентгеновских источников и т. д. Существуют различные виды электронной эмиссии, среди которых:

термоэлектронная эмиссия — под данным процессом понимают испускание электронов нагретыми телами, при этом источником испускания электронов является тепловая энергия кристаллической решетки;

фотоэлектронная эмиссия — испускание электронов при облучении светом, в данном случае источником энергии испускаемых электронов является энергия электромагнитной волны;

вторичная электронная эмиссия возникает при облучении тела электронным пучком, при этом вторичные электроны берут свою энергию из кинетической энергии первичных электронов, движущихся в теле;

эмиссия горячих электронов — под данным процессом понимают испускание электронов полупроводниками в электрическом поле;

полевая эмиссия — процесс туннелирования электронов через потенциальный барьер во внешнем электрическом поле.

Существуют и другие, более сложные, механизмы электронной эмиссии которые могут объединять в себе различные эмиссионные процессы. В данной диссертации изучается полевая эмиссия электронов с углеродных наностенок.

Полевая эмиссия, или автоэлектронная эмиссия, это испускание электронов твердыми и жидкими телами под воздействием внешнего

электрического поля. При этом испускание электронов происходит без дополнительных затрат энергии на нагрев. При таком испускании электронов наблюдается туннелирование электронов через потенциальный барьер. Под действием электрического поля наблюдается искривление потенциального барьера, что и приводит к возможности туннелирование электронов через потенциальный барьер. По сравнению с другими типами эмиссии, полевая эмиссия выглядит наиболее привлекательной для использования в электронных приборах. В отличие от термоэлектронной эмиссии, она не требует затраты дополнительной энергии на разогрев катода. Приборы, реализованные на данном типе автоэмиссии, будут более энергоэффективными и автономными.

Основное уравнение, описывающее ток полевой эмиссии, впервые было выведено Фаулером и Нордгеймом в 1928 году и описывается уравнениями 1-3.

$$\left(J = \left(\frac{A\beta^2 E^2}{\varphi} \right) \exp\left(\frac{-B\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta E} \right) \right) \tag{1}$$

$$\left(I = S \times J, E = \frac{V}{d} \right) \tag{2}$$

или

$$\left(\ln\left(\frac{J}{E^2} \right) = \ln\left(\frac{A\beta^2}{\varphi} \right) - \frac{B\varphi^{\frac{3}{2}}}{\beta E} \right) \tag{3}$$

Здесь A и B константы, S — площадь эмиссии, V — прикладываемый потенциал, I — ток эмиссии, β — фактор усиления поля, d — расстояние между катодом и анодом, φ — рабочая функция, которая зависит от материала. β — фактор усиления поля, который зависит от формы материала и, в простейшем случае, для нанотрубок, наностержней может быть описан как $\beta=h/r$, где h — высота, r — радиус структуры. Полевая эмиссия будет определяться формой структур, рабочей функцией материала и областью эмиссии.

3.1.2 Эмиссионные свойства неорганических веществ

Прогресс в электронике позволил реализовать самые различные структуры для получения полевой эмиссии. Так, в работе [45] приводится обзор и сравнение различных неорганических полупроводников (ZnO, ZnS, Si, WO3, AlN, SiC) и описываются основные их свойства.

Электрические и оптические свойства ZnO сильно зависят от морфологии и размера структур. В последнее десятилетие были получены наномассивы, наностержни, нанопровода, наноленты, наностенки и т. п. оксида цинка, такая разнообразная морфология делает данный материал привлекательным для использования в качестве эмиссионных центров. Для эмиссионных испытаний использовались наноленты оксида цинка [45], полученные с помощью метода термического испарения, см. рис 3.1 а). Такие ленты можно получить длиной до нескольких миллиметров. Для измерения эмиссионных характеристик использовались ленты шириной до 6 мкм. Порог эмиссии таких структур составляет 1.3 В/мкм, а плотность тока достигает 10 мА/см^2, фактор усиления при этом достигает значения $1.4*10^4$. Для остальных структур, полученных на основе оксида цинка, данное значение намного меньше.

Были проведены испытания эмиссионных свойств нанолент ZnS [45], полученных термическим методом без использования дополнительных катализаторов, см. рис. 3.1 б). Размер получаемых структур достигает нескольких миллиметров, а толщина составляет сотни нанометров. Показано, что массив вертикально ориентированных нанолент обладает лучшими эмиссионными характеристиками, чем свободно ориентированные структуры. Порог автоэмиссии составляет 3.55 В/мкм, а плотность тока достигает 14.6 мА/см^2, фактор усиления ~1850. Эмиссионные свойства таких структур практически не меняются после 5 часов испытаний.

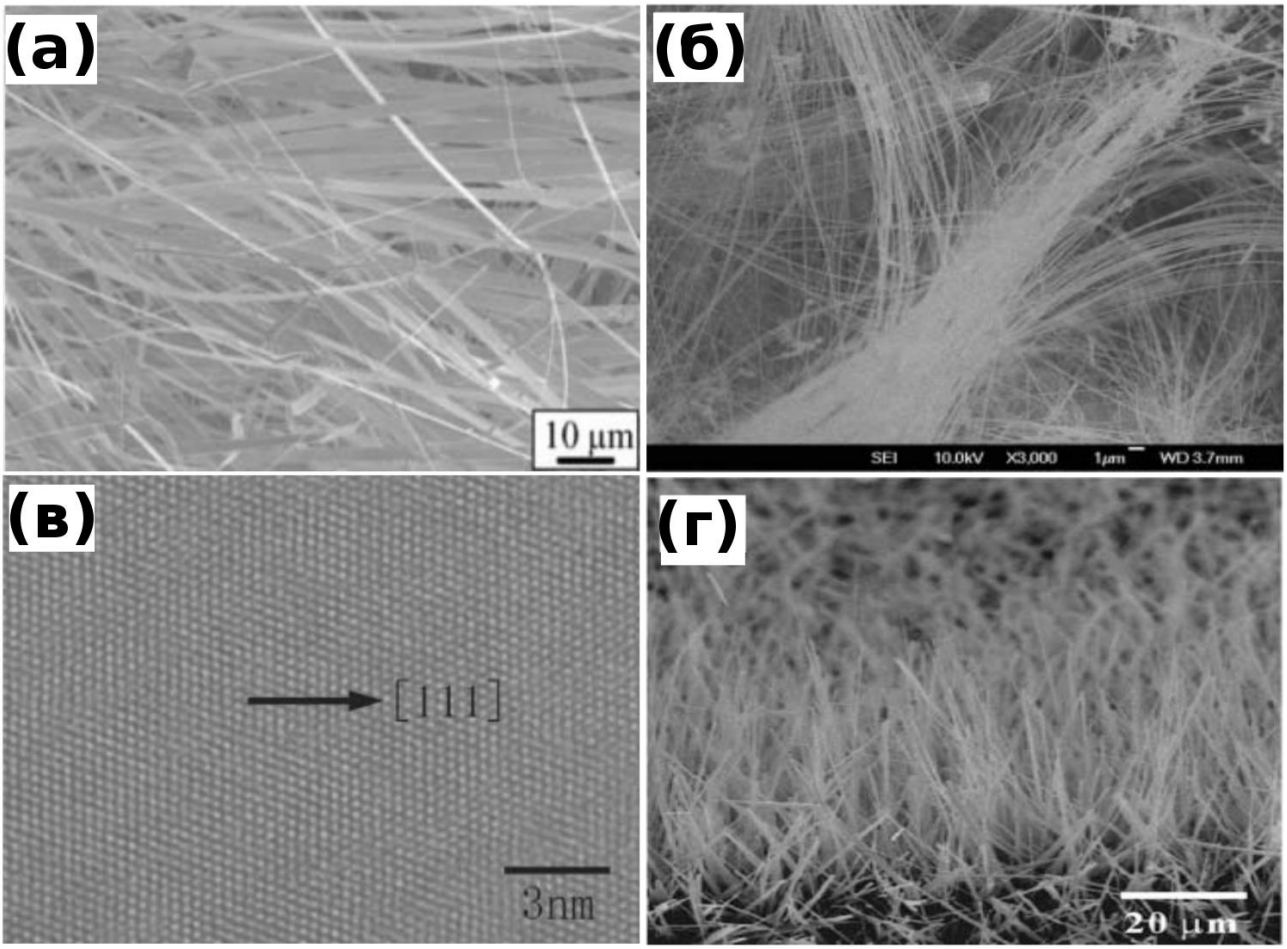

Рисунок 3.1 а) наноленты ZnO, б) наноленты ZnS, в) структуры кремния, г) нанопровода WO_3.

Наиболее распространенным материалом, используемым в микроэлектронике, является кремний. Технологические процессы позволяют получать самые различные структуры размером от нескольких нанометров до микрон. Данный материал все чаще используется в качестве полевых эмиттеров. С помощью термического испарения без использования катализаторов, были получены кремниевые провода [45] с поверхностной плотностью ~ $4*10^9$ шт/см^2, размер структур составляет несколько нанометров, см. рис. 3.1 в). При этом порог автоэмиссии был 7.3 В/мкм, а плотность тока 1 мА/см^2, фактор усиления достигал значения ~424. Наилучший фактор усиления для кремниевых структур составляет ~6350, а минимальный порог эмиссии 0.8 В/мкм.

Также успешно были реализованы эмиссионные структуры на основе WO_3, AlN, SiC [45], которые показывают различные эмиссионные характеристики в зависимости от структурных свойств и морфологии. При этом результаты научных групп сильно варьируются в зависимости от методов синтеза.

3.1.3 Эмиссионные структуры на основе алмаза

В отличии от материалов, описанных выше, алмаз и наноалмаз обладает целым рядом уникальных свойств, которые делают его незаменимым в целом ряде электронных приборов. Алмаз и алмазоподобные структуры являются механически стойкими. Попытки реализовать эмиттеры со стабильными плотностями тока предпринимались с 90-х годов, но в основном такие структуры обладают низкими плотностями тока. В работе [[46]] исследуются эмиссионные свойства алмазных пленок, полученных с помощью СВЧ реактора, при этом использовались различные газы, смесь $CH_4/H_2/B$. В работе была выращена пленка поликристаллического алмаза при различных температурах. Для создания центров нуклеации поверхность кремния обрабатывалась алмазным порошком. В работе показано, что увеличение температуры осаждения приводит к уменьшению электрического поля при фиксированном значении тока эмиссии. Аналогичная зависимость наблюдается при увеличении концентрации метана, азота и бора. Бор и азот могут легко встраиваться в алмазную решетку. Изменение этих параметров приводит не только к изменению эмиссионных характеристик, но и к изменению морфологии и структуры пленки. Увеличение температуры приводит к уменьшению полуширины рамановских пиков D и G, их интенсивность возрастает и, следовательно, при таких условиях начинает преобладать фаза sp^2 углерода, а количество sp^3 фазы уменьшается. Увеличение концентрации метана приводит к похожему результату, в пленке преобладает большое количество

углеродной фазы. По полученным результатам было определено, что с увеличением времени осаждения при фиксированной концентрации метана наблюдается уменьшение количества эмиссионных центров. Все полученные структуры обладают хорошей стабильностью и низкими плотностями тока ~нА.

В работе [47] было произведено исследование эмиссионных свойств наноалмазных пленок, выращенных в смеси $CH_4/H_2/N_2$ и CH_4/Ar. Рост пленок производили в СВЧ камере на частоте 2.45 ГГц. В качестве подложек использовали кремний n-типа. Для создания центров нуклеации поверхность кремния обрабатывали алмазным порошком. Толщина выращенной пленки составляла 0.8 мкм. В зависимости от состава газовой смеси были получены пленки разной морфологии, см. рис. 3.2.

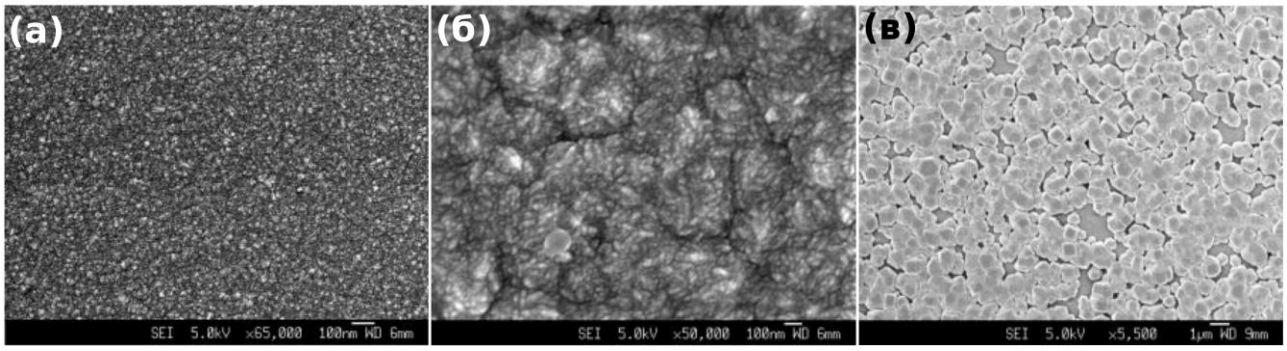

Рисунок 3.2 а) алмазная пленка, выращенная в смеси $CH_4/H_2/N_2$ при потоке 2/8/190 $см^3$/мин, б) алмазная пленка, выращенная в смеси CH_4/Ar и протоках 2/198 $см^3$/мин, d) алмазная пленка, выращенная в смеси CH_4/H_2 и протоках 2/198 $см^3$/мин.

Из СЭМ изображений видно, что в зависимости от газовой смеси, алмазные пленки имеют различную морфологию. Пленки, полученные при использовании смеси $CH_4/H_2/N_2$ и CH_4/Ar, имеют средний размер кристаллитов 15-20 нм и называются наноалмазом, см. рис. 3.2 а). Рамановские данные образцов показывают, что рамановские моды являются уширенными. Это говорит о том, что данные пленки содержат большое количество sp^2 фазы, которая располагается между алмазными кристаллитами. Такие пленки обладают низким порогом эмиссии (~2.2 В/мкм) меньше, чем пленки,

выращенные в смеси CH_4/H_2, также характеризуются более высокой плотностью тока, которая достигает ~ 700 мкА/см^2. Данная закономерность связана с присутствием углерода sp^2 фазы и большим количеством границ.

3.1.4 Полевая эмиссия углеродных нанотрубок

С момента первого открытия углеродных нанотрубок в 1991 г. было продемонстрировано множество практических применений нанотрубок в различных приборах и устройствах, среди которых небольшие эмиссионные источники, рентгеновские трубки, дисплеи с полевой эмиссией и т. д. Как указано выше, автоэмиссионные свойства различных структур определяются двумя основными факторами: работой выхода и формой структур. В этом отношении углеродные нанотрубки представляют особый интерес в качестве эмиссионных катодов, так как они обладают маленьким диаметром и большой длиной, что приводит к существенному усилению электрического поля. С появления первых работ [48] по использованию нанотрубок в качестве эмиссионных центров были исследованы эмиссионные свойства одностенных [49] и многостенных [50] углеродных нанотрубок.

Так, в работе [49] были выращены одностенные углеродные нанотрубки в дуговом разряде. В качестве катализатора для роста нанотрубок использовалась смесь графита-Ni-Y. В данном случае были получены одностенные нанотрубки, расположенные на поверхности хаотично. При эмиссионных испытаниях данные структуры показывают плотности тока 10 мА/см^2. При этом порог эмиссии и фактор усиления варьируется в пределах от 1.5-4 В/мкм и 2500-10000 соответственно. Но при больших плотностях тока такие структуры показывают ухудшение эмиссионных свойств на 10-20% в час, что связано с выгоранием углеродных нанотрубок. В работе [50] были получены многостенные углеродные нанотрубки с помощь дугового разряда. Многостенные нанотрубки

показывают аналогичную плотность тока и порог эмиссии, но обладают лучшей стабильностью при длительных испытаниях.

Углеродные нанотрубки могут применяться в качестве эмиссионных катодов при небольших плотностях тока, но при длительных испытаниях происходит выгорание отдельных эмиссионных центров, что приводит к нестабильной работе приборов и ухудшению эмиссионных характеристик.

3.1.5 Полевая эмиссия углеродных наностенок

В отличие от углеродных нанотрубок, длина которых составляет сотни микрон, а диаметр несколько нанометров, углеродные наностенки обладают длиной и шириной порядка 1-5 мкм и толщиной несколько нанометров. Помимо многослойных графеновых листов, в пленке часто присутствуют многостенные нанотрубки; такой материал мы называем нанокристаллическим графитом. В большинстве работ не рассматривают влияние многостенных нанотрубок на эмиссионные свойства получаемого материала. В нашей работе мы показали, что нанотрубки оказывают значительное влияние на эмиссионные свойства [11]. Из-за того, что большинство групп синтезируют углеродные наностенки без многостенных нанотрубок, плотности тока таких структур оказываются достаточно низкими.

В работе [18] были синтезированы углеродные наностенки в реакторе с горячей нитью в смеси газов C_2H_2 и H_2 и исследовано влияние температуры и концентрации C_2H_2 на морфологию получаемых структур и на их эмиссионные свойства. В работе показано увеличение разориентации углеродных наностенок с увеличением температуры и с увеличением концентрации C_2H_2. Для лучших образцов, выращенных при температуре подложки 600 °C и концентрации ацетилена 5%, порог эмиссии составляет ~ 17 В/мкм, а плотность тока достигает ~ 3 мА/см^2; для остальных образцов данные характеристики

значительно хуже.

В работе [51] сообщается о хорошей полевой эмиссии углеродных наностенок. Для роста углеродных наностенок использовался СВЧ реактор с различными смесями газа CH_4/H_2 и $CH_4/B(CH_3)_3$. В зависимости от концентрации триметилбора были получены пленки разной морфологии. Толщина графеновых листов при этом составляла ~10 нм для всех пленок. Разная морфология пленок приводит к разным эмиссионным характеристикам. Максимальная плотность тока была достигнута для образцов, выращенных в смеси бора концентрацией 50 чнм и составляет >50 мА/см^2. Фактор усиления имеет наибольшее значение для пленок, выращенных без использования триметилбора. Количество эмиссионных центров максимально для пленок, выращенных с концентрацией бора 10 и 50 нчм. В работе показано, что бор влияет на морфологию структур, что приводит к изменению свойств полевой эмиссии.

В работе [52] продемонстрирована хорошая повторяемость эмиссионных свойств, и исследовано время старения образцов. Углеродные наностенки были выращены с помощью высокочастотного плазма усиленного осаждения из газовой фазы, с использованием CH_4/H_2. Структуры показывают плотность тока ~ 8 мкА/см^2, порог эмиссии менее 7.2 В/мкм. В результате проведенных испытаний показано, что пленки практически не деградируют в течение 200 часов испытаний катода. Таким образом, углеродные наностенки показывают хорошие эмиссионные свойства, которые превосходят эмиссионные свойства других материалов. Фактор усиления углеродных наностенок существенно отличается от группы к группе и иногда достигает значения 62900 [53].

Иногда для усиления эмиссионных характеристик углеродных наностенок на их поверхность наносят различные материалы, такие как CrO_x [54], Pt [55] и др. Нанесение CrO_x толщиной 1.5 нм приводит к улучшению однородности автоэмиссии и снижению порога эмиссии с 8.9 до 2.4 В/мкм. Нанесение платиновых наночастиц позволяет снизить порог эмиссии с 5 до 4 В/мкм и

увеличить плотность тока на 250%.

Следует отдельно рассмотреть влияние обработки поверхности наностенок азотом [56]. В данной работе для роста углеродных наностенок использовали емкостно-связную плазму с дополнительным индукционным вводом радикалов водорода, после чего производили обработку поверхности структур в N_2 плазме. Такая обработка приводит к изменению электронного состояния получаемых структур таких как дефекты и границы. Анализ содержания азота на поверхности структур производили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Было определено, что наличие азота в пленке приводит к значительному изменению эмиссионных свойств углеродных наностенок. По изменению рамановских пиков было определено, что значение I_D/I_G уменьшается с 2.24 до 1.37. Из данных рамановской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было определено, что азот встраивается в нанодомены и улучшает кристаллическую структуру пленки и ее проводимость. Как следствие, эти факторы приводят к улучшению эмиссионных характеристик.

В различных работах указаны различные параметры эмиссионных структур и достаточно трудно произвести сравнительный анализ. Основные данные, которые были найдены в работах, представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 Эмиссионные характеристики основных структур.

Материал	Порог эмиссии, В/мкм	Плотность тока, мА/ $см^2$	Фактор усиления	Ссылка на работу
Ленты ZnO	1.3	10	$1.4*10^4$	[45]
Ленты ZnS	3.55	14.6	1850	[45]
Наностолбы Si	7.3 (минимальный порог	1	424 (максимальный 6350)	[45]

	0.8)			
Наноалмаз	2.2	0.7		[47]
Одностенные нанотрубки	1.5-4	10	2500-1000	[49]
Многостенные нанотрубки	4-5 (минимальный порог 2.1)	10-100 (максимальное значение10 000)	2000-10000	[57, 58]
Углеродные наностенки	0.9-20	3-10	1000-62900	[18,53,59]

Среди всех перечисленных материалов отдельно следует выделить углеродные наностенки. Углеродные наностенки могут быть выращены на самых различных поверхностях с использованием различных методов и обладают стабильной полевой эмиссией. В Главе 3 рассматривается новый механизм подготовки поверхности, который позволяет добиться рекордных плотностей тока углеродных наностенок. До сих пор не было проведено систематическое исследование влияния температуры синтеза на структуру получаемых пленок. В Главе 3 рассматривается влияние температуры синтеза на свойства получаемых структур и получаемые эмиссионные характеристики.

3.2 Фотоэлектрохимическое структурирование кремния как новый метод подготовки поверхности для роста углеродных наностенок и исследование их характеристик

3.2.1 Введение

В данной части описывается метод синтеза нанокристаллического графита на пористом кремнии и исследуются автоэмиссионные свойств такого материала. Как показано в обзоре литературы, в данный момент широко исследованы автоэмиссионные свойства различных материалов и структур, таких как кремневые столбы, нанотрубки, нанокристаллический графит и т. п. Многие материалы показывают достаточно низкий порог эмиссии, но в основном все из них обладают низкой плотностью тока. Обычно для создания структурированного кремния используются сложные и дорогостоящие технологии, такие как электронная литография, CVD рост структур с использованием катализаторов, реактивное ионное травление и т. п. Иногда структурирование кремния проводят с использованием химических и фотоэлектрохимических методов. Большинство структур, получаемых данным образом, применяется в качестве фотонных кристаллов [60], Li-ion источников [61, 62] и т. д.

В последние несколько десятилетий было предложено множество методов роста углеродных наноструктур. Обычно для роста структур используются различные методы обработки поверхности образца перед ростом структур. Как показано в Главе 2, к этим методам относится механическая подготовка поверхности, нанесение катализаторов на поверхность и ионная бомбардировка поверхности в ВЧ разряде со смещением. В данном разделе описана методика роста нанокристаллического графита на пористом кремнии без дополнительной обработки поверхности. Данные структуры были выращены на кремнии n- и p-типа (100). Структурирование кремния происходило с использованием

фотоэлектрохимического травления. Анализ выращенных структур показывает, что углеродные структуры состоят из многостенного нанокристаллического углерода и многостенных нанотрубок. Образцы характеризуются низким порогом эмиссии E< 3 В/мкм и большой плотностью тока до 6 А/см^2. Плотность тока 6 А/см^2 была получена при значении электрического поля 15 В/мкм. Используя данную технологию, можно получать однородные эмиссионные образцы различного размера.

В данном разделе описан метод роста углеродных наностенок на поверхности пористого кремния. Процесс производства пористого кремния с использованием электрохимического травления не требует высокотехнологичного оборудования и является достаточно простым. Данная технология вышла на промышленный уровень. Обычно пористый кремний используется в качестве фотонных кристаллов, разных видов датчиков, наноконденсаторов и т. п. Для создания различных структур на основе пористого кремния используются различные маскирующие слои (SiO_2, Si_3N_4) [[63]]. Создание маскирующего слоя позволяет получать структуры определенной формы и размеров. В нашем случае при структурировании кремния не использовались маскирующие слои. После фотоэлектрохимического метода образцы помещались в DC PECVD реактор для роста углеродных наностенок.

Использование данного метода позволяет выращивать селективно пленку нанокристаллического графита. Селективность является важным параметром при росте нанокристаллического графита. Рост углеродных структур происходит исключительно в тех областях, где происходило фотоэлектрохимическое травление. За пределами области структурирования не наблюдается рост углеродных наностенок. Размер селективности может варьироваться от 3 мм до нескольких десятков миллиметров. Все полученные катоды показывают низкий порог эмиссии и высокие плотности тока. Данный метод является достаточно простым, дешевым и показывает высокую повторяемость.

Первые исследования пористого кремния начались в 60-е года 20 века, процесс изучение пористого кремния существенно ускорился с развитием электронной микроскопии. Электрохимический метод позволяет получать поры различного диаметра, иногда получают более сложные периодические структуры. Пористый кремний может быть классифицирован по размеру пор: микропористый (поры диаметром менее 2 нм), мезопористый (диаметр пор варьируется от 2 до 50 нм), макропористый (диаметр пор более 50 нм).

В качестве растворов используют смесь плавиковой кислоты с водой, спиртом или другими растворителями [64]. При прикладывания напряжения между электродом и кремнием, находящимся в электролите, начинает происходить химическая реакция. В зависимости от тока, протекающего через кремний, может происходить как полировка кремния (при больших токах), так и формирование пор. Параметры травления будут определяться как типом кремния, так и степенью его легирования. При этом протекает следующая химическая реакция. Ионы фтора начинают взаимодействовать со связью Si-Si и образуют SiF_6^{2-}. При этом происходит реакция описываемая уравнением 4 [65]:

$$Si+6F^-+2H^++2h^+=SiF_6^{2-}+H_2 \qquad (4)$$

Как утверждается в работе [65], на поверхности кремния всегда присутствует водородные связи, и не смотря на то, что энергия связи Si-F составляет 129.3 ккал/моль, а Si-H - 70.4 ккал/моль реакция не начинает проходить, пока нет тока. Под действием анодного потенциала в p-типе кремния дырки начинают подходить к поверхности и ослабляют связь Si-H. Для кремния n-типа применяют дополнительное освещение, которое способствует формированию неосновных носителей заряда. При этом на стенках пор остаются водородные связи, а так как данный слой является обедненным, то не происходит травления пор в латеральном направлении [66]. Варьируя анодный ток, можно менять диаметр пор в определенных пределах.

3.2.2 Экспериментальная часть

Для структурирования кремния различного типа была разработана специальная электрохимическая ячейка рис. 3.3 а). Корпус ячейки был выполнен из фторопласта, в качестве рабочего электрода использовалась платиновая проволока. Был собран специальный источник тока (стабилизатор тока), работающий в диапазоне от 100 мкА до 100 мА. В качестве уплотнения использовалась вакуумная резина. Дно ячейки может быть с отверстием, как представлено на рисунке 3.3 а), а также может быть без него, что определяется параметрами кремния. Свет в такой конструкции необходим для генерации неосновных носителей заряда. В качестве источника света использовалась галогенная лампа, иногда применяются и другие источники. Электролитом была плавиковая кислота, смешанная со спиртом и водой ($HF:C_2H_5OH:H_2O$) в различных концентрациях.

На рис. 3.3 б)-в) показаны поры, полученные в кремнии n-типа различной проводимости. На рис. 3.3 б) представлен кремний (100) КЭФ 4.5 (4.5 Ом*см). В данном кремнии поры характеризуются средней шириной от 2 до 5 мкм, в зависимости от плотности тока, пропускаемого через кремний. Так как в кремнии, используемом в эксперименте, неосновных носителей мало, то необходимо их увеличение, для чего используется подсветка с обратной стороны (возможно освещение и с лицевой стороны через электролит). Варьируя время травления, можно получать поры глубиной несколько сот микрон, а варьируя ток, изменяется диаметр пор. Такое варьирование можно производить в течении травления. На следующем рис. 3.3 в) представлен пористый кремний ориентации (100) и с удельным сопротивлением 0.001 Ом*см и с диаметром пор 10-70 нм. При травлении такого кремния нет необходимости использовать свет.

Долгое время в кремнии p-типа не могли получить поры заданного

диаметра и размера. В одной из последних работ были получены поры глубиной десятка микрон, для чего использовали смесь плавиковой кислоты и диметилсульфоксида [67]. В нашем случае мы использовали кремний с удельной проводимостью 3 Ом*см. Получаемые структуры представлены на рисунке 3.3 г)-е). Полученные образцы, скорее, относятся к столбчатым структурам, чем к пористому кремнию. В зависимости от плотности тока и от температуры были получены образцы различной морфологии. Для нашей задачи были выбраны структуры, показанные на рис. 3.3 г).

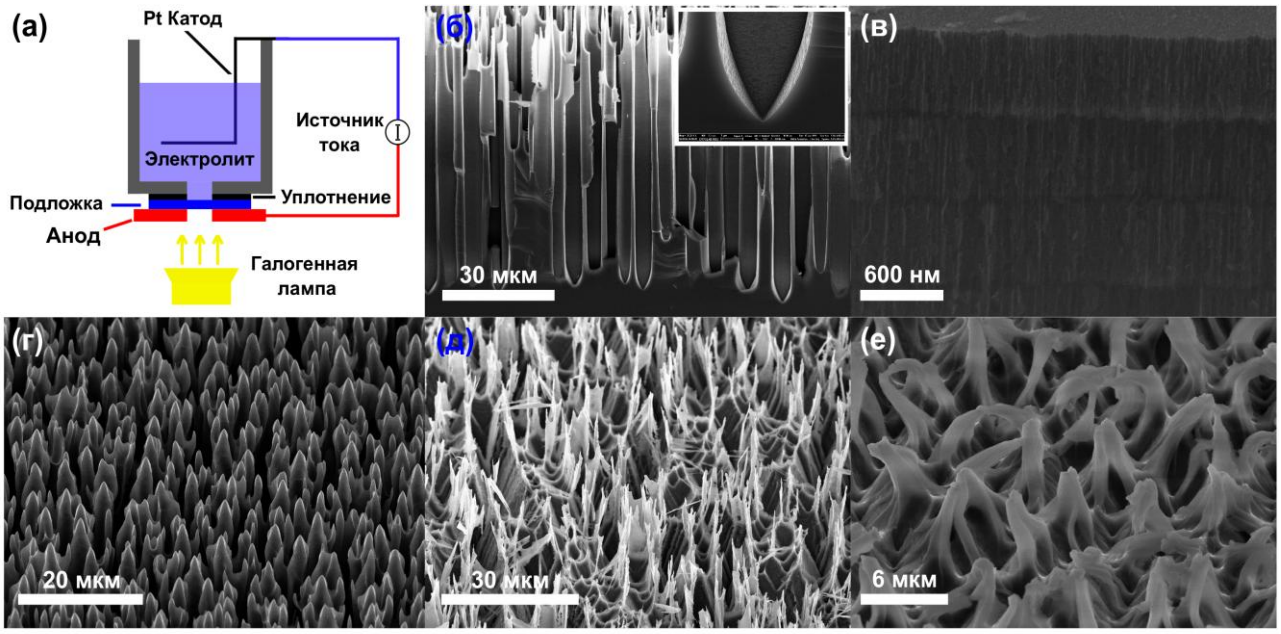

Рисунок 3.3 а) — схема электрохимической ячейки, б) — поры в кремнии n-типа 4.5 Ом*см, в) поры в кремнии n-типа с удельным сопротивлением 0.001 Ом*см, г)-е) — структуры в кремнии p-типа с удельным сопротивлением 3 Ом*см.

После фотоэлектрохимического структурирования образцы помещались в DC PECVD разряд и производили осаждение нанокристаллического графита без дополнительной обработки поверхности. Для проверки влияния режимов структурирования на свойства получаемых структур параметры синтеза нанокристаллического графита были одинаковы для всех образцов (типичное время синтеза 40 мин). В зависимости от времени травления кремния на

поверхность осаждается разное количество углерода. Данные характеристики подтверждаются снимками со сканирующего электронного микроскопа и Рамановской спектроскопией.

3.2.3 Обсуждение полученных результатов

Получаемые углеродные наностенки состоят от 1 - 15 слоев углерода. Типичный размер получаемых структур составляет несколько микрон в ширину и длину и несколько десятков нанометров в толщину. Варьируя время травления и ток, получаются структуры разной формы и глубины. На кремнии n-типа образовываются поры размером до 5 мкм в диаметре и глубиной до 100 мкм (рис. 3.4 а)-г)). На кремнии р-типа были получены структуры микронных размеров рис. 3.4 д)-и).

На рисунке 3.4 представлены структуры пористого кремния с осажденной пленкой нанокристаллического графита. При коротком времени травления кремния n-типа рис. 3.4 а) пленка практически не образуется на поверхности пористого кремния, наблюдаются единичные многослойные нанотрубки. С увеличением времени травления до 90 мин рис. 3.4 б)-г) происходит образование сплошной пленки нанокристаллического графита. При времени травления (60-90 мин) не наблюдается визуальное изменение морфологии структур, пленка является сплошной и заполняет поры до самого дна рис. 3.4 г). Для кремния р-типа наблюдается аналогичная зависимость, но она менее выражена, что связано с морфологией пористого кремния.

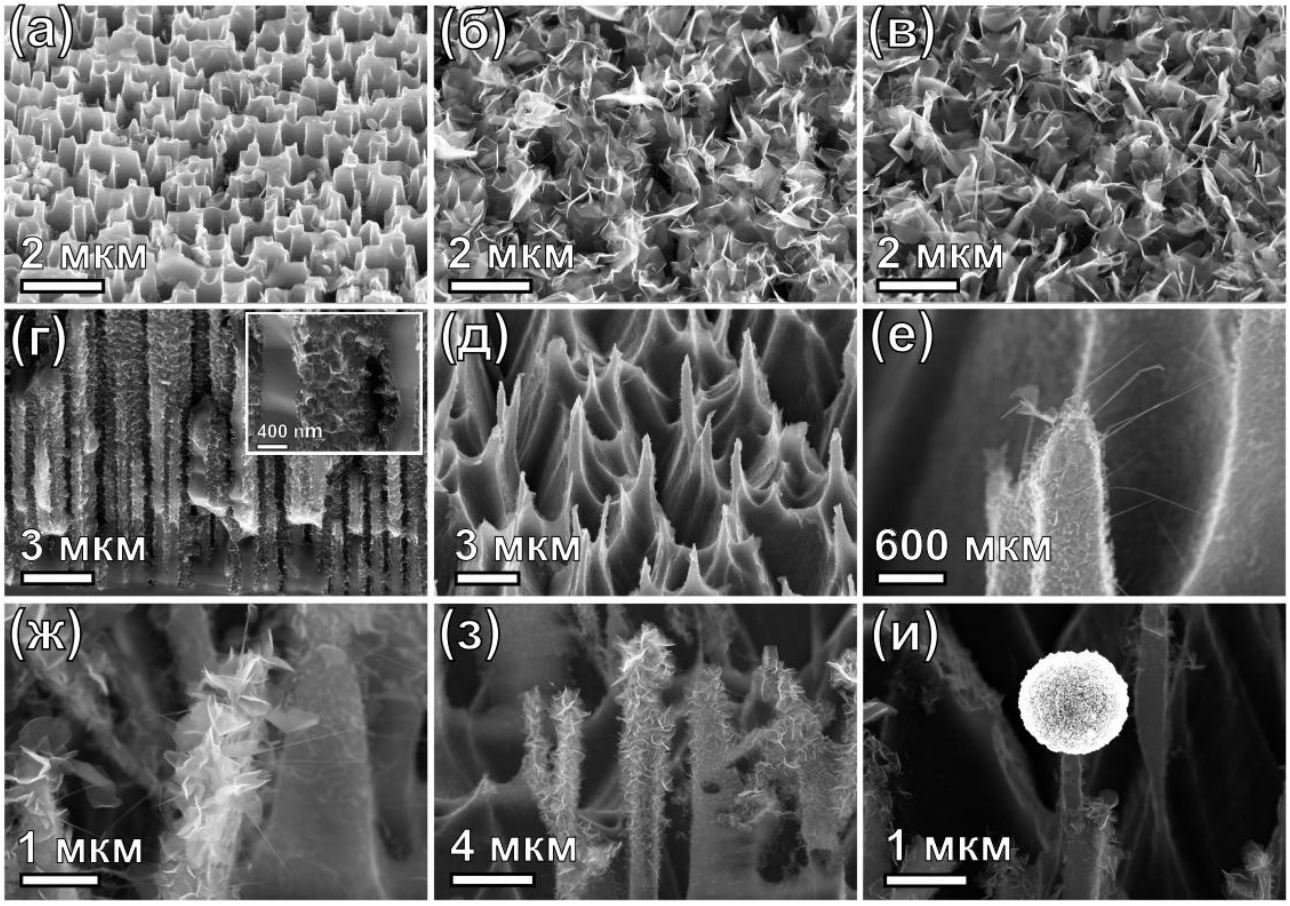

Рисунок 3.4. СЭМ снимки получаемых структур, время синтеза нанокристаллического графита 40 мин для всех образцов. Кремний n-типа. (а) время травления: 11 мин (б) время травления: 30 мин (в) время травления: 90 мин (г) снимок пористого кремния с углеродными структурами под углом 45^0 . Кремний p-типа: (д) - (е) время травления: 11 мин (ж) - (и) время травления: 25 мин (и) образование нанокристаллического алмаза.

На рис. 3.4 д)-е) представлен пористый кремний с пленкой нанокристаллического графита, структурированный в течение 11 мин. Как и в ситуации с n-типом, при коротком периоде травления наблюдаются единичные многослойные нанотрубки, без образования углеродных листов. С увеличением времени травления наблюдается появление углеродных наностенок на всей поверхности рис. 3.4 ж)-и). Таким образом, время травления влияет на количество центров нуклеации, на которых происходит осаждение углеродных наностенок. Наблюдается зависимость: с увеличением времени травления размер углеродных наностенок увеличиваются. По-видимому, при более

длительном времени травления образуется большее количество центров нуклеации, что приводит к тому, что углеродные наностенки начинают образовываться с первых минут синтеза. В тоже время при коротком периоде травления образуется мало центров нуклеации, и существует время, в течение которого углеродные наностенки не растут.

Для определения структурных особенностей на полученных образцах проводится анализ с помощью рамановской спектроскопии. Основные пики и их обозначения показаны на рис. 3.5. Рамановский спектр изучаемых образцов представлен в диапазоне от 300 до 2700 $см^{-1}$ (рис. 3.5 а) — г)). Пик в районе ~524 и 1000 $см^{-1}$ соответствует хорошо известному пику ТО кристаллического кремния (c-Si) и его второму порядку.

Рамановский спектр углеродной пленки на пористом кремнии представлен несколькими хорошо известными линиями в диапазоне 1100-2800 $см^{-1}$. Пики на 1288 $см^{-1}$ и на 1580 $см^{-1}$ называются D и G модами. Хорошо известно, что D мода связана со структурными дефектами внутри графеновых плоскостей и их конечным размером (на границе). Отношение между D и G модами I(D)/I(G) описывает структурное несовершенство изучаемых пленок. Из рис. 3.5 видно значительное различие между отношением I(D)/I(G) для углеродных пленок на двух типах кремния. D и G моды имеют приблизительно одинаковую интенсивность для пленок, выращенных на n-типе кремния I(D)/I(G) ~ 1 и для p-типа кремния I(D)/I(G) ~ 0.6. Этот результат говорит о том, что углеродные структуры, выращенные на кремнии n-типа, имеют лучшее качество, чем структуры, полученные на кремнии p-типа.

С увеличением времени травления увеличивается глубина пор и количество углерода, что, в свою очередь, приводит к увеличению интенсивности Рамановских пиков рис. 3.5 а) — г). Принимая во внимание СЭМ снимки и Рамановские спектры, можно сделать вывод, что с увеличением времени травления происходит увеличение количества центров нуклеации (и количества углерода), что и приводит к различию в углеродных структурах при

разных временах травления. Углеродные структуры, полученные данным методом, могут быть охарактеризованы как sp^2 углерод с многостенными углеродными листами и нанотрубками, содержащими элементы sp^3 фазы.

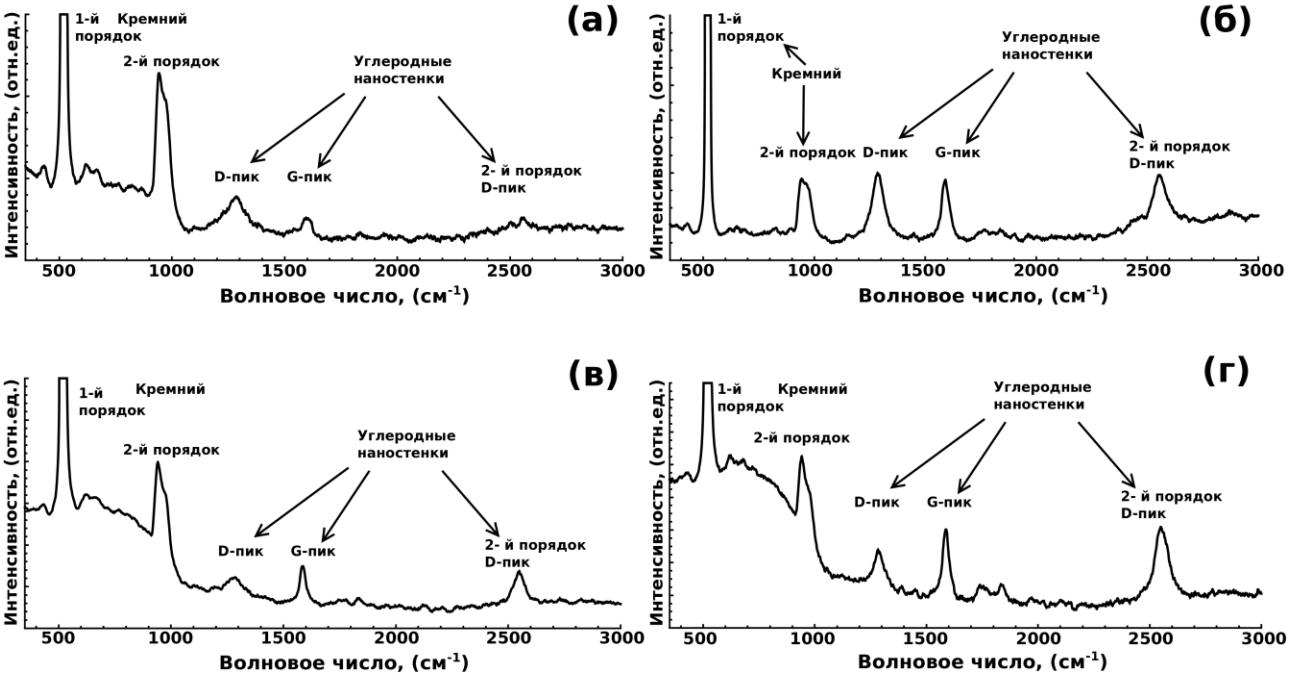

Рис. 3.5 Рамановские спектры различных образцов. Кремний n-типа: a) время травления 11 мин. b) время травления 90 мин. Кремний p-типа: c) время травления 11 мин. d) время травления 25 мин.

Для измерения автоэмиссионных характеристик пленок использовался специально собранный стенд. Все эмиссионные характеристики изменялись на расстоянии между катодом и анодом 140 мкм при давлении 10^{-7} Торр. ВАХ и кривые Фаулера-Нордгейма представлены на рис. 3.6 а) — б). Для кремния n-типа характерна зависимость, что с увеличением времени травления J-E кривые смещаются в левую сторону (сторону уменьшения электрического поля) и порог эмиссии уменьшается. Отдельно необходимо отметить, что при испытаниях образцов эти кривые также движутся в левую сторону, тогда как для пленок нанокристаллического графита на обычном кремнии данные кривые смещаются в правую сторону, и порог автоэмиссии увеличивается.

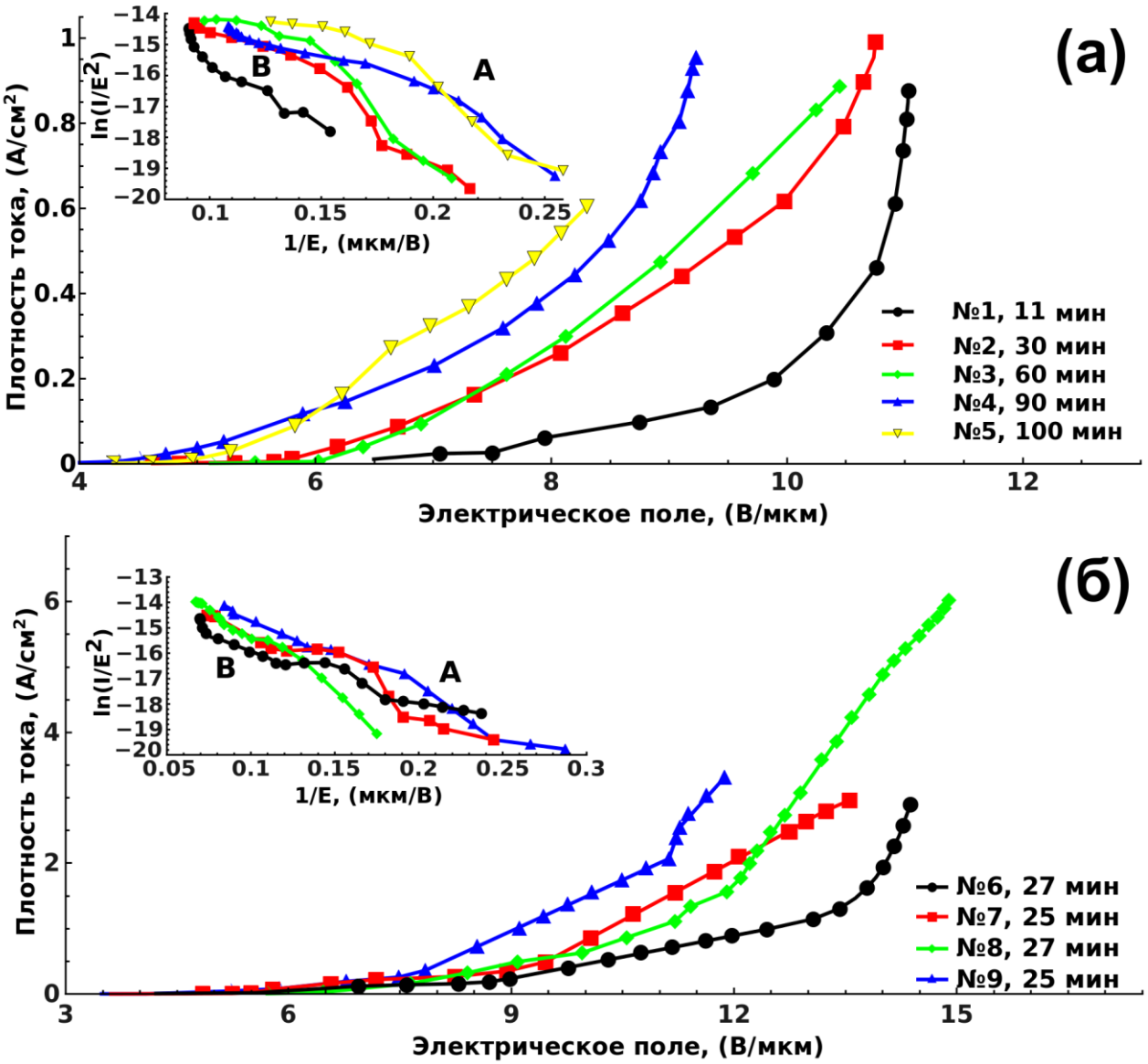

Рисунок 3.6 а) ВАХ и кривые Фаулера-Нордгейма для кремния n-типа, цифрами отмечены образцы, которые имели разное время травления, б) ВАХ и кривые Фаулера-Нордгейма для кремния p-типа. Цифрами отмечены образцы, которые имели разное время травления.

3.2.4 Объяснение получаемых эмиссионных характеристик образцов

При маленьких электрических полях E=U/L (U — приложенное напряжение, L — расстояние между катодом и анодом), маленький фактор усиления β, что видно из большого наклона (наклон ~1/β) кривых Фаулера-Нордгейма $j/(\beta E)^2 \sim \exp(-A/(\beta E))$, (вставка на рисунке 3.6 регион (А)), где фактор

увеличения единичной нанотрубки $\beta_1 \sim h/r$, r — радиус нанотрубки, h — кратчайшее расстояние между вершиной нанотрубки и поверхностью (для вертикально стоящей нанотрубки это будет ее высота). При больших электрических полях, электронная эмиссия характеризуется большим фактором усиления: маленький наклон кривых Фаулера-Нордгейма (вставка на рис. 3.6 регион (B)), что свидетельствует о том, что фактор усиления $\beta_2 \sim 3\beta_1$. Для данной закономерности могут быть даны два различных механизма объяснения.

1) Изменение (увеличение) фактора усиления может быть объяснено постепенным подъемом (от начального не вертикального положения) эмиссионных длинных нанотрубок в электрическом поле. В этом случае β_2 говорит о стоящих нанотрубках (угол между нанотрубкой и поверхностью $\theta=90°$ при высоких полях E), $\beta_1 \sim \beta_2/3$ соответствует углу $\theta \sim 20°$ для слабых полей.

2) Второе объяснение является более сложным и, кажется, менее вероятным. Рассматривается эмиссия с коротких и длинных нанотрубок. Во-первых, количество длинных нанотрубок значительно меньше количества коротких, что подтверждается СЭМ исследованиями. Во-вторых, наблюдаемое изменение в наклонах кривых показывает, что электронная эмиссия с коротких нанотрубок происходит при больших полях E, и, наоборот, эмиссия с длинных нанотрубок происходит при низких электрических полях E (например, при их невертикальном расположении). Подавление коротких нанотрубок при больших электрических полях E может быть связано с перераспределением тока в кремниевой подложке от коротких к длинным нанотрубкам. Большой ток с длинных трубок обеспечивается тем, что электроны собираются с конического объема кремния на верхушке нанотрубок. Сбор носителей может быть и в горизонтальном направлении, за счет чего происходит перехват носителей у коротких трубок.

Плотность тока измерялась до пробоя, после чего испытания не проводились. Максимальная плотность тока, которая была достигнута на

кремнии n-типа, составляла 1 А/см^2. На другом типе кремния было получено значение плотности тока 6 А/см^2. В данном случае принципиальное отличие от обычных образцов, которые не подвергались травлению, состоит в том, что нанотрубки располагаются на островках или выступах микронных размеров (ширина и высота этих выступов 1-3 мкм). Используя специально написанную программу для двумерных электродов, было оценено возможное увеличение извлекаемого электрического поля βE с пористого кремния. Вытягиваемое поле βE на верхушке полой нанотрубки с внутренним радиусом 50 и внешним 100 нм, было посчитано для вертикально стоящей нанотрубки длиной h=4 мкм на цилиндрическом постаменте разной высоты H и диаметра D. Как результат фактор усиления β/β_0 для пористого кремния (в сравнении с вытягивающим электрическим полем $\beta_0 E$ для аналогичных трубок на плоской поверхности, D>>H) был следующим: $\beta/\beta_0 \approx 1.25$ для H=2 мкм и $\beta/\beta_0 \approx 1.4$ для H=3 мкм. Расчеты были сделаны для типичного размера кремниевой колонны разной высоты при фиксированном диаметре D=2 мкм. Такое значительное увеличение (до 50% в добавлении к $\beta_0 \sim h/r > 10$) может объяснить наблюдаемое уменьшение порога эмиссии и увеличение плотности тока j, даже при небольшим количеством нанотрубок в сравнении с неструктурированной поверхностью (т. к. наблюдается экспоненциальная зависимость $j/(\beta E)^2 \sim \exp(-A/(\beta E))$).

В данном разделе показан новый тип модификации поверхности для последующего роста углеродных наностенок, помимо существующих методов (СВЧ ВЧ разряд со смещением, механический посев с помощью алмазного порошка, использования различных катализаторов). Данный метод позволяет селективно создавать области, в которых будет происходить рост нанокристаллического графита. Характерный размер области структурирования варьируется от 3 мм до 20 мм (ограничение в 3 мм связано с выходом газа в процессе травления, который создает пузырьки, препятствующие дальнейшему травлению; размер в 20 мм — это размер, при котором производилась проверка структурирования кремния, данное ограничение связано с конструкцией

ростовой камеры. Мы полагаем, что можно создавать структуры на значительно большей площади). Продемонстрирован новый тип композитного материала на основе пористого кремния и нанокристаллического графита, исследовано влияние параметров травления на автоэмиссионные характеристики. Показано, что варьирование времени травления кремния существенно влияет на образование количества центров нуклеации, как следствие, на морфологию получаемых углеродных наностенок и автоэмиссионные характеристики.

3.3 Эмиссионные характеристики пленок, полученных при различных температурах синтеза

Углеродные наностенки и многослойные углеродные нанотрубки были синтезированы в DC PECVD реакторе без использования различных катализаторов и предварительной обработки поверхности. В данной части исследуется влияние температуры синтеза на структурные и автоэмиссионные характеристики. Показано, что температура синтеза оказывает большое влияние на свойства углеродных наностенок и многослойных углеродных нанотрубок. С увеличением температуры наблюдается лучшая стабильность при полевой эмиссии. Показано, что изменение температуры на 15% в процессе синтеза сильно влияет на структурные и автоэмиссионные свойства получаемых пленок.

3.3.1 Экспериментальная часть

В качестве подложек для синтеза углеродных наностенок и измерения их полевой эмиссии использовался стеклоуглерод размером 0.5 $см^2$, который легко поддается обработке и не требует дополнительной модификации поверхности перед ростом структур. Толщина подложек варьировалась от 200 до 850 мкм. В

работе в общей сложности использовалось 35 подложек разной толщины 10, 10, 8, 7 шт. толщиной 200, 450. 650, 850 мкм. Толщина подложек варьировалась с целью изменения температуры в процессе синтеза структур. Чем толще подложка, тем выше температура на ее поверхности. Синтез пленок проводился в DC PECVD камере в атмосфере метана и водорода. Основные параметры синтеза при росте пленок были следующие: давление 150 Торр, соотношение метана и водорода 5-7%, поток водорода 3 л/ч, время роста 25 мин. Для измерения температуры использовался радиационный пирометр. Измерения температуры проводились после первых 5 минут синтеза структур, когда температура достигала своего предела, среднее отклонение температуры на подложках одной толщины не превышали 1.5 %. Температура держателя, на которой располагался образец, составляла 980 °С. Температура лицевой стороны подложки (сторона, которая находится в плазме) определялась толщиной подложки. Толщина подложки больше 900 мкм, приводит к нестабильности плазмы. Структурные исследования пленок проводились на сканирующем электронном микроскопе (Carl Zeiss Supra 40), Рамановской спектроскопии с длинной волны 514 нм. Измерения эмиссионных характеристик производили на том же стенде, что и в предыдущем разделе. Характерное расстояние между катодом и анодом составляло 100 мкм, вакуум был ~10^{-7} Торр. Все измерения проводились в импульсном режиме (импульс 100 мкс. Частота 50 Гц).

3.3.2 Обсуждение результатов

На рисунке 3.7 представлена зависимость температуры на поверхности образца в зависимости от толщины подложек. Из рисунка 3.7 видно, что с увеличением толщины пленки наблюдается линейное увеличение температуры.

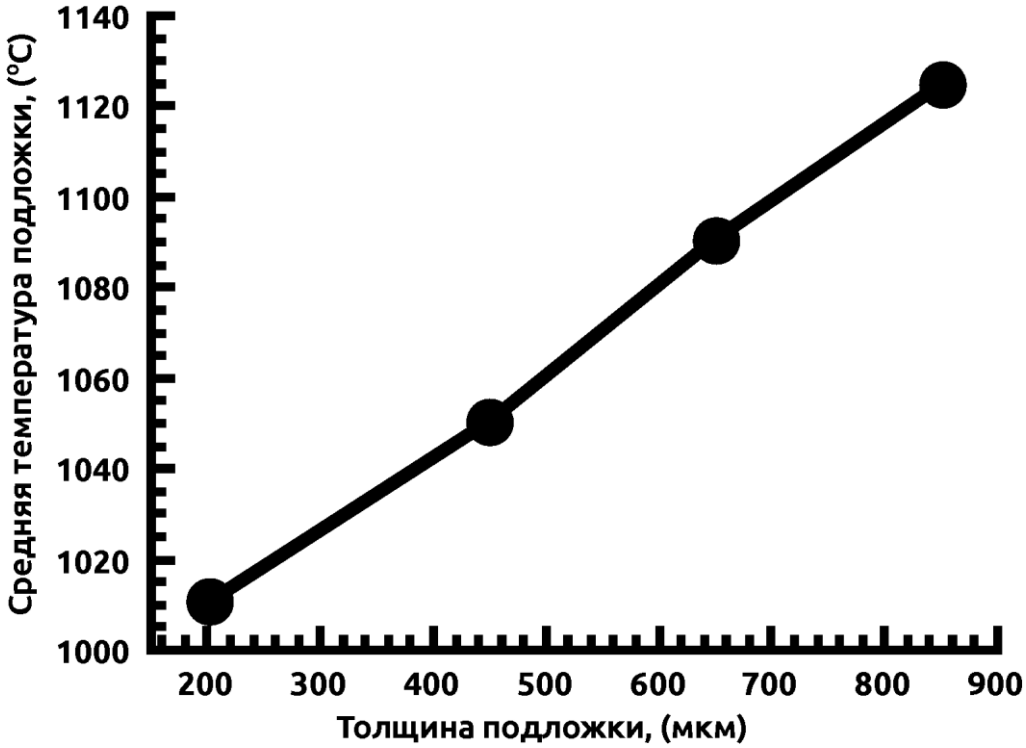

Рисунок 3.7 Зависимость температуры поверхности от толщины подложки.

Изображения нанокристаллического графита со сканирующего электронного микроскопа, выращенного при различных температурах, представлены на рисунках 3.8 а)-б) и 3.9 а)-б). Из данных картинок видно, что средний размер углеродных листов увеличивается с увеличением температуры и данная зависимость может быть аппроксимирована линейной кривой рис. 3.8 в). Из наклона этой кривой можно сделать вывод, что размер листов увеличивается на 6.3 нм/°С. Оценка поверхностной плотности показывает, что количество ребер на поверхности не изменяется с изменением температуры и составляет 10^8 $см^{-2}$. По-видимому, такая закономерность может быть связана с тем, что в подложке из стеклоуглерода содержится кристаллиты, которые являются центрами нуклеации, и их количество остается неизменным.

Недавние исследования в кинетике роста показывают, что наблюдается линейная зависимость с одинаковым наклоном для увеличения высоты и ширины ребер [8]. Однако с увеличением времени роста происходит вторичная нуклеация на поверхности ребер, что проявляется в формировании глобул,

которые состоят из углеродных наностенок. Необходимо отметить, что между температурой роста и толщиной щитов также наблюдается зависимость. Как упоминалось выше, на углеродных наностенках, помимо вторичной нуклеации, наблюдаются многослойные углеродные нанотрубки, причем, они формируются без дополнительного катализатора. На данный момент формирование таких структур может быть объяснено тем, что в процессе роста углеродных листов, они начинают сворачиваться в многостенные нанотрубки, а иногда наблюдается процесс их разворачивания. По своей форме нанотрубки похожи на конусы: их диаметр уменьшается от основания к верхушке, при этом внутренний диаметр нанотрубок часто остается постоянным. Типичное ПЭМ изображение нанотрубок, выращенных при 1060 °C, представлено на рисунке 3.9 в). Так же как и при формировании листов, на форму нанотрубок влияет температура синтеза. Размер нанотрубок был определен из СЭМ и ПЭМ изображений. Средняя длина нанотрубок пропорциональна температуре подложки и составляет 11 нм/°C. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии показали, что с изменением температуры внутренний диаметр нанотрубок остается практически неизменным. Наблюдается различие между верхним диаметром и диаметром у основания. Таким образом, коническая форма наиболее характерна для нанотрубок, выращенных при более низких температурах (1010 °C в нашем эксперименте).

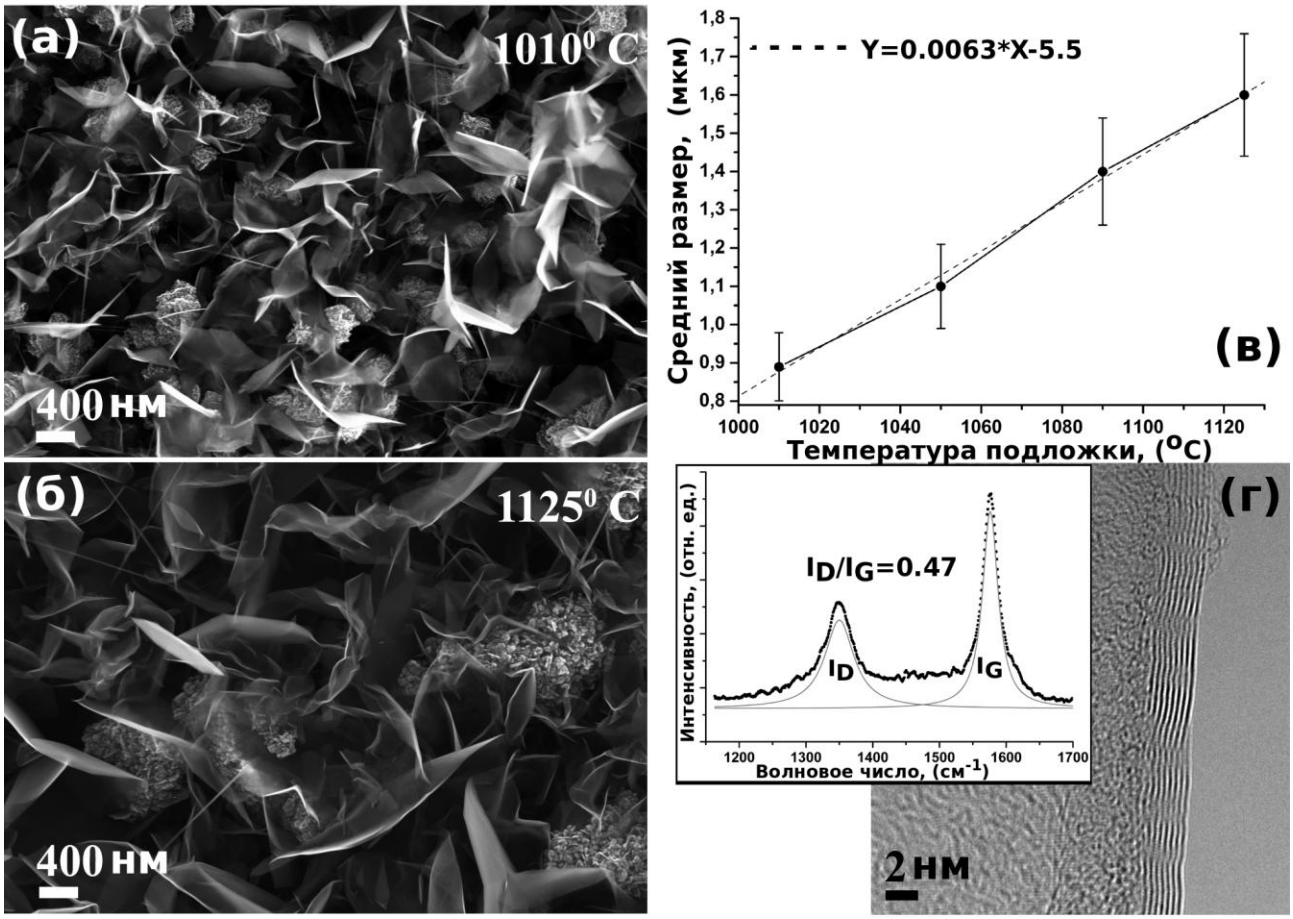

Рисунок 3.8 а)-б) СЭМ изображения пленок, выращенных при различных температурах; в) зависимость среднего размера углеродных наностенок в зависимости от температуры синтеза, ошибка измерений не превышает 10%; г) ПЭМ изображение наностенок и типичный рамановской спектр пленок.

Рамановский спектр таких структур показан на рисунке 3.8 г). В данном спектре присутствуют основные линии, характерные для sp^2 углерода, более подробная информация представлена в предыдущих главах. Отношение I_D/I_G для всех пленок, выращенных в температурном режиме от 1010-1125 °C, составляет 0.47, что соответствует размеру кристаллитов ~10 нм [68]. Необходимо отметить, что рамановский спектр в основном характеризует углеродные наностенки, так как их плотность на поверхности подложки, существенно превышает количество нанотрубок.

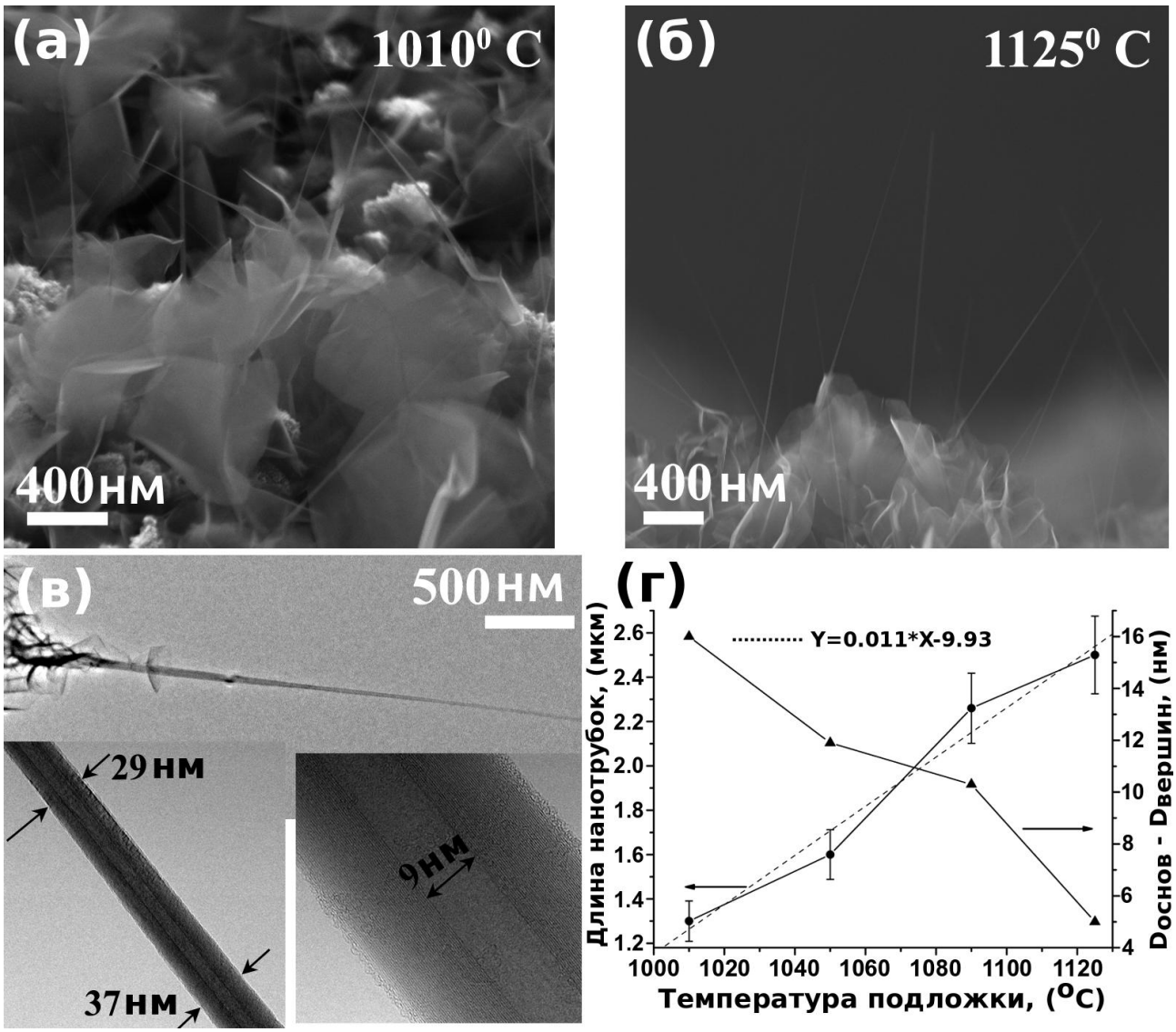

Рисунок 3.9 а)-б) СЭМ изображения нанокристаллического графита, полученного при различных температурах; в) ПЭМ изображение многостенных нанотрубок; г) зависимость длины нанотрубок и разности диаметров основания наноструб ок и их вершины в зависимости от температуры.

Вольт-амперные характеристики пленок, выращенных при разных температурах, представлены на рисунке 3.10. Хорошо видно, что увеличение температуры роста структур приводит к смещению порога эмиссии к более низкому прикладываемому полю. Вольт-амперные характеристики могут быть описаны с использованием более полной формулы Фаулера-Нордгейма 5 [69]:

$$\left(\ln\left(\frac{I}{E_0^2}\right) = -6.85*10^{-7}\,\frac{\varphi^{3/2}}{\beta * E_0} * \upsilon(y) - \ln\left(\frac{\left(\varphi * t(y)^2\right)}{S * \beta^2 * 1.55 * 10^{-6}}\right)\right) \quad (5)$$

Где I — ток полевой эмиссии, S — полная область эмиссионных центров, E — локальное электрическое поле, φ — рабочая функция, которая равна 5 эВ, t(y) и υ(y) эллиптическая функция аргумента y=3.79*10^{-4}*(√E)/ φ, которая равна 1, для простоты вычисления. Как известно, локальное поле вблизи границы острых предметов будет усиливаться, β*E_0, где β — фактор усиления поля, который зависит от геометрической формы. Электрическое поле может быть определено как отношение между прикладываемым напряжением и расстоянием между электродами. Наклон кривых Фаулера-Нордгейма позволяет определять β и S, которые определяются из их пересечения с абсциссой. На рисунке 3.11 показана зависимость посчитанного фактора усиления β и площади эмиссии S от температуры. Из рисунка видно, что кривая имеет максимум при 1060 °C и дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению фактора усиления рис. 3.11 а). В свою очередь, S монотонно увеличивается с увеличением температуры рис 3.11 б).

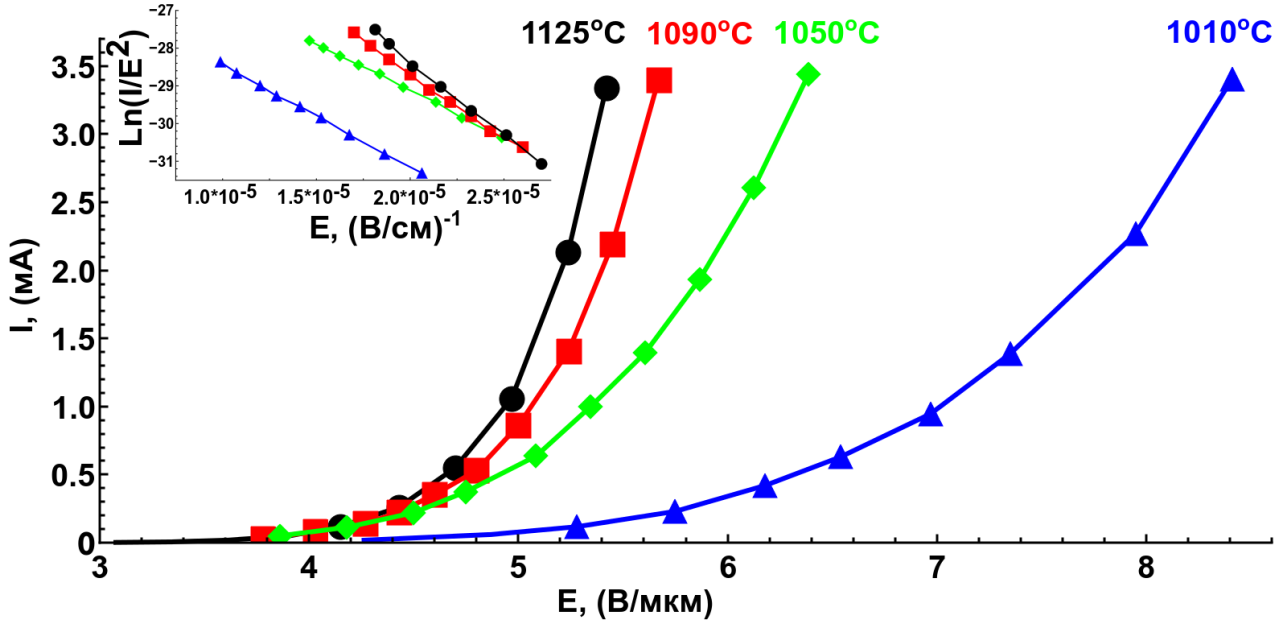

Рисунок 3.10 Вольт-амперные характеристики и кривые Фаулера-Нордгейма для пленок, выращенных при различных температурах.

Последние исследования свойств нанокристаллического графита показывают, что многослойные нанотрубки, образующиеся в процессе роста углеродных наностенок, являются основными источниками эмиссии, и их фактор усиления намного больше, чем у углеродных наностенок [70]. Для отдельной конической нанотрубки данный фактор может быть оценен как β_{NT} ~l/d, где l - длинна нанотрубки, d — диаметр нанотрубки. Данное утверждение основано на том факте, что диаметр нанотрубки намного меньше ее длины. Структурный анализ нанотрубок показывает, что нанотрубки, выращенные при различных температурах, имеют почти одинаковый диаметр вершины ~ 5 нм. Очевидно, что диаметр нанотрубки определяется начальной стадией нуклеации и зависит от взаимодействия плазмы с подложкой и от структурных свойств нанокристаллического графита. Механизм формирования нанотрубок выходит за рамки данного исследования. Таким образом, с помощью изменения температуры возможно варьировать фактор усиления единичных нанотрубок.

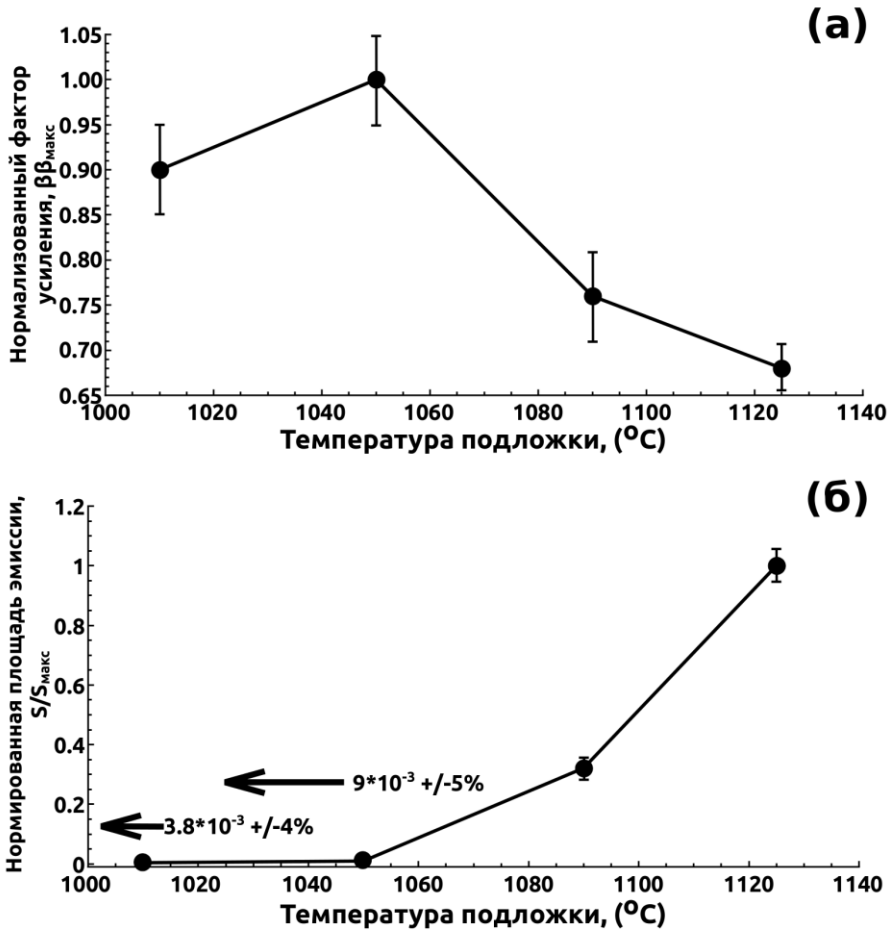

Рисунок 3.11 а) зависимость нормированного фактора усиления от температуры подложки, б) зависимость нормированной площади эмиссии от температуры.

Для двумерных структур с высотой (h) и с характерной шириной (w), которая намного больше толщины (t), фактор усиления может быть определен как $\beta_{NT} \sim (h/t)^{n<1}$ [71, 72]. Мы полагаем, что многостенные нанотрубки с их большим аспектным отношением и с маленькой плотностью на поверхности углеродных наностенок дают основной вклад в автоэмиссионные характеристики наностенок и выступают как основа для нанотрубок. Более того, высокая плотность углеродных наностенок приводит к экранированию соседних структур. Более детально эффект экранирования описан выше, где показано, что изменение поверхности подложки приводит к увеличению плотности тока. Экспериментальные результаты автоэмиссионных испытаний углеродных наностенок без нанотрубок представлены в работах [73, 74]. В таких

структурах плотности тока достигают от 10^{-3} до 10^{-2} мА $см^{-2}$, при электрических полях 4-5 В/мкм, данное значение намного меньше, чем для нанокристаллического графита, в котором присутствую нанотрубки. Уменьшение толщины отдельных углеродных листов может приводить к увеличению плотностей тока до 4-5 мА/$см^2$ при электрических полях 4 В/мкм [75], что все равно меньше, чем для углеродных наностенок с нанотрубками.

Как упоминалось выше, нанотрубки образуются на границах углеродных наностенок при увеличении температуры. Одновременно с этим происходит увеличению толщины углеродных наностенок. При изучении автоэмиссионных характеристик, данные изменения не принимаются в рассмотрение, в связи с тем, что расстояние между катодом и анодом намного больше этого изменения.

Пленка нанокристаллического графита состоит из массива нанотрубок, при этом каждая нанотрубка может быть рассмотрена как индивидуальный эмиссионный центр. Увеличение площади эмиссии S может быть трактовано как увеличение количества нанотрубок на поверхности углеродных наностенок.

Хорошо известно, что эффект экранирования играет важную роль при интерпретации автоэмиссионных характеристик катодов, состоящих из нитевидных нанотрубок, являющихся автоэмиссионными центрами [76]. Увеличение температуры синтеза приводит к увеличению длины нанотрубок. Ожидаемо, что такое увеличение длины нанотрубок приводит к существенному увеличению фактора усиления (режим 1010-1050 °С на рис. 3.11 а)). При этом ВАХ смещается в сторону меньшего прикладываемого поля рис. 3.19. Дальнейшее увеличение температуры приводит к увеличению роста нанотрубок (эмиссионных центров), что, в свою очередь, приводит к увеличению автоэмиссионной площади рис. 3.11 б). Однако такое увеличение эмиссионных центров приводит к уменьшению эмиссионного фактора нанокристаллического графита из-за эффекта экранирования (диапазон 1050-1125 °С на рис. 3.11 а)). Отметим, что эффект экранирования может быть уменьшен, если расстояние между отдельными эмиссионными центрами равно их длине [77].

Данный результат очень важен для практического использования катодов. Для катодов с маленькой площадью эмиссии и маленьким фактором усиления основную роль играет прикладываемое напряжение. Однако это не является недостатком, так как прикладываемое напряжение может быть изменено, варьируя расстояние между катодом и анодом. Наиболее важной характеристикой катодов является время жизни катода. Увеличение количества эмиссионных центров приводит к уменьшению нагрузки на каждый эмиссионный центр. Данный факт приводит к уменьшению структурных дефектов, возникающих в процессе испытания катодов. Более того, увеличение площади эмиссии приводит к компенсации маленького фактора увеличения при прикладываемых напряжениях (вставка на рис. 3.10).

Результаты испытаний времени жизни катодов, выращенных при разных температурах, представлены на рисунке 3.12. Все измерения проведены в условиях стабилизации тока при токе автоэмиссии 8 мА. При этом мы производили измерение прикладываемого напряжения. Как видно из рис. 3.12 а), прикладываемое напряжение растет со временем испытания катодов. Это происходит из-за структурных деградаций, так называемое «старение» катода. Пленки нанокристаллического графита с наименьшей площадью эмиссии подвержены наибольшему старению. Мы видим, что структурные деградации таких пленок резко изменяются с течением времени и достигают пробоя. Катоды, выращенные при максимальной температуре (1120 °C) и имеющие максимальную площадь эмиссии, показывают медленное ухудшение автоэмиссионных характеристик и структурных деградаций. На рис. 3.12 б) представлены результаты испытаний катодов, выращенных при температуре 1120 °C. Эмиссионный ток был зафиксирован 16 мА и показывает время жизни более 750 минут. Старение катода может быть определено как $D=(V_{конечн.} — V_{нач.})/t$, тогда кривая на рисунке 3.12 б) условно может быть разделена на три участка. Оценки показывают, что происходит падение напряжение D=18 В/ч, в течение первого периода, и уменьшается до 7.5 В/ч при последующем

испытании катодов. Дальнейшее испытание показывает, что катоды стабилизируются и не меняют своих характеристик. Другими словами, в процессе испытаний происходит деградация наиболее дефектных областей, после чего все эмиссионные центры имеют примерно одинаковые характеристики. Время жизни пленок нанокристаллического графита зависит от режима испытания и может достигать значения тысячи часов при токе 1 мА в режиме постоянного тока [78] и сотен минут в импульсном режиме при токах 320 мА [70].

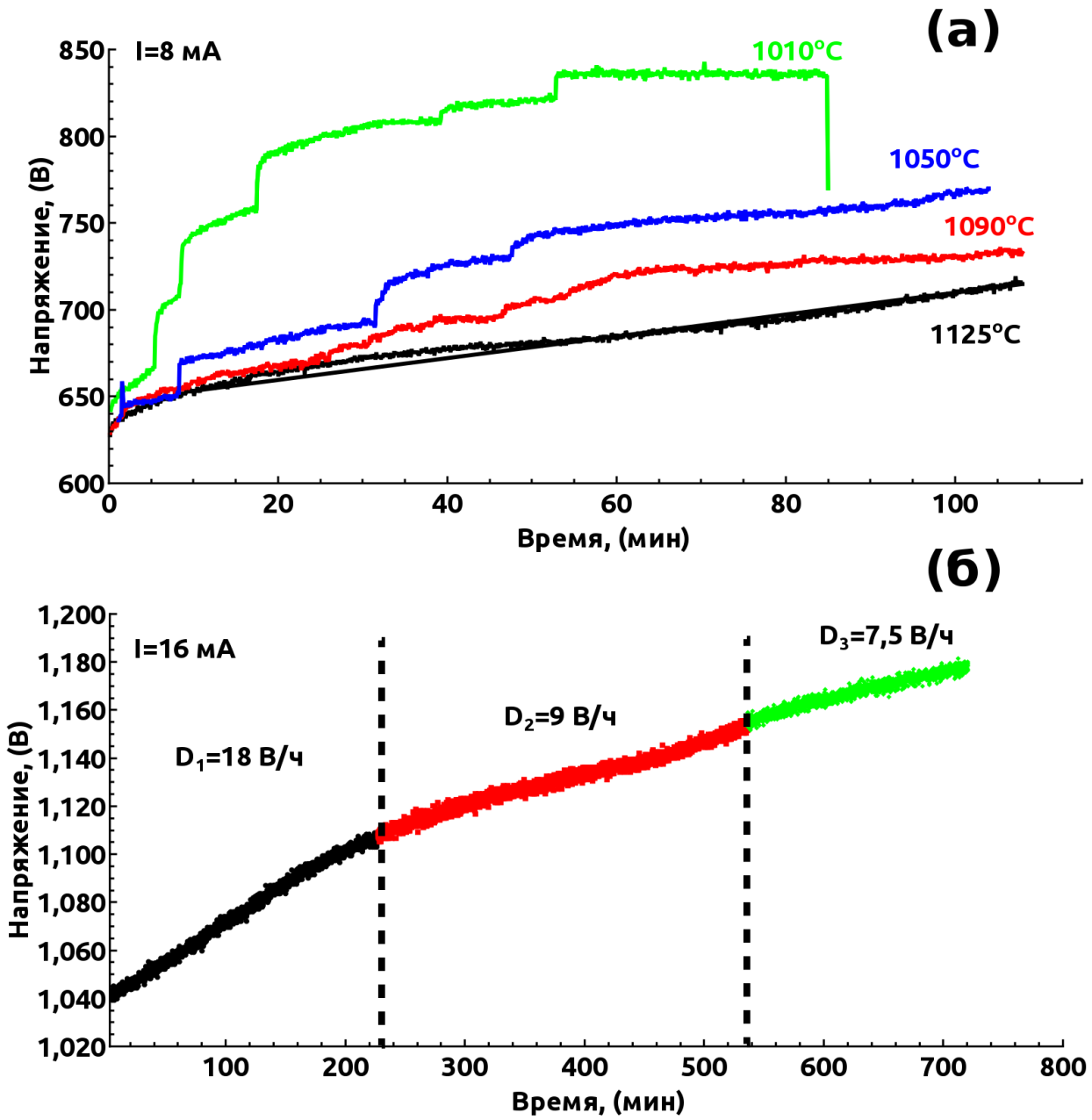

Рисунок 3.12 Временные испытания катодов. а) измерения при фиксированном токе 8 мА, б) измерения при токе 16 мА.

3.4 Выводы к Главе 3

В результате проведенных исследований был разработан новый метод подготовки поверхности для роста нанокристаллического графита и изучены эмиссионные свойства таких пленок. Плотность тока, которая была достигнута

для кремния n-типа, составляла 1 А/см^2, для кремния p-типа данное значение составляет 6 А/см^2 при электрическом поле 15 В/мкм. Увеличение плотности тока достигается за счет снятия эффекта экранирования структур. Данный композитный материал представляет интерес не только для создания катодов с полевой эмиссией, но и для других применений, таких как создание различных типов фильтров (воздушных, газовых, жидкостных).

В данном разделе проведено систематическое исследование влияния температуры синтеза нанокристаллического графита на получаемые структурные и автоэмиссионные свойства материала. Углеродные наностенки были синтезированы в плазмохимическом реакторе постоянного тока без использования катализаторов и без создания центров нуклеации. Показано, что увеличение температуры в процессе синтеза приводит к увеличению характерного размера углеродных наностенок и многостенных нанотрубок. Эмиссионные характеристики имеют четко выраженную зависимость от температуры синтеза. Увеличение температуры синтеза приводит к формированию большего количества эмиссионных центров и к большей стабильности материала при длительных испытаниях. Данный метод может быть применен для контроля автоэмиссионных характеристик получаемых углеродных наностенок.

ГЛАВА 4 ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТЕНОК

4.1 Обзор литературы существующих антиотражающих покрытий.

Антиотражающие покрытия, которые уменьшают отражение от различных оптических приборов, активно исследуется в последнее время. Данная область активно развивается в связи с появлением сложного оборудования, которое позволяет создавать наноструктуры различных формы и из различных материалов. Иногда за основу разработки оптических покрытий берутся различные биологические объекты с низким коэффициентом отражения, которые встречаются в природе. Покрытия различных биологических объектов позволяет лучше понять природу отражения и поглощения света.

Все разрабатываемые покрытия условно можно разделить на несколько основных, к которым относятся:

- структуры микромасштаба,
- структуры наномасштаба,
- периодические структуры меньше длины волны,
- различные типы решеток,
- текстурированные/пористые поверхности,
- беспорядочно ориентированные структуры (нановискеры, нанолисты, нанотрубки и т. д.).

Если рассматривать тонкие пленки, которые могут наноситься на самые разные поверхности, то они могут быть разделены на:

- однослойные,
- двухслойные,
- многослойные,
- покрытия с переменным показателем преломления.

Изготовление однослойных покрытий ограничивается свойствами наносимого материала. Так, например, показатель отражения от стекла и прозрачного пластика составляет n~1.5. При этом толщина пленки в четверть длины волны должна обладать показателем преломления n~1.22. К сожалению, материалы, которые имеют показатель преломления менее 1.22, встречаются достаточно редко. MgF_2 имеет показатель преломления 1.38, при нанесении его на стекло отражение от поверхности уменьшается с 4.26 до 1.5%.

Двухслойные покрытия, которые имеют толщину четверть волны, позволяют еще больше уменьшить отражение от поверхности. Создание сложных многослойных покрытий позволяет добиться того, что определенная длина волны будет поглощаться в определенном слое.

Наиболее интересным видом покрытий являются покрытия с переменным показателем преломления. В таком покрытии показатель преломления плавно меняется от значения показателя преломления воздуха до значения показателя преломления образца, что позволяет избежать резкой границы на разделе воздух/образец. За счет того, что показатель преломления не испытывает резкого изменения на границе, отражение существенно уменьшается. Впервые покрытия такого типа изучались Якобссоном в 1960 г [79]. Схемы таких поверхностей изображены на рисунке 4.1.

Рисунок 4.1 Схема различных поверхностей.

Из схемы видно, что такие поверхности могут быть описаны моделью Максвелла-Гарнетта с эффективным показателем преломления.

Проблема создания тонкого покрытия, эффективно поглощающего ИК и

видимое излучение, особенно остро возникла в последнее время в связи с разработкой болометров на одностенных [80] и многостенных [81] углеродных нанотрубках, а также на двух слоях графена [82]. Нанотрубки и графен, в том числе многослойный, имеют достаточно маленький коэффициент отражения, практически не зависящий от длины волны излучения [83]. Увеличение количества слоев графена, приводит к резкому возрастанию коэффициента отражения [84].

В настоящее время для создания антиотражающих покрытий используется ряд материалов. Обычно для подавления отражения света используется черная краска (в том числе и с различными добавками), но основной недостаток состоит в том, что данное покрытие поглощает только 90% падающего излучения. При низких температурах такие покрытия становится серебристыми.

На основе кремния выполняется множество электронных устройств, среди которых солнечные элементы, болометры и т. д. Иногда для создания антиотражающих покрытий производят структурирование кремния при помощи плазменных методов [85]. Обычно структурирование кремния происходит в несколько этапов. Первоначально на образец наносится резист, например, металл или диэлектрик, затем на поверхность напыленного слоя наносят слой полимера. После данной процедуры при помощи оптической или электронной литографии на поверхности образца создается определенный рисунок. На следующем этапе образец помещается в вакуумную CCP или ICP камеру для последующего травления кремния.

В работе [85] для получения структур с заданной формой использовали кремний n-типа ориентации (100). На образце производили описанную выше процедуру и его помещали в плазменный реактор в смесь газов $SiH_4/CH_4/H_2/Ar$. После структурирования были получены кремниевые столбы диаметром ~ 100 нм, и высотой ~1 мкм рис. 4.1 а). При этом, для диапазона длин волн от 0.2 до 2 мкм, было достигнуто значение полного отражения ~ 1%. Поглощение образцов

в том же диапазоне составляет ~ 60%. Отражение от неструктурированной поверхности кремния составляет ~ 50%. В работе было показано, что структурирование поверхности кремния приводит к существенному уменьшению отражения в диапазоне длин волн от 0.2 до 2 мкм. В работе было проведено теоретическое моделирование изменения показателя преломления с глубиной. По результатам моделирования было показано, что такое низкое отражение достигается за счет плавного изменения показателя преломления.

В другой работе [86] было исследовано поглощение кремниевых столбов в диапазоне от 400 до 800 нм рис. 4.2 б). Для создания образцов использовалась более сложная процедура. Сначала на кремневую подложку, с нанесенным слоем ITO (оксид индия олова), была нанесена пленка a-Si:H. Для нанесения данного материала использовался реактор с горячей нитью, после чего с помощью метода Лэнгмюра-Блоджета были сформированы хорошо упакованные частицы двуокиси кремния. После данной процедуры образцы помещались в камеру реактивного ионного травления. Скорость травления двуокиси кремния в таком процессе значительно ниже скорости травления a-Si:H. Такая процедура позволяет получать кремниевые конусы толщиной 300 нм и длиной 600 нм. Диаметр кончика вершины конусов составлял 20 нм (рис.4.2 б). В результате такой процедуры поглощение структур в указанном диапазоне достигало значения 97.8 %, которое уменьшается при увеличении угла падения.

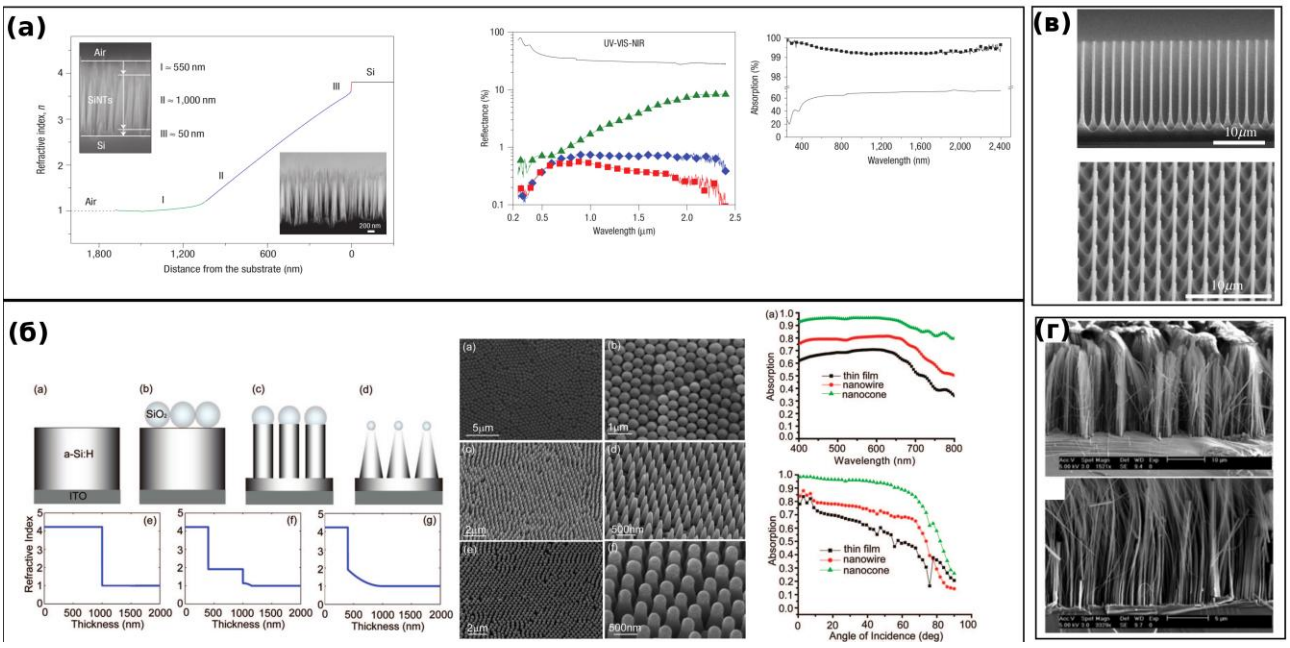

Рисунок 4.2 а)-б) кремниевые структуры и отражение от структур, полученных плазменными методам [85,86], кремниевые структуры полученные электрохимическим и химическим методом [67,88].

Плазменная технология структурирования кремния может быть замещена фотоэлектрохимическим рис.4.2 в) [67,[87]] или химическим [[88]] травлением см. рис. 4.2 г). При этом также существует первая стадия нанесения резиста на образец.

Было обнаружено, что массив вертикально ориентированных углеродных нанотрубок имеет рекордно высокую эффективность поглощения излучения в широком диапазоне длин волн [89, 90]. При этом нанотрубки располагаются перпендикулярно поверхности рис. 4.3. Небольшие расстояния между соседними нанотрубками приводят к тому, что излучение проходит между ними, испытывает множественное переотражение и не выходит из данных структур. В НАСА (NASA Goddard Space Flight Center) на основе многостенных нанотрубок было разработано новое «черное покрытие», которое поглощает до 99% падающего излучения в УФ, ИК и видимом диапазоне длин волн. Ученые сообщили, что они увеличили поглощение материала в 50 раз. Углеродные нанотрубки были успешно синтезированы на различных поверхностях:

кремнии, нитриде кремния, титане, нержавеющей стали. Структуры были выращены при помощи стандартной технологии роста с использованием железа в качестве катализатора [91].

В работе [90] были синтезированы углеродные нанотрубки при помощи химического осаждения из газовой фазы. Температура синтеза была ~750 ºС. Длина многостенных углеродных нанотрубок составляла несколько сотен микрон рис. 4.3 а)-в). Измерение оптических характеристик таких структур производили в широком диапазоне длин волн от 0.2 до 200 мкм. При этом отражение и прохождение электромагнитного излучения через многостенные нанотрубки длиной 400 мкм составляло ~ 0.02%, что говорит о том, что большая часть излучения поглощается структурами. В работе также произвели измерение излучательной способности структур, и она составила более 98%. Увеличение поверхностной плотности структур приводит к увеличению излучательной способности. Таким образом, многостенные нанотрубки по своим характеристикам близки к абсолютно черному телу.

Преимуществом нанотрубок является то, что в зависимости от диапазона длин волн мощность поглощения может варьироваться от 10 до 100 раз. В УФ и видимом диапазоне данные структуры поглощают до 99.5% падающего излучения, в дальнем ИК происходит падение поглощения до 98%. Таким образом, данные структуры активно поглощают излучение и хорошо отводят тепло. Однако коэффициент поглощения ориентированных углеродных нанотрубок сильно зависит от поляризации излучения рис. 4.3 г) [81,92] и они боятся попадания влаги. Попадание влаги приводит к поломке таких структур, а как следствие, к сильному изменению оптических характеристик структур. Кроме того, для роста нанотрубок используется катализатор, который практически невозможно удалить с их поверхности без разрушения структур.

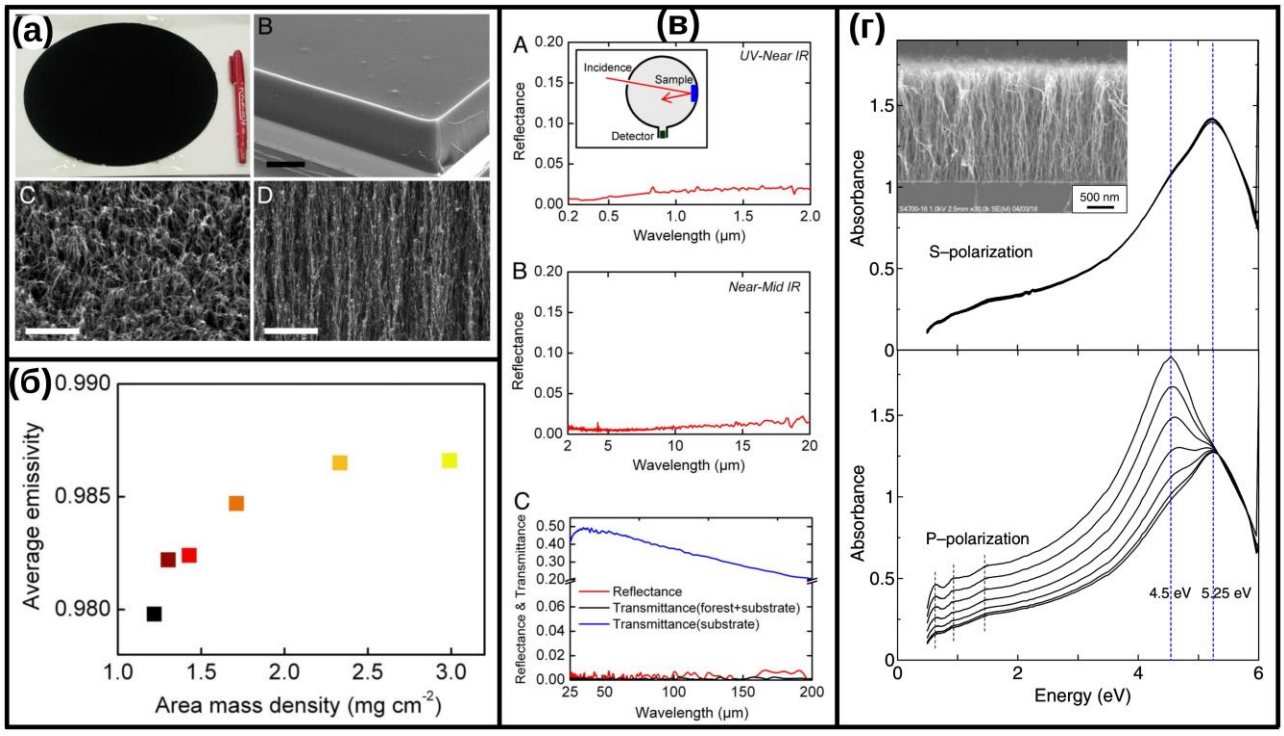

Рисунок 4.3 а)-в) Фотографии, СЭМ сними и коэффициенты отражения поглощения нанотрубок [90], г) поляризационная зависимость углеродных нанотрубок [92].

В работе [92] было произведено исследование поляризационной зависимости углеродных нанотрубок. В таких структурах при падении излучения s — поляризации преобладает поглощение за счет неколлинеарных диполей, перпендикулярных оси нанотрубок. При падении p — поляризации преобладает поглощение диполей, лежащих в одной плоскости с нанотрубками. Особенно интересны два пика при 4.5 и 5.25 эВ. Пик 4.5 эВ связывают с π - плазмоном, тогда как пик 5.2 эВ наблюдается в образцах содержащих аморфный углерод и определяется формой структур.

В последнее время большое внимание уделяется графену. Среди всех аллотропных форм углерода, графен стоит отдельно в связи с его уникальными свойствами. Многие полученные экспериментальные характеристики превосходят характеристики других материалов и достигли теоретических пределов: подвижность электронов при комнатной температуре $2.5 * 10^5$ см $В^{-1}$ $с^{-1}$ [93] (теоретический предел $2.5 * 10^5$ см $В^{-1}$ $с^{-1}$), модуль Юнга 1 ТПа и

внутренняя прочность 130 ГПа [94], очень большая термическая проводимость (более 3000 Вт мК$^{-1}$), полная непроницаемость для любых газов, способность выдерживать чрезвычайно высокие плотности тока (в миллион раз выше, чем для меди). Еще важное свойство графена, что он может быть химически функциональным [95].

Помимо перечисленных свойств, графен обладает уникальными оптическими свойствами [83, 84]. В работе [83] впервые были изучены оптические свойства графена. Показано, что оптические свойства свободно подвешенного графена определяются постоянной тонкой структуры $\alpha=e^2/\hbar c\approx1/137$, где e — заряд электрона, ħ — постоянная планка, c — скорость света. Несмотря на то, что графен толщиной всего один атом, каждый слой графена поглощает $\Pi\alpha\approx2.3\%$ в диапазоне 400-800 нм, где $\Pi\approx3.14$. При этом отражение от одного слоя графена <0.1%. Но с увеличением слоев графена уменьшается прохождение и увеличивается отражение электромагнитного излучения [94].

Данные результаты представлены для графена полученного методом отделения от высокоориентированного графита. Появляется множество научных работ, в которых графен получают с помощью различных CVD методов. В CVD графене присутствует множество дефектов, которые должны оказывать существенное влияние на отражение и поглощение материала.

Углеродные наностенки состоят из графеновых листов, которые располагаются практически вертикально на поверхности подложки. За счет того, что углеродные наностенки состоят из графеновых слоев и обладают уникальной формой, данный материал представляет особый интерес в качестве покрытия для различных приборов. Уже было продемонстрировано, что углеродные наностенки могут быть использованы в качестве рабочего элемента болометра [96], работающего при комнатной температуре, но при этом не было проведено исследования оптических свойств такого материала.

В работе [96] углеродные наностенки были выращены с помощь СВЧ

плазмы на кремниевой подложке. После чего к пленке были сделаны контакты с использованием серебряной пасты, измерения температуры производили с использованием Cr-Al термопары. Все измерения проводились при комнатной температуре. При этом наблюдается гистерезис в изменение сопротивления от температуры ~ 11%/К. Данное значение существенно превосходят болометры, выполненные на основе нанотрубок и других углеродных материалов.

Еще одним свойством углеродных наностенок, которое достаточно плохо изучено, является зависимость сопротивления от температуры [97]. При температурах меньше 20 К происходит значительное изменение сопротивления. Более детальное изучение зависимости сопротивления от температуры поможет в понимании применения углеродных наностенок в микроэлектронике, в частности, в болометрах. В зависимости от этих характеристик данные пленки могут быть либо поглощающим элементом, либо непосредственно резистивным элементом болометра. В работе [98] впервые проведено измерение термических свойств углеродных наностенок. Было достигнуто значение теплопроводности углеродных наностенок 300 Вт $м^2$ $К^{-1}$, при тепловом сопротивлении $3.6*10^{-8}$ К $м^2$ $Вт^{-1}$. С увеличением толщины пленки увеличивается тепловое сопротивление. Но данные исследования требует дальнейшего изучения, так как при росте углеродных наностенок могут варьироваться не только толщина пленки, но и поверхностная плотность и форма структур.

Существует множество самых разных материалов, которые показывают уникальные оптические свойства в широком диапазоне длин волн, но большинство из этих материалов обладают рядом недостатков. Так, для создания кремниевых структур используются сложные технологические процессы, которые делают материал дороже. Кремниевые структуры не подходят для работы в ИК диапазоне. При росте углеродных нанотрубок используется металлический катализатор, который практически невозможно удалить с поверхности, более того попадание жидкости на их поверхность приводит к тому, что они начинают ломаться. Низкое отражение и высокое

поглощение упорядоченных нанотрубок достигается за счет большой длины, что приводит к ухудшению их теплопроводности. Нанотрубки также обладают поляризационной зависимостью электромагнитного излучения. В этом отношении использование графена представляет особый интерес, но увеличение слоев графена приводит к увеличению отражения.

До сих пор не было произведено измерение оптических характеристик углеродных наностенок, которые состоят из графеновых слоев толщиной от 1 до 20 шт и свободно стоят на поверхности. Рост структур производится без использования дополнительных катализаторов. Данное исследование проведено в Главе 4. По результатам исследований определено, что отражение от углеродных наностенок превосходит свойства других материалов, при существенно меньшей толщине пленки. Поглощение структур составляет более 99% в видимом диапазоне длин волн.

4.2 Измерение оптических свойств углеродных наностенок

4.2.1 Введение

В зависимости от практических целей антиотражающие материалы (покрытия) должны обладать целым рядом важных свойств. Так, современные наноструктурированные материалы, используемые для антиотражающих покрытий в солнечных батареях или в оптических приборах, должны иметь минимальный коэффициент поглощения. Они зачастую состоят из того же материала, что и сам прибор. Например, кремния [85] или SiO_2 [99] и используют принцип переменного показателя преломления [100]. Покрытия для болометров, солнечных термических станций или термоэлементов, наоборот, должны максимально эффективно поглощать излучение в широком диапазоне длин волн вне зависимости от угла падения и поляризации излучения (такое покрытие близко по своим свойствам к характеристикам абсолютно черного

тела).

Кроме того, технология создания такого рода покрытий и сам материал покрытия должны быть совместимы с технологией производства всего прибора. Выполнение всех этих требований накладывает достаточно жесткие условия, как на сам материал, так и на технологию его создания.

В данном разделе исследуется новый тип антиотражающего (поглощающего) покрытия на основе углеродных наностенок, изучаются оптические свойства в широком диапазоне длин волн от 0.2 до 200 мкм. Пленки обладают существенным преимуществом по сравнению с нанотрубками, кремнием и черной краской (обладают меньшей массой на единицу поверхности, устойчивые к попаданию влаги, не зависят от поляризации излучения). Более того, в видимом диапазоне длин волн, поглощение электромагнитного излучения нашими пленками не уступает поглощению кремния и нанотрубок, обладают меньшим весом, что дает нам основания полагать, что данные пленки могут быть использованы для изготовления различных оптических устройств.

4.3 Экспериментальная часть

Для роста углеродных нанотрубок использовались две различные установки. В одной установке соотношение CH_4 и H_2 были фиксировано (данная установка позволяет растить образцы размером 20*20 мм), на второй производили изменение состава смеси и тока разряда, что приводило к изменению морфологии структур. Схема измерения оптических свойств и схема взаимодействия электромагнитного излучения с веществом представлены на рисунке 4.4.

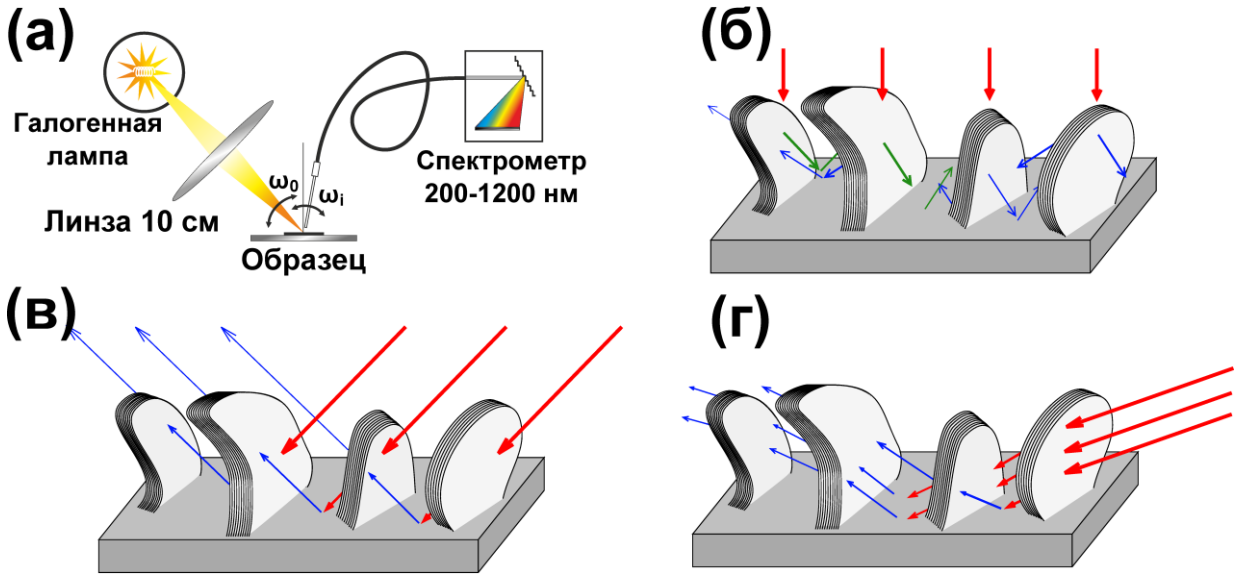

Рисунок 4.4 Схема установки и схема взаимодействия света с углеродными наностенками.

Оптические свойства образцов в видимом диапазоне измерялись на приборе LOMO СФ-56 (рабочий диапазон от 300 до 1100 нм) и на собранном приборе в диапазоне от 400-1000 нм. Прибор LOMO СФ-56 оснащен двумя источниками излучения (ксеноновая и галогенная лампы) и белой сферой, позволяющей определять полное отражение от образцов. Образцы в данном приборе фиксируются под углом 87° к падающему излучению. Собранный прибор дает большую степень свободы для измерения оптических свойств образцов. Прибор состоит из галогенной лампы, гониометра и спектрометра Avesta 100MF с апертурой волновода 10°, чувствительность данного прибора 100 фотонов в секунду. Полное отражение рассчитывалось по специально написанной программе и было нормировано на LOMO СФ-56. Для определения поляризационной зависимости отражения излучения использовались S и P поляризаторы.

Измерения в ИК диапазоне производили на приборе Bruker Vertex 70 в режиме прохождения и в режиме отражения, диапазон измерения прибора от 1.3 до 200 мкм. Для каждого образца производили усреднение по 100 сканам. Структурные характеристики образцов исследовались с использованием Рамановской спектроскопии с длиной волны 532 нм в диапазоне от 500 $см^{-1}$ до

3800 $см^{-1}$. Для определения показателя преломления структур использовался эллипсометр Sentech SE 800 с рабочим диапазоном от 240 до 780 нм.

4.4 Изменение оптических свойств структур в зависимости от времени осаждения.

4.4.1 Экспериментальная часть синтеза образцов разной толщины

Рассмотрим оптические свойства образцов, выращенных на первой установке в стандартных условиях синтеза при изменении времени синтеза. Рост пленок производили на установке плазмохимического осаждения в режиме постоянного тока DC PECVD. Условия напыления были такими же, как и других главах. Вакуумная камера была откачена до давления 10^{-2} Торр, после чего производили напуск рабочих газов CH_4 и H_2 до давления 150 Торр. Синтез углеродных наностенок производили на кремниевых подложках, которые имели размер 20*20 мм (рис. 2.3) и на кварцевых подложках, для определения прохождения электромагнитного излучения через углеродные наностенки в видимом диапазоне. Также пленки были синтезированы на никеле, для определения влияния подложки на оптические свойства материала.

Для определения влияния толщины пленки на оптические свойства был разработан многоступенчатый рост пленок. Сущность данного процесса заключается в том, что рост пленок производили в течение 40 мин, после чего производили отжиг получаемых структур в водороде в течение 1 мин, для удаления наиболее аморфной фазы, с последующим ростом в течение 40 мин, и так далее. При этом необходимо отметить, что оптические свойства структур после отжига в водороде не изменялись. Такой процесс синтеза производили до 4-х раз. Время синтеза 40 (1 шаг), 80 (2 шаг), 120 (3 шаг), 160 (4 шаг) минут соответствует толщине пленки 1, 2, 3, 4 мкм. При многоступенчатом росте

плотность ребер остается постоянной. Плотность структур на поверхности кремния определяли взвешиванием образцов до и после процесса синтеза, а высота определялась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Данные пленок представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Параметры синтезированных пленок.

Образец №	Время роста, мин	Масса пленки, г $см^{-2}$	Толщина, мкм
1	40	$1.5 \cdot 10^{-4}$	1
2	80	$3 \cdot 10^{-4}$	2
3	120	$4.5 \cdot 10^{-4}$	3
4	160	$6 \cdot 10^{-4}$	4

4.4.2 Структурные характеристики образцов

Снимки со сканирующего электронного микроскопа для образцов, выращенных в многоступенчатом процессе, представлены на рисунке 4.5. Данные снимки соответствует времени роста 40, 80, 120 и 160 мин. Из рисунка 4.5 а)-б) видно, что толщина пленок увеличивается линейно со временем синтеза. Углеродные наностенки располагаются на поверхности образца практически вертикально. В нашей работе [5] при детальном анализе с помощью окологопороговой тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения NEXAFS (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) было определено, что структуры располагаются в основном под углом 30º относительно нормали к подложке. На рисунке 4.5 б) представлено модельное изменение показателя преломления с изменением высоты. На рис. 4.5 в) представлено изображение с просвечивающего электронного микроскопа. Из снимка видно, что среднее расстояние между листами углеродных наностенок составляет 0.34 нм. На вставке представлено изображение пленки при большем разрешении. На данной картинке видна шестиугольная структура углерода. На

последней картинке представлены пленки до и после погружения их в воду и спирт. После данного погружения, пленки были высушены в вакууме, после чего производилось изучение их структуры и измерение оптических спектров.

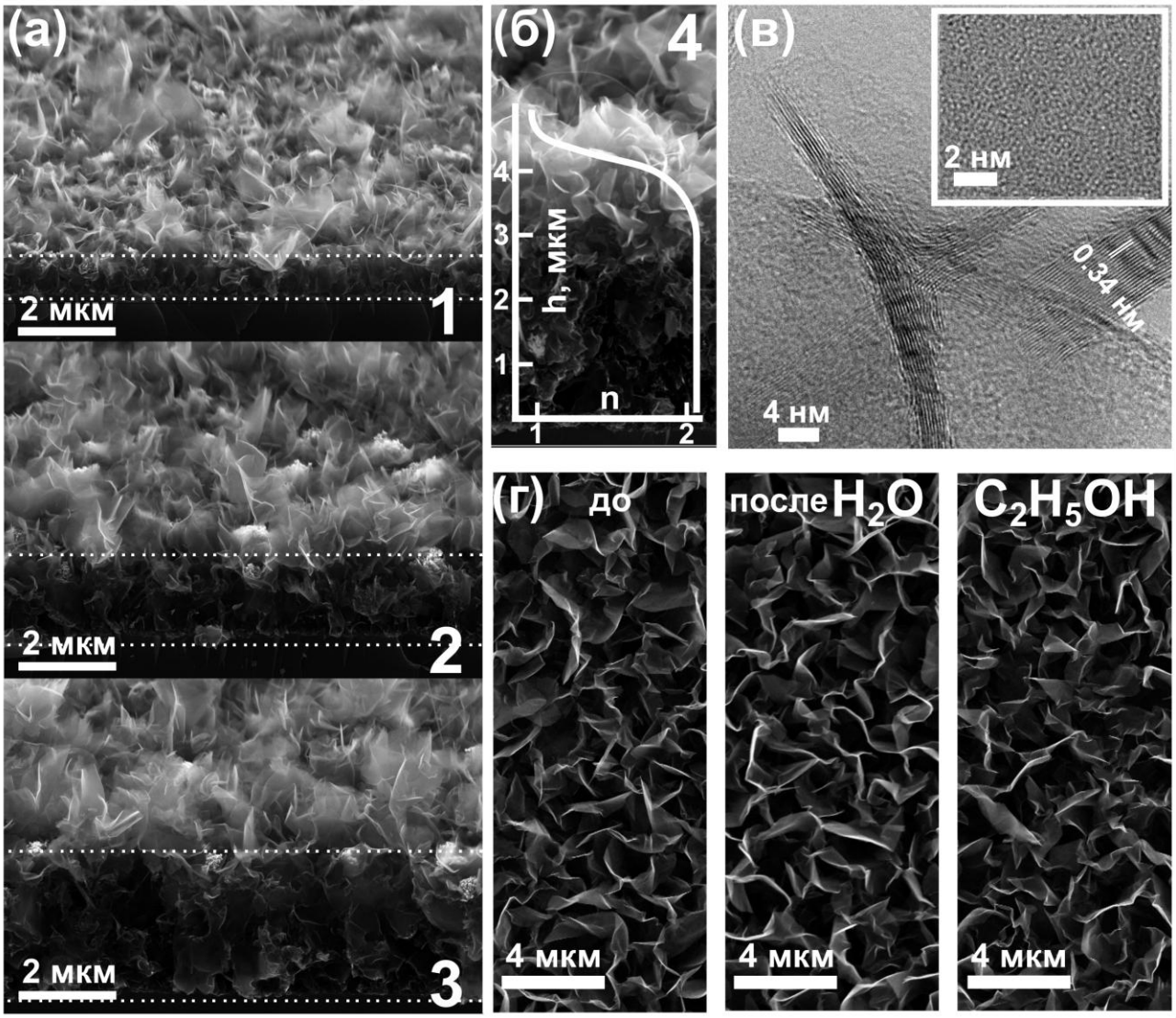

Рисунок 4.5 СЭМ и ПЭМ снимки образцов а)-б) СЭМ снимки образцов разной толщины в зависимости от времени (шагов) синтеза для образцов № 1-4. б) вставленным графиком показано изменение показателя преломления с глубиной для образца № 4, в) типичное ПЭМ изображение, г) образцы до и после погружения в воду и спирт.

Анализ изображений СЭМ показал, что после данной процедуры морфология углеродных наностенок не изменяется, также не происходит изменение оптических спектров. Если в пленке присутствуют многостенные нанотрубки, то после данной процедуры они ломаются (изображение не

представлено). Но так как при оптических измерениях определяющими свойствами будут обладать углеродные наностенки, а не многостенные нанотрубки (количество нанотрубок в разы меньше, чем количество наностенок), то их слом не приводит к изменению оптических характеристик.

Спектры комбинационного рассеяния пленок различной толщины представлены на рисунке 4.6. Образцы №1, №2, №3, №4 соответствуют времени роста 40, 80, 120, 160 мин, и средней толщине пленки 1, 2, 3, 4 мкм.

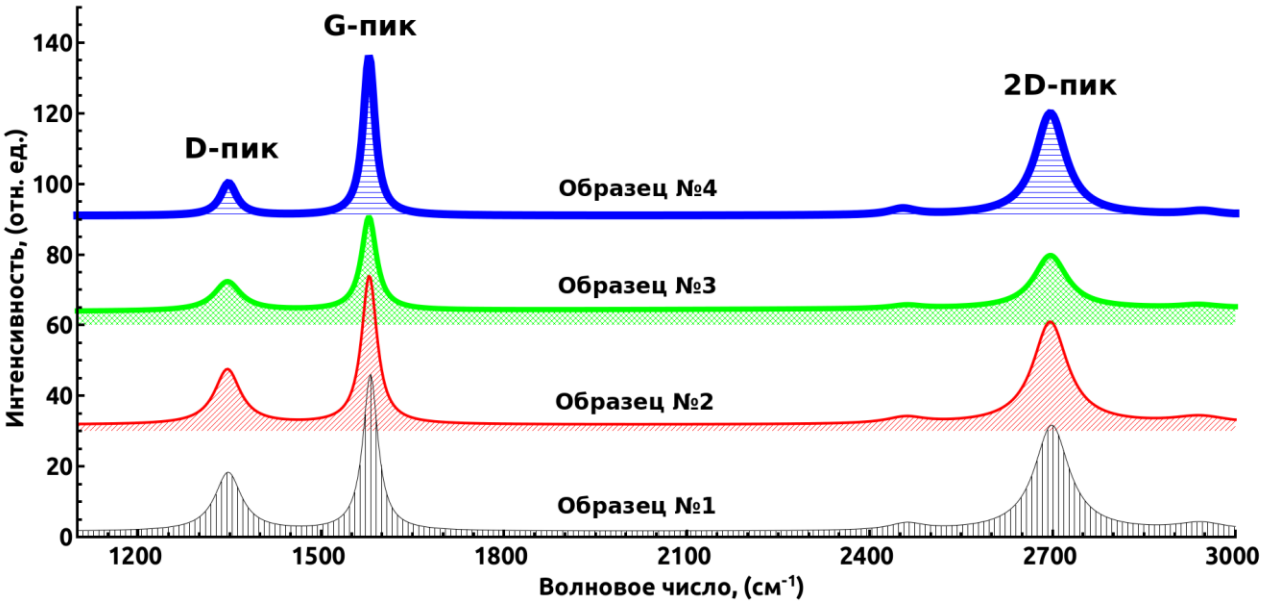

Рисунок 4.6 Рамановские спектры образцов, полученных при различном времени роста.

Данные спектры были аппроксимированы функциями Лоренца. Основные параметры данных линий выписаны в таблицу 4.2.

Таблица 4.2 Данные Рамановской спектроскопии.

№	I_d	I_g	I_{2d}	FWHM $_d$	$FWHM_g$	FWH M_{2d}	I_d/I_g	I_{2d}/I_g	L_α, nm
1	1347.54	1580.94	2698.83	49.7	29.2	70	0.37	0.67	11.9
2	1346.5	1579.18	2696.41	48	29.9	70.3	0.37	0.68	11.9
3	1346.76	1578.61	2696.78	44.8	28.5	73.3	0.31	0.56	14.9
4	1348.17	1578.87	2696.61	30.8	22.7	60.6	0.2	0.64	22

$I_{dx}/I_{gx}/I_{2dx}$ — положение пиков, $I_d/I_g/I_{2d}$ — интенсивность основных линий, $W_d/W_g/W_{2d}$ — полуширина линий, L_α — размер кристаллитов, который определяется из эмпирической формулы [40]. В отличии от графена, который характеризуется двумя основными пиками G и 2D, углеродные наностенки характеризуются тремя пиками D, G, 2D. Положение пиков представлено в таблице.

D — пик характеризует размер конечный размер кристаллитов. G — пик говорит о E_{2g} моде графита. Для описания графито-подобных структур обычно используют полуширину пиков FWHM и отношение интенсивностей I_D/I_G, I_{2D}/I_G. Из работ известно, что FWHM характеризует несовершенство кристаллитов и аморфную фазу углерода [68], а отношение I_D/I_G характеризует разориентацию графитовых кристаллитов и размер кристаллитов [101]. Отношение показывает I_{2D}/I_G характеризует толщину графеновых листов [41]. При этом исходя из 2D пика может быть определена толщина нескольких слоев графена. Отношение I_{2D}/I_G остается примерно одинаковым для всех пленок. Размер кристаллитов может быть определен исходя из эмпирической формулы, представленной в работе [40]. В нашем случае размер кристаллитов изменяется от 11.9 до 22 нм.

4.4.3 Оптические характеристики

На рисунке 4.7 а) показано отражение образцов под углом 45º для образцов №1-4 при нормальном падении. Рисунок 4.7 б) показывает уменьшение зеркального отражение с увеличением толщины. Детальное изменение отражение для образца № 4 представлено на рисунке 4.7 в). Из приведенных спектров видно, что зеркальное отражение уменьшается с увеличением толщины, в тоже время происходит увеличение отражения с увеличением угла падения. Данные результаты связаны с анизотропией данных образцов. При этом при нормальном падении излучения на образец, все спектры похожи и не

сильно отличаются друг от друга. Такое поведение связано с тем, что при нормальном падении излучение проходит сквозь вертикально стоящие ребра и рассеивается рисунок 4.4 б). С увеличением угла, излучение проходит сквозь листы и попадает в детектор рис. 4.4 в)-г). При описании таких структур следует принимать во внимание анизотропию показателя преломления углеродных наностенок и двулучепреломление.

На рисунке 4.7 г) представлено диффузное отражение образцов. Под диффузным отражением здесь понимается среднее отражение (плато) без зеркального отражения. Данные образцы не показывают особенностей.

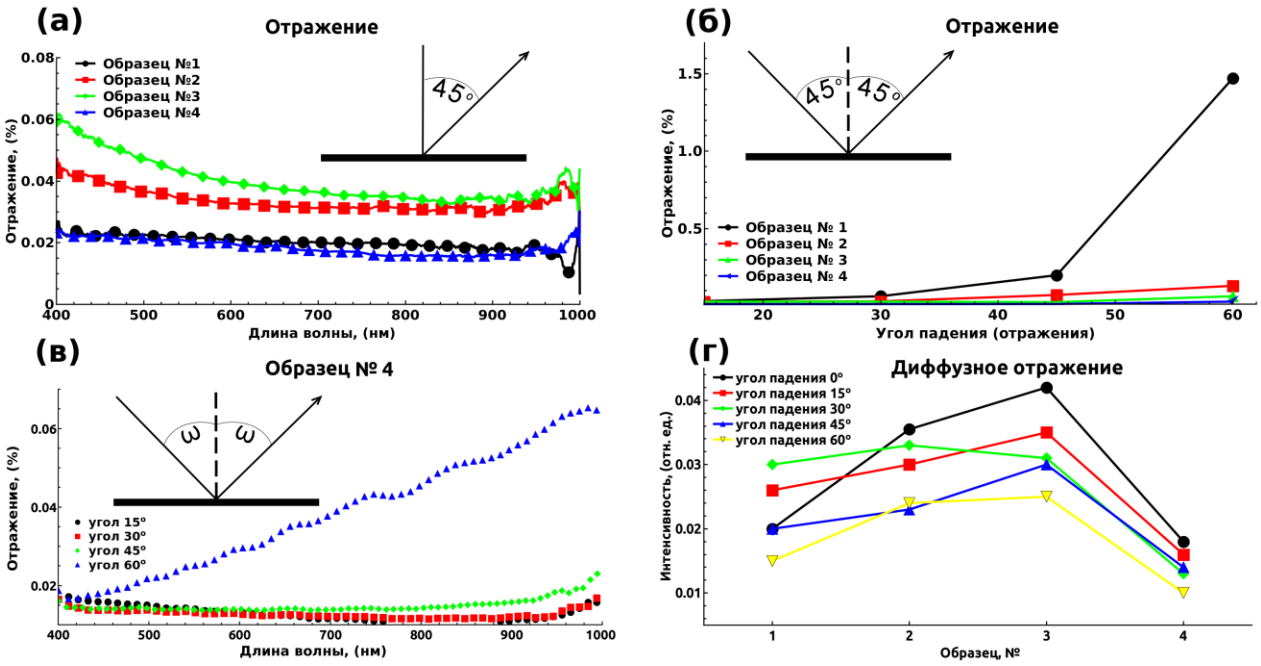

Рисунок 4.7 Оптические спектры образцов № 1-4 а) нормальное падение излучения на образцы и отражение под углом 45º, б) зеркальное отражение под углом 45º, в) для образца № 4 представлено изменение зеркального отражения в зависимости от угла, г) диффузное отражение образцов.

На рисунке 4.8 а) показано полное отражение. Спектры снимались на спектрометре LOMO СФ-56 при угле падения на образец 8º. Спектры имеют аналогичную зависимость с небольшим увеличением интенсивности от образца № 1 к образцу № 4.

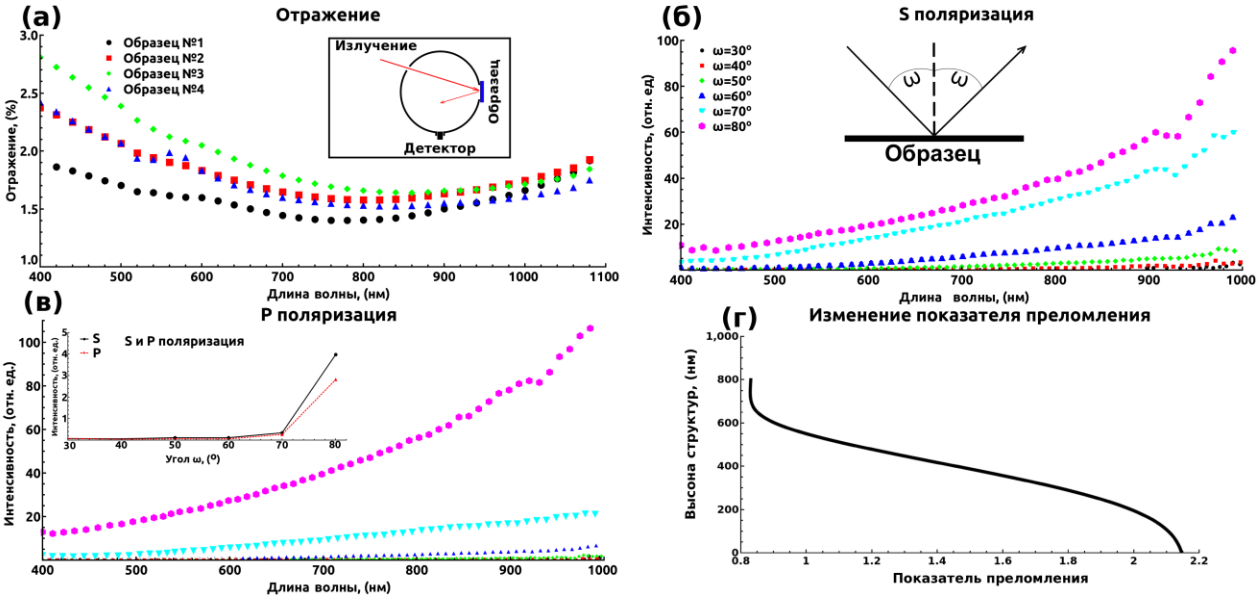

Рисунок 4.8 а) интегральное отражение от образцов, б)-в) поляризационные зависимости и индикатриса образца № 1, г) изменение показателя преломления с толщиной пленки измеренное на эллипсометре SENTECH SE800

Для определения поглощения пленок в видимом диапазоне на кварцевой подложке была выращена пленка, аналогичная пленке № 2. В пределах чувствительности спектрометра Avesta 100MF (100 фотонов в секунду) не было зарегистрировано сигнала. Данное измерение и данные отражения в полусферу позволяют сделать вывод, что поглощение пленок более 98%.

На рис. 4.8 б)-в) показано типичное изменение S и P поляризации в зависимости от угла и индикатриса. В спектрах не наблюдается никаких особенностей.

На рис. 4.8 г) показано изменение показателя преломления для пленки № 1, полученного с помощью эллипсометра. Для данных измерений была использована модель с переменным показателем преломления. На границе наностеноки/воздух был задан показатель преломления воздуха, на границе наностенки/подложка показатель преломления графита, который варьировался. Углеродные наностенки являются пористым материалом, что и приводит к тому, что показатель преломления на границе наностенки/подложка меньше, чем у объемного графита. На образцах № 2-4 измерение показателя преломления не

было проведено, т. к. эти образцы имеют отражение, которое не попадает в зону чувствительности прибора. На рисунке 4.5 б) наложена иллюстрация изменения показателя преломления с глубиной для более толстой пленки. Мы полагаем, что плавное изменение показателя преломления происходить только в верхней части, что подтверждается СЭМ изображением.

Таким образом, с помощью многоступенчатого метода можно растить пленки заданной толщины и определенной плотностью. Изменение условий синтеза (температуры и тока) позволяет варьировать структурные характеристики и плотность пленки. Плавное изменение показателя преломления происходит только на границе воздух/наностенки. Данная особенность показана на рисунке 4.5 б). Увеличение толщины пленки приводит к уменьшению зеркального поглощения и увеличению отражения в полусферу.

4.5 Синтез и исследование свойств углеродных наностенок различной морфологии

4.5.1 Экспериментальная часть синтеза пленок разной морфологии

В другом эксперименте мы варьировали условия синтеза для получения углеродных наностенок разной морфологии. Для этого производили изменение тока разряда и давления. Основные параметры синтеза указаны в таблице 4.3. Морфология пленок определялась с помощью линейного размера углеродных наностенок (данные получены из СЭМ изображений), плотности пленки (количество наностенок на единицу площади) и полной толщины пленки.

Таблица 4.3 Параметры синтеза образцов.

Образец, №	Ток разряда, А	Температура подложки, ºС	Соотношение CH_4/H_2, %	Давление, Торр	Время синтеза, мин

5	0.7-0.9	800	1/10	150	35
6	0.7-0.9	800	1/10	100-150	25
7	0.7	730	1/10	150	35
8	0.65	730	0.8/10	150	25
9	0.6-0.8	780	0.8/10	150	25

4.5.2 Характеристики получаемых образцов

На рисунке представлены образцы различной морфологии, вид сверху и под углом 70 градусов. Для их характеристики была написана специальная программа на LabView, которая позволяет посчитать количество и размер углеродных наностенок. На некоторых образцах наблюдается вторичная нуклеация.

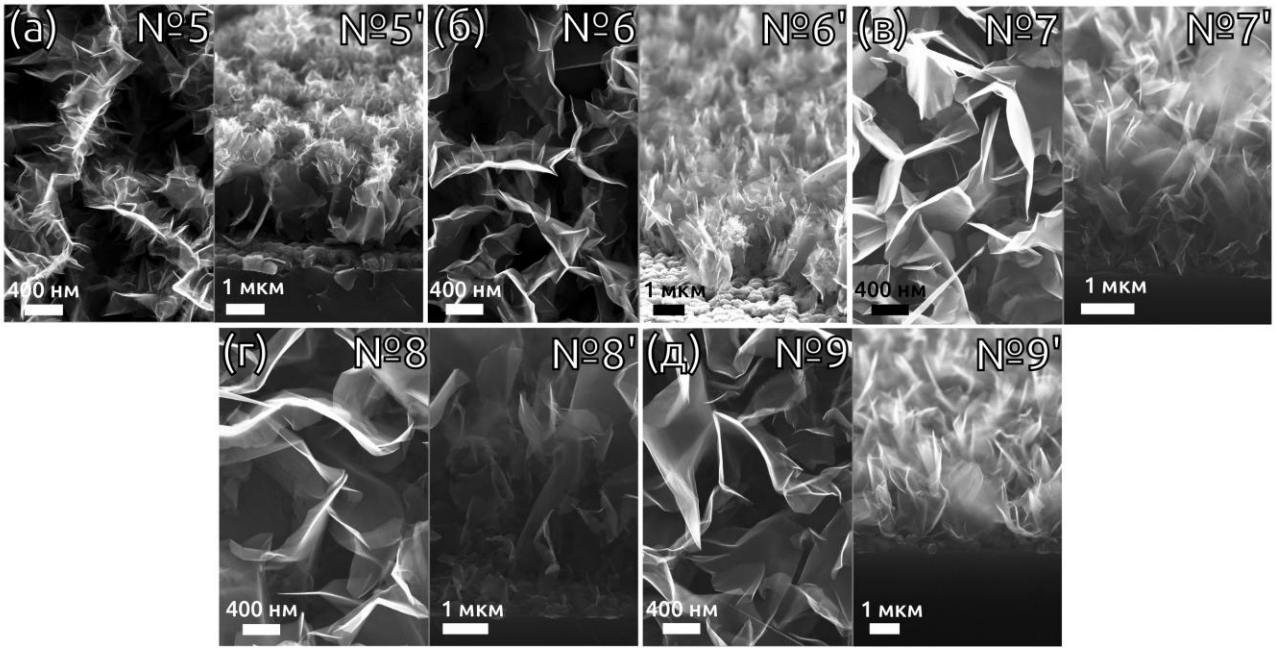

Рисунок 4.9 СЭМ снимки образцов. Различная морфология пленки в зависимости от режимов синтеза (первый снимок вид сверху, второй вид с под углом 70º)

Толщина образцов № 5 и № 6 примерно одинаковая и составляет порядка 3 мкм. Из СЭМ изображения хорошо видно, что на образцах № 5 и № 6 на поверхности графитовых листов наблюдаются маленькие листы — вторичная

нуклеация. Однако количество вторичной нуклеации на поверхности листов является разным для образца 5 и 6. На образце 5 существенно больше графитовых листов вторичной нуклеации, что приводит к разной поверхностной плотности (23 мкм$^{-2}$/ 13 мкм$^{-2}$ для образцов № 5 и 6) и к уменьшению среднего линейного размера углеродных листов до 310 нм на образце № 5 и 370 нм на образце № 6.

Таблица 4.4 Определенные параметры различных образцов.

	№5	№6	№7	№8	№9
Толщина пленки, [мкм]	3.5	3	5	2.5	2
Средняя поверхностная плотность углеродных наностенок,[мкм$^{-2}$]	23	13	3	7	7
Средний размер углеродных наностенок, [нм]	310	370	900	630	630
I(D)/I(G)	1.5	1.3	0.22	0.6	0.25
I(D)/I(D')	2.4	2.9	2	3.3	1.8
I(G)/I(2D)	1.1	1	1.6	1.1	2
FWHM(D/G/2D)	40/30/70	40/30/60	40/25/60	35/25/60	45/25/70

На образцах № 7-9 не наблюдается вторичной нуклеации. Образцы имеют различную высоту и средний размер графитовых листов. Образец № 7 имеет максимальную толщину пленки и средний размер графитовых листов 5 мкм и 900 нм, а также низкую поверхностную плотность 3 мкм$^{-2}$. Образцы 8 и 9 имеют толщину 2-2.5 мкм и практически одинаковую поверхностную плотность 7 мкм$^{-2}$.

Рамановские спектры данных образцов имеют стандартную форму. В таблице 4.4 представлены основные параметры спектров, полученные с помощью аппроксимации Лоренцевой формой кривой. В соответствии с эмпирической формулой размер нанокристаллических доменов варьируется от

3 до 22 нм [40]. Отношение I(D)/I(D') говорит о типе дефектов [102] в структурах и не зависит от их концентрации. Для данных образцов данное значение варьируется от 1.8 до 3.3, что может свидетельствовать о граничных дефектах.

Из таблицы 4.4 наблюдается обратно пропорциональная закономерность между средними размерами листов нанокристаллического графита и отношением I(D)/I(G). Наибольшее значение D пика наблюдается для образца № 5, в то время как образец № 7 имеет наименьшее значение плотности граничноподобных дефектов. Образец № 7 и № 8 отличаются по значению I(D)/I(G), что можно отнести к различной плотности доменов, из которых состоят индивидуальные углеродные листы.

Пик 2D не зависит от наличия дефектов, но его положение, FWHM и форма чувствительны к типу укладки слоев, которые называются турбостратная или как для графита ABAB [103, 104]. Для наших структур данный пик симметричный и достаточно широкий, что говорит о том, что это турбостратный углерод.

4.5.3 Оптические характеристики образцов разной морфологии

Для этих образцов были проведены оптические измерения. На рисунке 4.10 представлены спектры отражения образцов. На рисунке 4.10 а) изображено нормальное падение излучения на образец и отражение под углом 45º. На рисунке 4.10 б) представлено зеркальное отражение образцов под углом 45º. На рисунке 4.10 в) представлено угловое изменение отражения для образца, который имеет минимальное отражение. Видно, что отражение образца увеличивается с увеличением угла. На последнем рисунке представлено диффузное отражение образцов. Видно, что с увеличением номера образца диффузное отражение увеличивается.

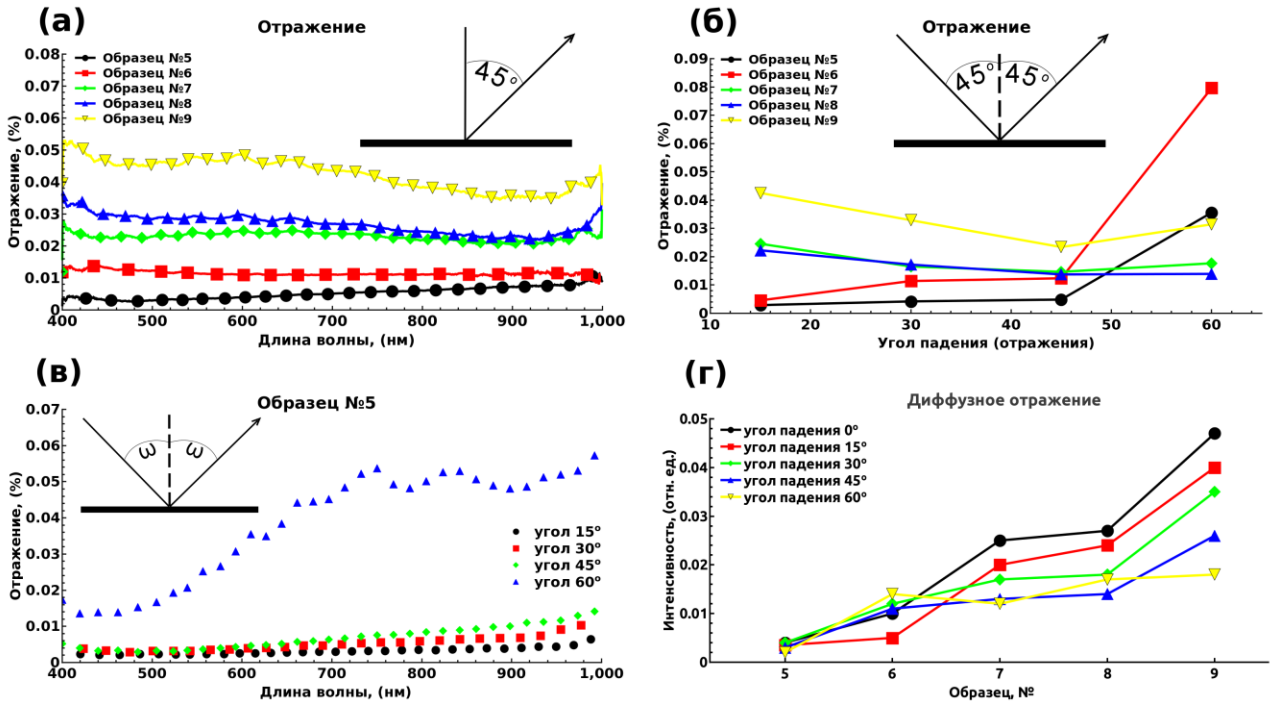

Рисунок 4.10 а) Нормальное падение излучения на образцы и отражение под углом 45º, б) зеркальное отражение под углом 45º, в) угловая зависимость зеркального отражения для образца № 5, г) диффузное отражение от различных образцов.

На рисунке 4.11 представлены интегральные характеристики различных образцов. Образцы № 5 и № 6 показывают минимальное значение отражения, которое не превышает 0.3 % при средней толщине пленки 3 мкм. На следующих рисунках 4.11 б)-г) представлена данные для образца № 5.

Таким образом, создание более разветвленной поверхности со вторичной нуклеацией приводит к тому, что отражение существенно уменьшается. На отражение пленок влияет два основных параметра: форма структур и поглощение внутри углеродных наностенок, которое, в свою очередь, определяется наличием дефектов. Влияние морфологии структур может быть объяснено с помощью переменного показателя преломления [85]. В работе описывают конусообразные структуры кремния, в которых плавно меняется фактор заполнения с глубиной. Такое плавное изменения фактора заполнения приводит к тому, что показатель преломления не испытывает скачкообразного изменения на границе воздух — углеродные наностенки.

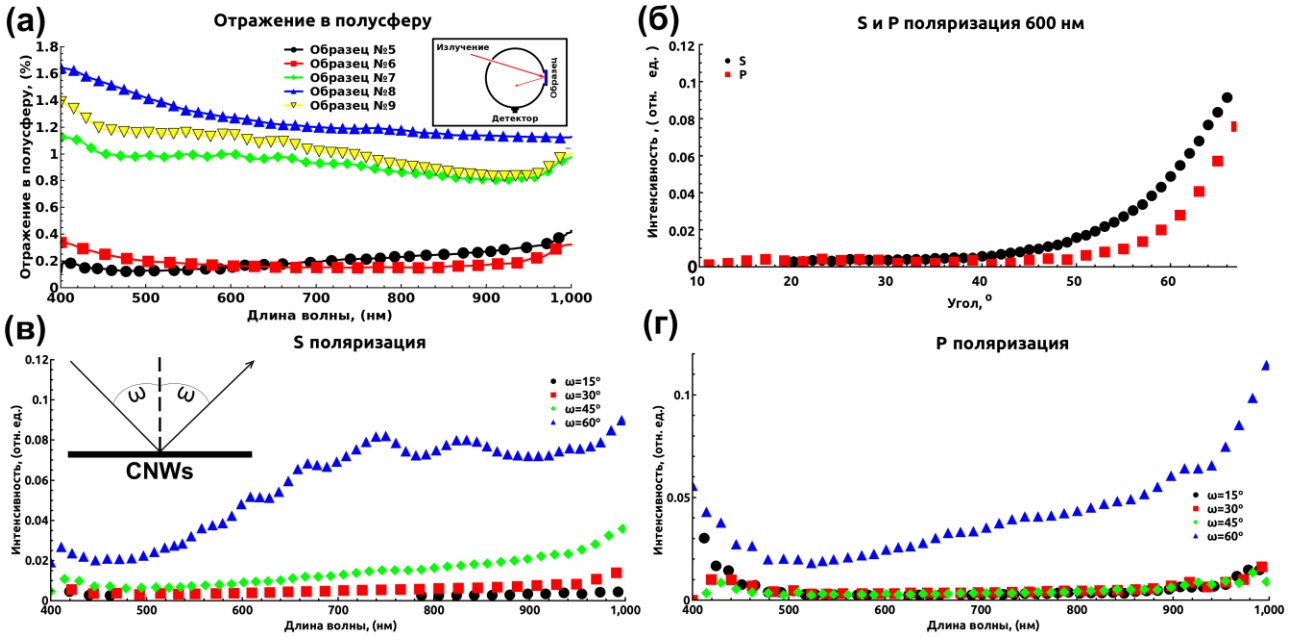

Рисунок 4.11 а) интегральные характеристики образцов, б) индикатриса образца № 5, в)-г) S и P поляризация образца № 5.

На границе воздух — углеродные наностенки он практически равен 1 и затем постепенно увеличивается. Данные, что на углеродных наностенках происходит плавное изменение показателя преломления, представлены на рисунке 4.8 г) для образца № 1, измеренные с помощью эллипсометра. На образцах № 5-6 присутствует вторичная нуклеация, при этом размер структур составляет 50-100 нм, что приводит к еще более плавному изменению. Для данных образцов не было проведено измерение показателя преломления, что связано с малой чувствительностью эллипсометра.

Влияние дефектов можно определить из рамановских спектров. Значение I(D)/I(G) соответствует размеру нанокристаллитов, для образцов №1-4 и №7-9 в пределах 0.2-0.6, и все интегральные спектры имеют значение на уровне 1-2%. В тоже время значение I(D)/I(G) для образцов №5-6 составляет 1.3-1.5, что говорит о меньшем размере нанокристаллитов. При этом значение интегральных характеристик составляет 0.2-0.4%. Уменьшение латерального размера графитовых листов приводит к существенному вкладу в электронную структуру. Теоретический анализ углеродных нанолистов показывает появление

нового состояния вблизи уровня Ферми, связанного с границами доменов [105]. Плотность таких состояний уменьшается экспоненциально от границы к центру доменов. Появление таких внутризонных электронных состояний не связано со структурой графита или с висящими связями на границах кристаллитов и может быть объяснено особенностью системой π электронов. В статье продемонстрировано, что увеличение размера кристаллитов приводит к уменьшению электронных состояний, вызванных границей доменов. Исследования оптических свойств графеновых листов показывают существенное влияние межзонных электронных состояний, вовлеченных в поглощение излучения [106, 107, 108]. Мы полагаем, что, так же как и для графеновых листов, в углеродных наностенках, большое количество границ приводит к влиянию на электронную структуру.

Здесь следует отметить, что на данный момент ничего не известно о влиянии атомной структуры (соединение слоев) и обработки поверхности (влияние водородных связей, т. к. пленки выращиваются в водородной плазме) на оптические свойства. В работе [109] показано, что такие состояния приводят к изменению электронной структуры и водородные связи часто возникают на дефектах.

4.6 Влияние дефектности образцов на оптические свойства

В доказательство влияния дефектности пленки был сделан дополнительный эксперимент. Был выращен один образец размером 18*18 мм, после чего он был сломан на 4 части, которые подвергались ионной имплантация He^+ с различными энергиями. Для имплантации использовался ускоритель тяжелых ионов «High Voltage Engineering Europe». Энергия ионов была 200 кэВ. Структурные свойства до и после имплантации были определены с помощью рамановской спектроскопии. Основные соотношения спектров

выписаны в таблице 4.5 ниже.

Таблица 4.5 Влияние дозы имплантации He^+ на структурные свойства пленок.

Доза He, $см^{-2}$	I_D/I_G	$I_D/I_{D'}$
До имплантации	0.51	4.43
$2*10^{14}$	0.72	4.74
10^{15}	1.38	5.78
$5*10^{15}$	1.99	6.35

Из данных видно, что увеличение дозы имплантации гелия приводит к увеличению отношения I(D)/I(G), что говорит о уменьшении среднего размера кристаллитов. Изменение значения I(D)/I(D') говорит о том, что изменяется тип дефектов. Ионная имплантация приводит к тому, что происходит выбивание атомов, и, как вероятный процесс, происходит перестройка нанокристаллических доменов. Как известно из работ, в углеродных материалах [110] и, в частности, в графене могут возникать разные типы дефектов в зависимости от барьеров энергии, которые необходимо преодолеть для их создания или миграции атомов. К таким дефектам относятся дефекты Стоун-Уэйлса, дефекты по Френкелю (вакансии и дивакансии), обратные дефекты Стоун-Уэйлса, адатомы и др. Но данная тема находится за рамками обсуждения.

На рисунки 4.12 представлены оптические характеристики образцов с различной дозой имплантации. При малых углах падения не наблюдается значительных отличий между образцами. Все закономерности начинают проявляться, при углах падения более 30º рис. 4.12 а)-в). Данное поведение спектров может быть связано с тем, что структуры на поверхности располагаются под углом 30º к нормали образца, что соответствует 60º падения на углеродные щиты. Здесь наблюдается закономерность, что с увеличением дозы, наблюдается уменьшение отражения, но при дозе ионов гелия $5*10^{15}$ $см^{-2}$ снова наблюдается увеличение отражение. Проведение повторных испытаний приводило к таким же результатам. Данное поведение спектров может быть

связано с тем, что дефектов становится слишком много. Происходит изменение типов дефектов, так как соотношения I(D)/I(D') и I(D)/I(G) меняются в широких пределах.

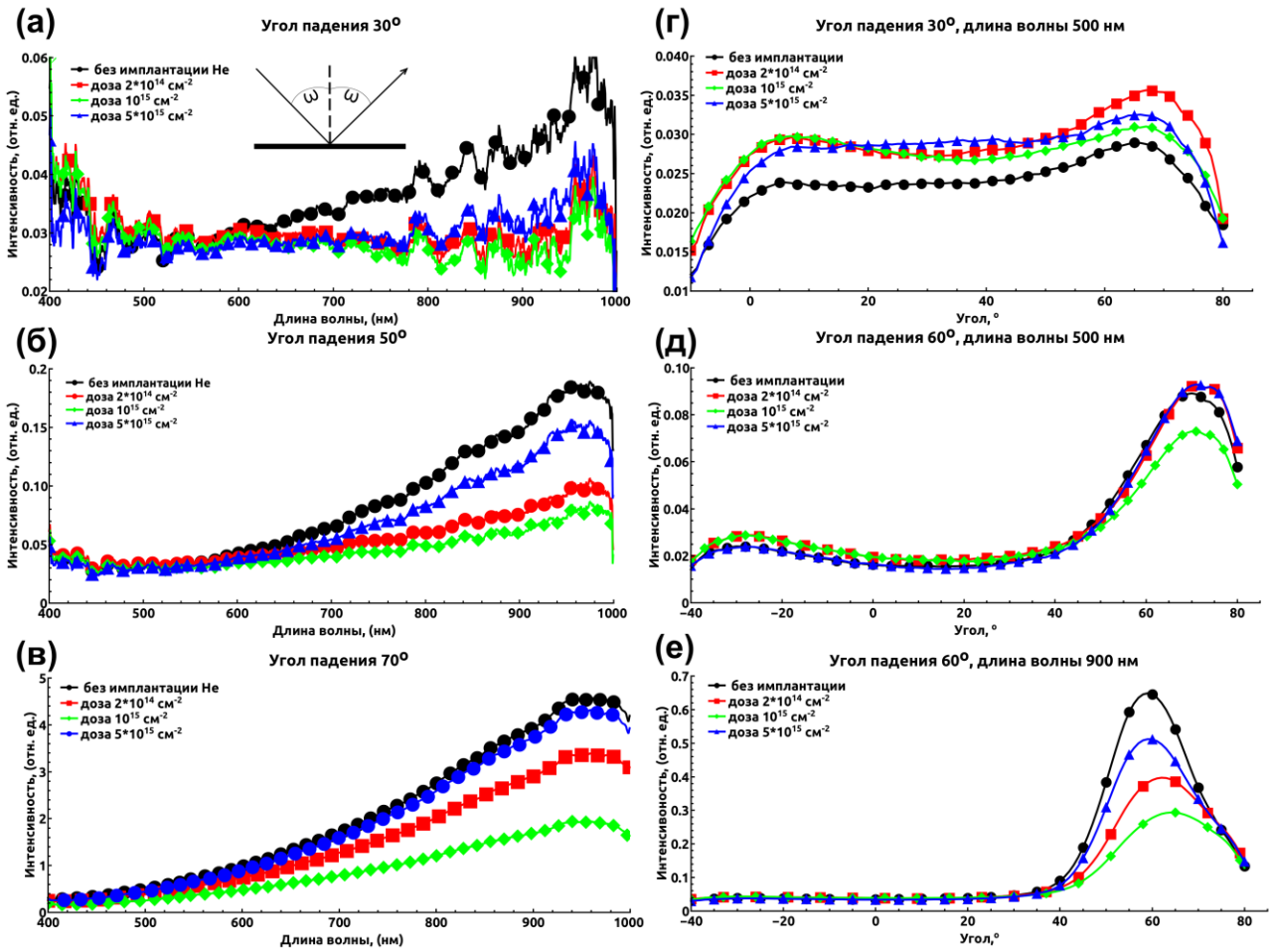

Рисунок 4.12 а)-в) изменение зеркального отражения в зависимости от угла падения-отражения, г) индикатриса для угла падения 30º и длины волны 500 нм, д)-е) индикатрисы для угла падения 60º и длины волны 500 и 900 нм.

На рис. 4.12 г)-е) показаны индикатрисы для различных длин волн и различных углов падения. При угле падения 30º закономерности для длин волн в диапазоне от 400 до 1000 нм носят похожий характер. При этом для больших углов падения наблюдается небольшое отличие в зависимости от длин волн рисунок 4.12 д)-е).

Таким образом, чтобы контролировать отражение от углеродных наностенок необходимо производить контроль дефектности и структуры

(формы) пленки. Определяющим фактором в оптических характеристиках пленок является морфология, а не дефектность.

4.7 Характеристики углеродных наностенок в ИК диапазоне

Для данных образцов были измерены коэффициенты отражения и прохождения в диапазоне от 1.3 до 200 мкм. Для измерения спектральных характеристик использовался вакуумный ФТИР спектрометр Bruker Vertex 70v. Для устранение влияния кремниевой подложки на спектры, было дополнительно посчитано отражение, прохождение и поглощения углеродных наностенок. Формулы были следующими: $T_{НКГ}=100*T_{образца}/T_{Si}$, $R_{НКГ}=100*(R_{образца}-T_{НКГ}^{2}*R_{Si})$, $A=100-R_{НКГ}-T_{НКГ}$, где T — прохождение, R — отражение, A — поглощение. При детальном изучении спектров в диапазоне от 1 до 2 микрон на спектрах наблюдается D и G пики, которые не видны на рисунке в представленном масштабе. Других особенностей (функциональных групп) на поверхности не наблюдается.

Спектры отражения, прохождения и поглощения для образцов № 1-4 и № 6 представлены на рисунке. Из рисунка 4.13 а) видно, что образец № 1 имеет наименьшее значение отражение. Это связано с тем, что для этого образца практически все излучение проходит, что видно на рисунке б). Образцы № 3 и № 4 имеют схожую высоту, однако поверхностная плотность вещества на образце 3 больше, чем на образце № 6, что приводит к большим отличиям в прошедшем излучении.

Поглощение максимально для образцов № 3-4. В данном случае длина волны излучения намного превосходит размер структур и поглощение полностью будет определяться количеством материала на пути излучения.

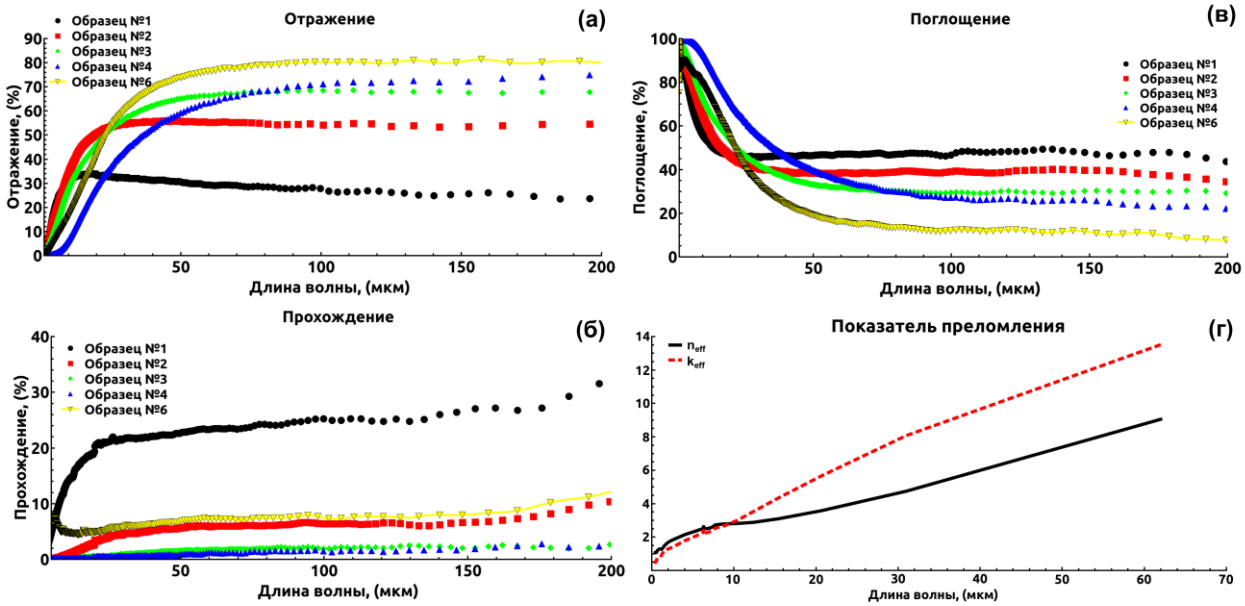

Рисунок 4.13 а) отражение от углеродных наностенок, б) прохождение электромагнитного излучения через углеродные наностенки, в) рассчитанное поглощение структур, г) — действительная n и мнимая k часть показателя преломления.

Эффективный показатель преломления и коэффициент экстинкции был посчитан из данных ФТИР рис. 4.13 г). Для расчетов коэффициента экстинкции и мнимой части показателя преломления принималось предположение однородности углеродных наностенок по глубине. Такое предположение можно сделать с учетом того, что переменный показатель преломления изменяется только в области 100-200 нм на границе воздух/наностенки, при этом оставшаяся часть образцов №1-4 составляет 800, 1800, 2800, 3800 нм. Данное предположение коррелирует с массой образцов, поэтому можно применить закон Бугера — Ламберта — Бера:

$$T = I / I_0 = e^{-\alpha l}, \ \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda_0} \qquad (6)$$

где, α — показатель поглощения, к — мнимая часть показателя преломления, l — толщина образца, λ — длина волны. Результаты расчетов действительной и мнимой части показателя преломления представлены на рис. 4.13 г). Данные

расчеты были сделаны на основе модели модели Максвелла-Гарнета в среде, которая состоит из воздуха и графита [111].

На основании модели Максвелла-Гарнета среда может быть описана уравнением:

$$\left(\frac{\varepsilon_{eff}-\varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}+2\varepsilon_m}\right)=\delta_i\left(\frac{\varepsilon_i-\varepsilon_m}{\varepsilon_i+2\varepsilon_m}\right) \quad (7)$$

где ε_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость, ε_m — диэлектрическая проницаемость среды, ε_i — включенная среда в среду ε_m с объемной занимаемой долей δ_i . Данное уравнение может быть переписано следующим образом:

$$\varepsilon_{eff}=\varepsilon_m\frac{2(1-\delta_i)\varepsilon_m+(1+2\delta_i)\varepsilon_i}{(2+\delta_i)\varepsilon_m+(1-\delta_i)\varepsilon_i} \quad (8)$$

На основании расчетов было определено, что фактор заполнения образцов равен 0.40±0.02.

Сравнение полученных результатов с другими материалами систематизировано в таблице.

Таблица 4.6 Сравнение оптических характеристик различных пленок.

	Отражение, % 0.4-1/1-20 мкм	Поглощение, % 0.4-1/1-20 мкм	Толщина/поверхностная плотность, мкм/мг см$^{-2}$	Теплопроводность, Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$	Поляризационная зависимость	Устойчивость к попаданию жидкости	Ссылка на работу
Углеродные нанотрубки	0.04/0.04	99,94/99,94	400/2.5	3500	Да	Нет	[90]
Углеродные наностенки	**0.4/0.40-10**	**99.6/99.6-90**	**1-2/0.15**	**> 300 требует дальнейшего исследования**	**НЕТ**	**ДА**	**[5,28]**

Si столбы	0.5/0.5-5	99.5/ -	1.6/0.03	149	Да	-	[85, [112]]
SiNx+SiO2	3.7/-	/92	0.1+0.07/0.03+0.02	30	Нет	Да	[[113]]
TiO2	0.01/1-10		0.02/0.008	~4	Нет	Да	[112,[114]]
TiN		/90	0.1/0.05	19	Нет	Да	[[115]]
Au black	/0.1	/10-50	300/	< 318	Нет	Да	[[116]]

4.7 Выводы к Главе 4

Впервые изучены оптические свойства углеродных наностенок, которые являются рекордными для материала такой толщины. Исследование проводилось в широком диапазоне длин волн 0.4-200 мкм. Показано, что углеродные наностенки размером несколько микрон обладает рекордными оптическими свойствами в диапазоне 0.4-1 мкм.

В главе детально изучено влияние морфологии и дефектности структур на оптические свойства в видимом и ближнем ИК диапазоне. Такое низкое отражение и поглощение может быть объяснено двумя механизмами: переменным показателем преломления и дефектами в структурах, которые приводят к изменению электронного состояния и, как следствие, к изменению оптических свойств.

Наименьшим значением полного отражения 0.13% обладают структуры со вторичной нуклеацией и с наименьшим размером кристаллитов, т. е. более дефектные. Поглощение структур составляет более 99% в видимом диапазоне длин волн.

Оптические свойства углеродных наностенок были изучены в диапазоне от 1.3 до 200 мкм. В диапазоне, в котором работают многие оптические приборы, 1-20 мкм поглощение таких структур составляет от 99 до 90%.

Такие структуры не боятся попадания влаги и других жидкостей, не имеют

поляризационной зависимости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1.Разработан и реализован метод синтеза углеродных наностенок на поверхности пористого кремния, полученного с помощью фотоэлектрохимического травления, с использованием методики плазмохимического осаждения в разряде постоянного тока в смеси газов метана и водорода.

2.Исследованы автоэмиссионные характеристики углеродных структур на поверхности пористого кремния. Показано, что время травления кремния существенно влияет на количество центров нуклеации, морфологию получаемых пленок и автоэмиссионные характеристики. Порог эмиссии пленок изменяется от 3 до 6 В/мкм, плотность тока от 0.6 до 6 А/см^2.

3.Исследовано влияние температуры синтеза пленок на получаемые структурные и автоэмиссионные свойства. Показано, что увеличение температуры синтеза пленок приводит к увеличению средних размеров углеродных наностенок и углеродных нанотрубок на 6.3 нм/ºС и 11 нм/ºС соответственно. Из кривых Фаулера-Нортгейма определено, что увеличение температуры подложки в процессе синтеза приводит к увеличению площади автоэмиссионных центров.

4.Проведено исследование оптических свойств углеродных наностенок в широком диапазоне длин волн от 0.4 до 200 мкм. Показано, что отражение от углеродных пленок толщиной несколько микрометров не превышает 1% в видимом диапазоне длин волн, а поглощение достигает 99%. Поглощение данных структур в диапазоне длин волн от 1.3 до 20 мкм составляет более 90%. Показано, что многостадийный рост углеродных наностенок может применяться для роста структур определенной толщины с заданной плотностью вещества. Варьирование параметров синтеза, таких как давление и температура, приводит к получению пленок различной морфологии.

5.Показано, что оптические характеристики углеродных наностенок в большей степени зависят от морфологии углеродных структур, чем от степени дефектности пленки.

Благодарности

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю Суетину Н.В. за продуктивное обсуждение результатов и координацию научной деятельности. Также автор благодарен Кривченко В.А. и Рахимову А.Т. за поддержку и обсуждение полученных результатов.

За предоставленное оборудование автор благодарен Мирановичу К.В., Пилевскому А.А., Степанову А.С., Дагесяну С.А., Зырянову С.Е., за техническое обеспечение экспериментов Пащенко П.В.

Проведение оптических измерений и обсуждение полученных результатов не представлялось бы возможным без Свяховского С.Е. и Мурзиной Т.В.

Список литературы

1 *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G, Eklund P.S.* Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications. - Academic press, 1996.

2 *Spear K. E., Dismukes J.P. (Eds.)*. Synthetic diamond: emerging CVD science and technology. - John Wiley & Sons, Vol. - 25, 1994.

3 *Novoselov K. S., Geim A.K, Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // Science – 2004 – Vol. 306, № 5696. - Pp. 666-669.

4 *Wu Y., Qiao P., Chong T.,Shen Z.* Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition //Advanced Materials. – 2002. – Vol. 14. – №. 1. – Pp. 64-67.

5 *Krivchenko V. A., Evlashin S. A., Mironovich K.V., Verbitskiy N.I., Nefedov A. et al.* Carbon nanowalls: the next step for physical manifestation of the black body coating //Scientific Reports. - 2013 – Vol. 3. - № 3328.

6 *Hiramatsu M., Hori M.* Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. - Springer, 2010.

7 *Wu Z. S., Pei S., Ren W., Tang D., Gao L. et al.* Field emission of single- layer graphene films prepared by electrophoretic deposition //Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – №. 17. – Pp. 1756-1760.

8 *Krivchenko V. A., Dvorkin V. V., Dzbanovsky N. N., Timofeyev M. A., Stepanov A. S. et al.* Evolution of carbon film structure during its catalyst-free growth in the plasma of direct current glow discharge //Carbon. – 2012. – Vol. 50. – №. 4. – Pp. 1477-1487.

9 *Evlashin S. A., Mankelevich Y. A., Borisov V. V., Pilevskii A. A., Stepanov A. S. et al.* Emission properties of carbon nanowalls on porous silicon //Journal of Vacuum Science and Technology B. – 2012. – Vol. 30. – №. 2. – Pp. 021801.

10 *Krivchenko V. A., Itkis D. M., Evlashin S. A., Semenenko D. A., Goodilin E. A. et al.* Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries //Carbon. –

2012. – Vol. 50. – №. 3. – Pp. 1438-1442

11 *Krivchenko V., Shevnin P., Pilevsky A., Egorov A., Suetin N. et al.* Influence of the growth temperature on structural and electron field emission properties of carbon nanowall/nanotube films synthesized by catalyst-free PECVD //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – №. 32. – Pp. 16458-16464.

12 *Wang J. J., Zhu M. Y., Outlaw R. A., Zhao X., Manos D. M. et al.* Free-standing subnanometer graphite sheets //Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85. – №. 7. – Pp. 1265-1267.

13 *Hiramatsu M., Shiji K., Amano H., Hori M.* Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection //Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84. – №. 23. – Pp. 4708-4710.

14 *Mori T., Hiramatsu M., Yamakawa K., Takeda K., Hori, M.* Fabrication of carbon nanowalls using electron beam excited plasma-enhanced chemical vapor deposition //Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – №. 7. – Pp. 1513-1517.

15 *Shimabukuro S., Hatakeyama Y., Takeuchi M., Itoh T., Nonomura S.* Preparation of carbon nanowall by hot-wire chemical vapor deposition and effects of substrate heating temperature and filament temperature //Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 47. – №. 11R. – Pp. 8635.

16 *Zhang H., Yoshimura, I., Kusano E., Kogure T., Kimbara A.* Formation of carbon nano-flakes by RF magnetron sputtering method //Shinku (J Vac Soc Jpn). – 2004. – Vol. 47. – Pp. 82-86.

17 *Chen Y., Zhang X., Yu P., Ma Y.* Electrophoretic deposition of graphene nanosheets on nickel foams for electrochemical capacitors //Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – №. 9. – Pp. 3031-3035.

18 *Shang N.G., Au F.C.K., Meng X.M., Lee C.S., Bello I. et al.* Uniform carbon nanoflake films and their field emissions // Chemical Physics Letters. - 2002. -

Vol.358. - №3-4, Pp. 187-191

19 *Shimabukuro S., Hatakeyama Y., Takeuchi M., Itoh T., Nonomura S.* Effect of hydrogen dilution in preparation of carbon nanowall by hot-wire CVD //Thin Solid Films. – 2008. – Vol. 516. – №. 5. – Pp. 710-713.

20 *Lisi N., Giorgi R., Re M., Dikonimos T., Giorgi L., Salernitano E. et al.* Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure //Carbon. – 2011. – Vol. 49. – №. 6. – Pp. 2134-2140.

21 *Zhu M., Wang J., Outlaw R. A., Hou K., Manos D. M. et al.* Synthesis of carbon nanosheets and carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition //Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – №. 2. – Pp. 196-201.

22 *Zhu M., Wang J., Holloway B. C., Outlaw R. A., Zhao X. et al*. A mechanism for carbon nanosheet formation //Carbon. – 2007. – Vol. 45. – №. 11. – Pp. 2229-2234.

23 *Hiramatsu M., Nihashi Y., Horaguchi T., Hori M.* Growth of carbon nanowalls using inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition //Bulletin of the American Physical Society. – 2010. – Vol. 55.

24 *Tachibana K.* Detection of H Atoms in RF-Discharge SiH_4, CH_4 and H_2 Plasmas by Two-Photon Absorption Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy // Japanese Journal of Applied Physics. - 1994. - Vol. 33(1), №. 7B. - Pp. 4329.

25 *Chuang A.T., Boskovic B.O., Robertson J.* Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition //Diamond and Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – №. 4. – Pp. 1103-1106.

26 *Zhang J., Khatri I., Kishi N., Mominuzzaman S. M., Soga T. et al.* Low substrate temperature synthesis of carbon nanowalls by ultrasonic spray pyrolysis //Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – №. 13. – Pp. 4162-4165.

27 *Podlovchenko B. I., Krivchenko V. A., Maksimov Y. M., Gladysheva T. D., Yashina L. V. et al.* Specific features of the formation of Pt (Cu) catalysts by galvanic

displacement with carbon nanowalls used as support //Electrochimica Acta. – 2012. – Vol. 76. – Pp. 137-144.

28 *Evlashin S., Svyakhovskiy S., Suetin N., Pilevsky A., Murzina T., et al.* Optical and IR absorption of multilayer carbon nanowalls //Carbon. – 2014. - Vol. 70. - Pp. 111-118.

29 *Akhavan O., Ghaderi E., Rahighi R.* Toward single-DNA electrochemical biosensing by graphene nanowalls //ACS Nano. – 2012. – Vol. 6. – №. 4. – Pp. 2904-2916.

30 *Maeda F., Hibino H.* Formation of Graphene Nanofin Networks on Graphene/SiC (0001) by Molecular Beam Epitaxy //Japanese Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 51. – №. 6S. – Pp. 06FD16.

31 *Mattevi C., Kim H., Chhowalla M.* A review of chemical vapour deposition of graphene on copper //Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – №. 10. – Pp. 3324-3334.

32 *Reina A., Thiele S., Jia X., Bhaviripudi S., Dresselhaus M. S. et al.* Growth of large-area single-and bi-layer graphene by controlled carbon precipitation on polycrystalline Ni surfaces //Nano Research. – 2009. – Vol. 2. – №. 6. – Pp. 509-516.

33 *Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J. et al.* Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils //Science. – 2009. – Vol. 324. – №. 5932. – Pp. 1312-1314.

34 *Wang Z., Ogata H., Morimoto S., Fujishige M., Takeuchi K. et al.* Structure changes of MPECVD-grown carbon nanosheets under high-temperature treatment //Carbon. – 2014. – Vol. 68. – Pp. 360-368.

35 *Dvorkin V. V., Dzbanovsky N. N., Krivchenko V. A., Suetin N. V., Rakhimov A. T. et al.* Nanocrystalline graphite films nucleation by the radio frequency bias pretreatment //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2011. - Vol. 11, №. 10. - Pp. 8912-8916.

36 *Kahng Y. H., Lee S., Choe M., Jo G., Park W. et al.* A study of graphene films synthesized on nickel substrates: existence and origin of small-base-area peaks //Nanotechnology. - 2011. - Vol. 22. - Pp. 045706.

37 *Xu M., Fujita D., Sagisaka K., Watanabe E., Hanagata, N.* Production of Extended Single-Layer Graphene //ACS Nano. - 2011. - Vol. 5. - № 2. - Pp 1522–1528.

38 *Lahiri J., Miller T., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M.* Graphene Growth on Ni(111) by Transformation of a Surface Carbide //Nano Letters. - 2011. - Vol. 11. - Pp. 518–522.

39 *Kurita S., Yoshimura A., Kawamoto H., Uchida T., Kojima K. et al.* Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition //Journal of Applied Physics. - 2005. - Vol. 97. - № 10. - Pp. 104320.

40 *Cancado L. G., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A. et al.* General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy //Applied Physics Letters. - 2006. - Vol. 88. - Pp. 163106.

41 *Ferrari A. C., Meyer J. C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M. et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers //Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 97. – №. 18. – Pp. 187401.

42 *Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P. C.* Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films //Nano Letters. - 2006. - Vol. 6. - №. 12. - Pp. 2667-2673.

43 *Wang Y.Y., Ni Z.X. Shen Z.X. Wang H.M., and Wu Y.H.* Interference enhancement of Raman signal of graphene //Applied Physics Letters. - 2008. - Vol. 92. - № 4. - Pp. 043121-043121.

44 *Lui C.H., Li Z.Q., Chen Z.Y., Klimov P.V., Brus L.E. et al.* Imaging stacking order in few-layer graphene //Nano Letters. - 2011. - Vol. 11. - Pp. 164–169.

45 *Fang X., Bando Y., Gautam U.K., Ye C., Golberg D.* Inorganic semiconductor nanostructures and their field-emission applications //Journal of Materials Chemistry. - 2008. - Vol. 18. - №5. - Pp. 509-522.

46 *Lacher F., Wild C., Behr D., Koidl P.* Electron field emission from thin fine-grained CVD diamond films //Diamond and related materials. – 1997. – Vol. 6. – №. 9. – Pp. 1111-1116.

47 *Wang S. G., Zhang Q., Yoon S. F., Ahn J., Zhou Q. et al.* Electron field emission enhancement effects of nano-diamond films //Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – №. 2. – Pp. 143-147.

48 *De Heer W.A., Chatelain A., Ugarte D.* A carbon nanotube field-emission electron source //Science. - 1995. - Vol. 270. - №. 5239. - Pp. 1179-1180.

49 *Bonard J.M., Salvetat J.P., Stockli T., de Heer W.A., Forró L. et al.* Field emission from single-wall carbon nanotube films //Applied Physics Letters. - 1998. - Vol. 73. - № 7. - Pp. 918-920.

50 *Bonard J.M., Maier F., Stöckli T., Châtelain A., de Heer W. A. et al.* Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes //Ultramicroscopy. - 1998. - Vol. 73. - № 1. - Pp. 7-15.

51 *Teraji T., Ito T.* Fabrication of wrinkled carbon nano-films with excellent field emission characteristics //Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – №. 11. – Pp. 2074-2077.

52 *Wang S., Wang J., Miraldo P., Zhu M., Outlaw R. et al.* High field emission reproducibility and stability of carbon nanosheets and nanosheet-based backgated triode emission devices. //Applied Physics Letters. - 2006 – Vol. 89. - № 18. - Pp. 183103-183103.

53 *Wu Y., Yang B. Zong B., Sun H., Shen Z. et. al.* Carbon nanowalls and related materials //Journal of Materials Chemistry. - 2004. - Vol. 14. - № 4. - Pp. 469-477.

54 *Hou K., Outlaw R. A., Wang S., Zhu M., Quinlan R. A. et al.* Uniform and enhanced field emission from chromium oxide coated carbon nanosheets. //Applied Physics Letters. - 2008. - Vol. 92. - № 13. - Pp. 133112.

55 *Machino T., Takeuchi W., Kano H., Hiramatsu M., Hori M.* Synthesis of platinum nanoparticles on two-dimensional carbon nanostructures with an ultrahigh aspect

ratio employing supercritical fluid chemical vapor deposition process //Applied Physics Express. 2009. - Vol. 2. - № 2. - Pp. 025001.

56 *Takeuchi W., Kondo H., Obayashi T., Hiramatsu M., Hori M.* Electron field emission enhancement of carbon nanowalls by plasma surface nitridation //Applied Physics Letters. - 2011. - Vol. 98. № 12 – Pp. 123107.

57 *Bonard J.M., Kind H., Stöckli T., Nilsson L.O.* Field emission from carbon nanotubes: the first five years. //Solid-State Electronics. 2001. - Vol. 45. - № 6. - Pp. 893-914.

58 *Saito Y.* Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications. - John Wiley & Sons, 2010.

59 *Stratakis E., Giorgi R., Barberoglou M., Dikonimos T., Salernitano E. et al.* Three-dimensional carbon nanowall field emission arrays. //Applied Physics Letters. 2010. - Vol. 96. - № 4. - Pp. 043110.

60 *Астрова Е.В., Федулова Г.В., Гущина Е.В* Формирование полосок двумерного фотонного кристалла путем одновременного фотоэлектрохимического травления щелей и макропор в кремнии //Физика и Техника Полупроводников. - 2010. - Том. 44. - №. 12.

61 *Астрова Е.В., Федулова Г.В., Смирнова И.А., Ременюк А.Д., Кулова Т.Л. и др.* Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов на основе пористого кремния //Письма в ЖТФ. - 2011. - Том 37. - № 15.

62 *Leisner M., Cojocaru A., Ossei-Wusu E., Carstensen J., Föll H.* New Applications of Electrochemically Produced Porous Semiconductors and Nanowire Arrays //Nanoscale Research Letters. - 2010. - Vol. 5. - № 9. - Pp. 1502–1506.

63 *Жарова Ю.А., Федулова Г.В., Гущина Е.В., Анкудинов А.В., Астрова Е.В. и др*. Технология получения одномерных фотонных кристаллов с помощью фотоэлектрохимического травления кремния //Физика и техника полупроводников. - 2010. - Том 44. - № 7.

64 *Lehmann V.* Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and

Applications. - Wiley-VCH, 2002.

65 *Smith R.L., Collins S.D.* Porous silicon formation mechanisms //Journal of Applied Physics. - 1992. - Vol. 71. - № 8.

66 *Sailor M.J.* Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. - John Wiley & Sons, - 2012.

67 *Kim K.P., Li S., Lyu H.K., Woo S.H., Lim S.K. et al.* Formation of Macropore and Three-Dimensional Nanorod Array in p-Type Silicon //Japanese Journal of Applied Physics. - 2010. - Vol. 49. -Pp. 056503

68 *Ferrari A.C., Robertson J.* Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon //Physical Review B. - 2000. - Vol. - 61. - Pp. 14095–14107.

69 *Fowler R.H., Nordheim L.* Electron emission in intense electric fields. //Proceedings of the Royal Society, Ser. A. - 1928. Vol. 119. - № 173.

70 *Krivchenko V.A., Pilevsky A.A., Rakhimov A.T., Seleznev B.V., Suetin N.V. et. al.* Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes //Journal of Applied Physics. - 2010. - Vol. 107. - № 1. - Pp. 014315.

71 *Miller R., Lau Y.Y., Booske J.H.* Electric field distribution on knife-edge field emitters //Applied Physics Letters. - 2007. - Vol. 91. - № 7. - Pp. 074105.

72 *Watcharotone S., Ruoff R.S., Read F.H.,* Possibilities for graphene for field emission: modeling studies using the BEM //Physics Procedia. - 2008. - Vol. 1. - № 1. - Pp. 71–75.

73 *Shimada, S., Teii, K., & Nakashima, M.* Low threshold field emission from nitrogen-incorporated carbon nanowalls //Diamond and Related Materials. - 2010. - Vol. 19. - № 7. - Pp. 956–959.

74 *Teii K., Nakashima M.* Synthesis and field emission properties of nanocrystalline diamond/carbon nanowall composite films //Applied Physics Letters. - 2010. - Vol. 96. - № 2. - Pp. 023112.

75 *Malesevic A., Kemps R., Vanhulsel A., Chowdhury M. P., Volodin A.* et al. Field emission from vertically aligned few-layer graphene //Journal of Applied Physics.

- 2008. - Vol. 104. - № 8. - Pp. 084301.

76 *Suh J.S., Jeong K.S., Lee J.S., Han I.* Study of the field-screening effect of highly ordered carbon nanotube arrays //Applied Physics Letters. - 2002. - Vol. 80. - № 13. - Pp. 2392.

77 *Kim D., Bouree J.E., Kim S.Y.* Calculation of the field enhancement for a nanotube array and its emission properties //Applied Physics Letters. - 2009. - Vol. 105. - № 8. - Pp. 084315.

78 *Busta H.H., Espinosa R.J., Rakhimov A.T., Suetin N.V., Timofeyev M.A.* Performance of nanocrystalline graphite field emitters //Solid-State Electron. - 2001. - Vol. 45. - № 6. - Pp. 1039–1047.

79 Jacobsson R.V Light Reflection from Films of Continuously Varying Refractive Index //Progress in Optics. – 1966. – Vol. 5. – Pp. 247-286.

80 *Itkis M.E., Borondics F., Yu A., Haddon R.C.* Bolometric Infrared Photoresponse of Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films //Science. - 2006. - Vol. 312. - № 5772. - Pp. 413-416.

81 *Xiao L., Zhang Y., Wang Y., Liu K., Wang Z. et al.* A polarized infrared thermal detector made from super-aligned multiwalled carbon nanotube films //Nanotechnology. - 2011. - Vol. 22. № 025502.

82 *Yan J., Kim M.H., Elle J.A., Sushkov A.B., Jenkins G.S. et al.* Dual-gated bilayer graphene hot-electron bolometer //Nature Nanotechnology. - 2012. - Vol. 7. № 7. - Pp. 472–478.

83 *Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J. et al.* Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene //Science. - 2008. - Vol. 320. - № 5881. - Pp. 1308.

84 *Skulason H.S., Gaskell P.E., Szkopek T.* Optical reflection and transmission properties of exfoliated graphite from a graphene monolayer to several hundred graphene layers //Nanotechnology. - 2010. - Vol. 21. № 29. - Pp. 295709.

85 *Huang Y.F., Chattopadhyay S., Jen Y.J., Peng C.Y., Liu T.A. et al.* Improved

broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures //Nature Nanotechnology. - 2007. - Vol. 2. - № 12. - Pp. 770-774.

86 *Zhu J., Yu Z., Burkhard G. F., Hsu C.M., Connor S.T. et al.* Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays //Nano Letters. – 2008. – Vol. 9. – №. 1. – Pp. 279-282.

87 *Астрова Е.В., Нечитайлов А.А.* Электрохимическое травление макропор в кремнии с щелевыми затравками //Физика и Техника Полупроводников. - 2008. - Том. 42, № 6.

88 *Zhang M.L., Peng K.Q., Fan X., Jie J.S., Zhang R.Q. et al.* Preparation of Large-Area Uniform Silicon Nanowires Arrays through Metal-Assisted Chemical Etching //The Journal of Physical Chemistry C. - 2008. - Vol. 112. - № 12. - Pp. 4444-4450.

89 *Yang Z.P., Ci L., Bur J.A., Lin S.Y., Ajayan P.M.* Experimental Observation of an Extremely Dark Material Made By a Low-Density Nanotube Array //Nano Letters. 2008. - Vol. 8, - №. 2. - Pp. 446-451.

90 *Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S. et al.* A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes //Proceedings of the National Academy of Sciences, - 2009. - Vol. 106. - № 15. - Pp. 6044-6047.

91 *Ye H., Wang X.J., Lin W., Wong C.P., Zhang Z.M.* Infrared absorption coefficients of vertically aligned carbon nanotube films //Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101. – №. 14. – Pp. 141909.

92 *Murakami Y., Einarsson E., Edamura T., Maruyama, S.* Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes //Physical Review Letters. – 2005. – Vol. 94. – №. 8. – Pp. 087402.

93 *Mayorov A.S., Gorbachev R.V., Morozov S.V., Britnell L., Jalil R. et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature //Nano Letters. – 2011. – Vol. 11. – №. 6. – Pp. 2396-2399.

94 *Lee C., Wei X., Kysar J. W., Hone J.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene //Science. – 2008. – Vol. 321. – №. 5887. – Pp. 385-388.

95 *Loh K.P., Bao Q., Ang P.K., Yang J.* The chemistry of graphene //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20. – №. 12. – Pp. 2277-2289..

96 *Hazra K.S. Sion N., Yadav A., McLauhglin J.,Misra D.S.* Vertically aligned graphene based non-cryogenic bolometer //arXiv preprint arXiv:1301.1302. – 2013.

97 *Takeuchi W., Takeda K., Hiramatsu M., Tokuda Y., Kano H. et al.* Monolithic self- sustaining nanographene sheet grown using plasma- enhanced chemical vapor deposition //Physica Status Solidi (a). – 2010. – Vol. 207. – №. 1. – Pp. 139-143.

98 *Achour A., Belkerk B.E., Aissa K.A., Vizireanu S., Gautron E. et al.* Thermal properties of carbon nanowall layers measured by a pulsed photothermal technique //Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – №. 6. – Pp. 061903.

99 *Xi J.Q., Schubert M.F., Kim J.K., Schubert E.F., Chen M. et al.* Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection //Nature Photonics. – 2007. – Vol. 1. – №. 3. – Pp. 176-179.

100 *Poitras D., Dobrowolski J.A.* Toward perfect antireflection coatings //Applied Optics. – 2004. – Vol. 43. – №. 6. – Pp. 1286-1295.

101 *Ferrari A.C., Robertson J.* Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond–like carbon, and nanodiamond //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2004. – Vol. 362. – №. 1824. – Pp. 2477-2512.

102 *Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R. et al.* Probing the nature of defects in graphene by raman spectroscopy //Nano Letters. – 2012. – Vol. 12. – №. 8. – Pp. 3925-3930.

103 *Lenski D. R., Fuhrer M. S.* Raman and optical characterization of multilayer

turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition //Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 110. – №. 1. – Pp. 013720-013720-4.

104 *Faugeras C., Nerrière A., Potemski M., Mahmood A., Dujardin E. et al.* Few-layer graphene on SiC, pyrolitic graphite, and graphene: A Raman scattering study //Applied Physics Letters. – 2008. – Vol. 92. – №. 1. – Pp. 011914-011914-3.

105 *Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. et al.* Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence //Physical Review B. – 1996. – Vol. 54. – №. 24. – Pp. 17954.

106 *Hsu H., Reichl L.E.* Selection rule for the optical absorption of graphene nanoribbons //Physical Review B. – 2007. – Vol. 76. – №. 4. – Pp. 045418.

107 *Gundra K., Shukla A.* Theory of the electro-optical properties of graphene nanoribbons //Physical Review B. – 2011. – Vol. 83. – №. 7. – Pp. 075413.

108 *Sasaki K.I., Kato K., Tokura Y., Oguri K., Sogawa T.* Theory of optical transitions in graphene nanoribbons //Physical Review B. – 2011. – Vol. 84. – №. 8. – Pp. 085458.

109 *Balog R., Jorgensen B., Nilsson L., Andersen M., Rienks E. et al.* Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption //Nature Materials. – 2010. – Vol. 9. – №. 4. – Pp. 315-319.

110 *Banhart F., Kotakoski J., Krasheninnikov A. V.* Structural defects in graphene //ACS Nano. – 2010. – Vol. 5. – №. 1. – Pp. 26-41.

111 *Palik E. D. (ed.).* Handbook of Optical Constants of Solids: Index. – Academic Press, Vol. - 2, 1991.

112 *Chattopadhyay S., Huang Y.F., Jen Y.-J., Ganguly A., Chen K.H.*, Chen *L.C.* Anti-reflecting and photonic nanostructures //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2010. – Vol. 69. – №. 1. – Pp. 1-35.

113 *Kim J., Park J., Hong J.H., Choi S.J., Kang G.H. et al.* Double antireflection coating layer with silicon nitride and silicon oxide for crystalline silicon solar cell //Journal of Electroceramics. – 2013. – Vol. 30. – №. 1-2. – Pp. 41-45.

114 Yang, T., Wang, X., Liu, W., Shi, Y., & Yang, F. Double-layer anti-reflection coating containing a nanoporous anodic aluminum oxide layer for GaAs solar cells //Optics Express. – 2013. – Vol. 21. – №. 15. – Pp. 18207-18215.

115 *Wang B., Lai J., Li H., Hu H., Chen S.* Nanostructured vanadium oxide thin film with high TCR at room temperature for microbolometer //Infrared Physics and Technology. – 2013. – Vol. 57. – Pp. 8-13.

116 *Wang B., Lai J., Zhao E., Hu H., Liu Q., Chen S.* Vanadium oxide microbolometer with gold black absorbing layer //Optical Engineering. – 2012. – Vol. 51. – №. 7. – Pp. 074003-1-074003-6.MLA