

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук**

На правах рукописи

Гребенюков Вячеслав Владимирович

**ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК В ПРИСУТСТВИИ АЗОТА И БОРА И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ СВОЙСТВ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. Образцова Е.Д.

МОСКВА — 2013

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Нанотрубки как одна из аллотропных форм существования углерода.....	10
1.2. Методы синтеза нанотрубок.....	22
1.3. Механизм роста нанотрубок при электродуговом синтезе...26	
1.4. Методы исследования нанотрубок.....	28
1.5. Оптическое поглощение в суспензиях индивидуальных одностенных углеродных нанотрубок.....	32
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК.....	36
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ НАНОТРУБОК ИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ C+VN В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....	41
3.1. Предпосылки эксперимента.....	41
3.2. Оптимизация синтеза нанотрубок из смеси VN:C.....	42
3.3. Просвечивающая микроскопия синтезированных материалов. 44	
3.4. Оптическая диагностика материалов, синтезированных из VN:C смеси.....	47
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	

ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА И ИХ	
ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА.....	53
4.1. Перспективы электродугового синтеза нанотрубок в атмосфере азота.....	53
4.2. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в азотной атмосфере.	54
4.3. Оптические исследования углеродного материала, синтезированного в азотной атмосфере.....	55
ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК,	
СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ ИЗ	
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ C + VN + VC.....	60
5.1. Обоснование эксперимента.....	60
5.2. Реализация синтеза.....	62
5.3. Исследование синтезированных материалов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.....	62
5.4. Полимерные плёнки с использованием нанотрубок, полученных из модифицированной каталитической смеси.....	70
5.5. Генерация ультракоротких импульсов в оптоволоконных лазерах.	78
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	81
БЛАГОДАРНОСТИ.....	82
Библиография.....	83

ВВЕДЕНИЕ

Материалы из структур, обладающих пониженной размерностью, привлекают внимание современных исследователей [1; 2]. Характерным примером квазиодномерной структуры является углеродная нанотрубка [3]. Основным достоинством углеродных нанотрубок является высокая вариативность их электронных характеристик — в частности, ширины запрещённой зоны — при практически неизменных физических параметрах. Однако эта вариативность является стохастической, и получение нанотрубок с наперёд заданными электронными характеристиками затруднено. Этот факт представляет фундаментальную проблему на пути массового применения углеродных нанотрубок в промышленности.

Стандартным методом управления шириной запрещённой зоны материала является его легирование донорными или акцепторными примесями. В случае углеродных нанотрубок возможна реализация двух подходов — легирование на этапе синтеза [4-8] и обработка изначально чистого материала [9; 10]. Вне зависимости от выбранного способа, внедрение примесных атомов в атомную структуру углеродной нанотрубки приводит к нарушению её структурной устойчивости.

Более выгодным с точки зрения стабильности атомной структуры является синтез гетерофазных BNC нанотрубок, состоящих одновременно из атомов углерода, азота и бора. Соотношение числа атомов азота и бора в такой структуре близко к 1 ($B_xN_xC_y$), что и обеспечивает стабильность, а ширина запрещённой зоны в ней определяется соотношением BN:C.

Свойства такого гибридного материала были предсказаны с помощью математического моделирования структуры нанотрубки [11; 12], однако практических исследований его свойств фактически не проводилось ввиду отсутствия достаточных для исследований количеств материала.

Для исследования оптических свойств одностенных гетерофазных BNC нанотрубок было решено провести эксперименты по их синтезу электродуговым методом. Данный метод давно и успешно применяется во многих лабораториях для массового синтеза одностенных и многостенных углеродных нанотрубок. Для анализа полученных образцов было решено остановиться на спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния и на спектроскопии оптического поглощения. Для дополнительной информации о структурных характеристиках получаемого материала использовался метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Спектроскопия резонансного КР была выбрана как метод, позволяющий отделить сигнал нанотрубочной фракции от сигнала окружающей их углерод-содержащих примесей. Эти примеси неизбежно получают в процессе синтеза и остаются после многоэтапной очистки синтезируемого материала. Спектроскопия оптического поглощения в широком спектральном диапазоне позволяет напрямую получать информацию об электронной структуре исследуемых образцов.

Целью работы являлся синтез одностенных углеродных нанотрубок с варьируемой шириной запрещённой зоны для использования в качестве насыщающихся поглотителей в лазерах.

В работе решались следующие задачи:

1. Разработка методики синтеза одностенных углеродных нанотрубок электродуговым методом с использованием каталитических смесей, содержащих различные количества примеси нитрида бора.
2. Разработка методики синтеза одностенных углеродных нанотрубок электродуговым методом с использованием азота в качестве буферного газа.
3. Разработка методики диагностики структурных изменений в легированных нанотрубках методами спектроскопии резонансного комбинационного рассеяния света и оптического поглощения света.

4. Создание полимерных плёнок, содержащих полученные модифицированные нанотрубки, на основе карбоксиметилцеллюлозы и проведение их оптической диагностики.

Научная новизна

1. Электродуговым методом из каталитической смеси, содержащей до 50% нитрида бора относительно графита по массе, синтезированы одностенные нанотрубки. При помощи спектроскопии резонансного КР и спектроскопии поглощения охарактеризованы параметры нанотрубок и установлено, что изменение концентрации нитрида бора в каталитической смеси приводит к изменению ширины запрещенной зоны в полученном материале.

2. Впервые электродуговым методом в азотной атмосфере синтезированы одностенные углеродные нанотрубки. Полученные нанотрубки исследованы методами электронной микроскопии и спектроскопии КР. Показано, что свойства углеродных нанотрубок, получаемых таким путём, соответствуют свойствам нанотрубок, синтезируемых электродуговым методом с использованием инертных газов в качестве буферных. На основании полученных данных установлены оптимальные и предельные технологические параметры синтеза.

3. Впервые получены и проанализированы спектры КР нанотрубок, синтезированных электродуговым методом в азотной и гелиевой атмосферах из каталитической смеси с добавлением нитрида бора и карбида бора при варьируемых параметрах синтеза. Методами спектроскопии КР и оптического поглощения света проведено сравнение оптических и электронных свойств легированных и чистых углеродных нанотрубок, синтезированных в аналогичных условиях.

4. Впервые получен полимерный композит, содержащий гибридные нанотрубки, проведена его оптическая диагностика методами спектроскопии

комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения. Проведено сравнение оптических характеристик необработанного наноматериала с оптическими характеристиками полученного нанотрубосодержащего композита, проанализировано влияние полимерной матрицы на оптические свойства гибридных нанотрубок.

5. Показано, что изменение электронных свойств синтезируемых электродуговым методом нанотрубок достижимо как путём увеличения мощности электрической дуги при неизменной концентрации легирующих материалов в каталитической смеси, так и путём увеличения концентрации легирующих материалов в каталитической смеси.

Практическая ценность.

- полученные легированные нанотрубки могут быть использованы в качестве тонко настраиваемых по максимуму поглощения насыщающихся поглотителей;

- обнаруженные условия синтеза одностенных углеродных нанотрубок электродуговым методом в атмосфере азота расширяют возможности внедрения такого метода синтеза в существующие технологические цепочки;

- благодаря малой концентрации количества легирующих примесей в каталитической смеси, необходимой для изменения ширины запрещённой зоны одностенных углеродных нанотрубок, эффективность синтеза легированных нанотрубок близка к максимальной для электродугового метода.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработанный электродуговой метод синтеза гетерофазных C:BN одностенных нанотрубок, использующий введение различных количеств гексагонального нитрида бора в исходную каталитическую смесь с контролем характеристик синтезированных нанотрубок по спектрам КР и оптического

поглощения.

2. Разработанный электродуговой метод синтеза одностенных углеродных нанотрубок в атмосфере азота с установлением рабочего окна по величине тока дуги и давлению буферного газа на основании анализа структуры синтезированного материала методом комбинационного рассеяния света.

3. Возможность управления свойствами синтезированных нанотрубок при использовании различных композиций исходного сырья и параметров процесса электродугового синтеза, подтвержденную наблюдением изменения формы полосы дыхательных мод в спектре КР и спектров поглощения синтезированных материалов.

4. Созданный полимерный композит на основе гибридных нанотрубок, синтезированных электродуговым методом.

Апробация работы:

Основные результаты докладывались на следующих международных конференциях:

1. Nano-E/GDR-E06 Meeting on Science and Applications of Nanotubes, Obernai (France), October 16-19, 2006.

2. 8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" (IWFAC'2007) St Petersburg (Russia), July 2-6, 2007.

3. International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Polvijarvi (Finland), August 3-9, 2008.

4. 5th Bilateral Russian-French Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies, Moscow (Russia), December 1-2, 2008.

5. International Workshop "Nanocarbon photonics and optoelectronics", Koli (Finland), August 1-6, 2010.

6. Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» («Волны-2011»), Звенигород (Россия), 23-28 мая, 2011.

7. Научная конференция «Ломоносовские чтения», МГУ, Москва (Россия), апрель, 2012.

8. Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» («Волны-2013»), Звенигород, Россия, 20-25 мая, 2013.

9. Всероссийская конференция "Комбинационное рассеяние - 85 лет исследований", г. Красноярск, Россия, 26-29 августа, 2013.

Публикации

Основные результаты опубликованы в 19 работах. Из них 6 статей в иностранных реферируемых журналах, 13 тезисов международных конференций.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Нанотрубки как одна из аллотропных форм существования углерода.

На протяжении всей истории развития науки поиск новых материалов и исследование их свойств были приоритетными направлениями. Зачастую только новый материал позволял решить задачи, которые до его открытия считались нерешаемыми. Вместе с тем, целенаправленное получение материалов с заданными свойствами является сложной задачей, требующей от исследователей широкого круга знаний и умений. Часто новые материалы обнаруживаются совершенно случайно, и тогда на первое место выходит исследование их свойств с целью определения возможностей для их применения.

Примером такого материала являются углеродные нанотрубки. Будучи синтезированными ещё в начале 50х годов прошлого века в СССР [13], и впервые детально описанными в 1991 году Ииджимой [3], они являются на сегодняшний день одним из самых популярных объектов для исследований. Эта популярность обуславливается широчайшим набором свойств, интересных для применения в решениях актуальных задач.

С геометрической точки зрения нанотрубка — это, прежде всего, квазиодномерный объект со сверхвысоким соотношением длины к диаметру (порядка 10^4 - 10^5 и выше). Диаметр нанотрубок варьируется от единиц [14] до сотен ангстрем, что открывает уникальные возможности по их применению в электронной микроскопии в качестве зондирующих иголок [15]. С учётом их механических свойств, таких как непревзойдённый удельный модуль упругости и прочность на разрыв [16; 17], нанотрубки можно применять как в качестве структурных элементов различных полимеров, формирующих своеобразный скелет для повышения их прочности и огнеупорности [18-20], так и в качестве

самостоятельных конструкционных решений, например, сверхпрочных нитей [21].

Электронная структура углеродной нанотрубки во многом обуславливается её размерами. При диаметре не более нескольких десятков ангстрем нанотрубка фактически представляет из себя одномерный объект (рис. 1). В первую очередь это применимо к одностенным (их иногда называют однослойными) нанотрубкам, но и нанотрубки с малым числом слоёв могут проявлять свойства, связанные с сильным ограничением подвижности электрона. Для некоторых элементов и соединений — например, для углерода — размерные эффекты приводят к принципиальным изменениям в электронной структуре материала. Так, по сравнению с графитом, являющимся полупроводником с нулевой запрещённой зоной, ширина запрещённой зоны одностенных углеродных нанотрубок может отличаться от нуля и, более того, изменяться в некоторых пределах. Как следствие, электронные свойства углеродных нанотрубок представляют большой интерес для различных применений, потому что становится возможной реализация различных

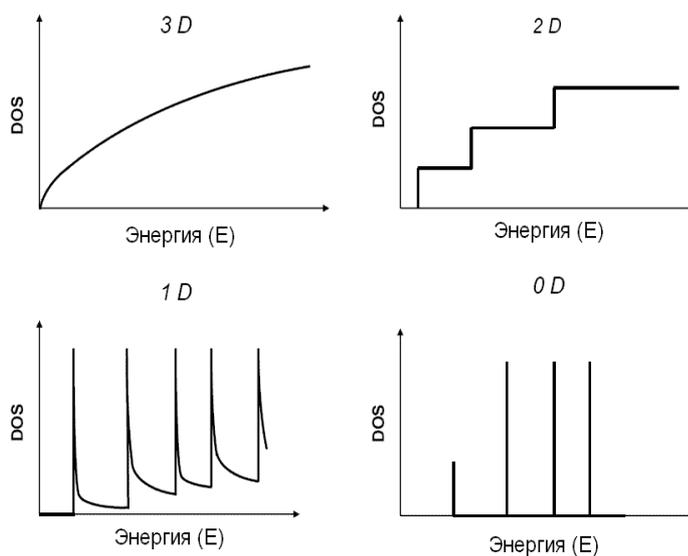


Рисунок 1. Схематичный график зависимости плотности электронных состояний от энергии для обычной системы, двумерной (квантовый колодец, графен), одномерной (нанотрубка), нуль-мерной (квантовая точка)

электронных схем с использованием единственного элемента таблицы Менделеева в качестве универсального «кирпичика».

Структурно нанотрубка представляет собой бесшовный цилиндр, свёрнутый из графена (уединённого листа графита) или другого материала, способного образовывать графитоподобную кристаллическую решётку — например, нитрида бора [22-33]. Цилиндры могут соосно находиться внутри друг друга, образуя многостенную, или многослойную, нанотрубку.

В графите отдельные слои связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Уединённый лист графита поэтому находится в энергетически невыгодном состоянии. Свёрнутый в трубку, он также обладает избыточной поверхностной энергией, которая может быть скомпенсирована реализацией одного из нескольких механизмов. При реализации первого механизма компенсация достигается естественным образом за счёт формирования многостенной структуры — изначально в экспериментах наблюдались именно многостенные нанотрубки. Увеличение числа стенок такой структуры ведёт к тому, что по своим свойствам она начинает всё больше и больше приближаться к графиту. При реализации второго механизма происходит естественное объединение одностенных нанотрубок в пучки или «верёвки», поэтому в эксперименте редко наблюдаются уединённые одностенные нанотрубки. Наконец, поверхностная энергия может быть скомпенсирована (обычно искусственно) путём взаимодействия с молекулами различных поверхностно-активных веществ — на реализации этого механизма основана идея разделения пучков одностенных нанотрубок на отдельные нанотрубки. Силы Ван-дер-Ваальса также ответственны за ограничение максимального диаметра одностенных нанотрубок, приводя к их «схлопыванию» при превышении некоторого диаметра.

Из одного и того же листа графита нанотрубку можно получить множеством способов в зависимости от направления сворачивания. Количество

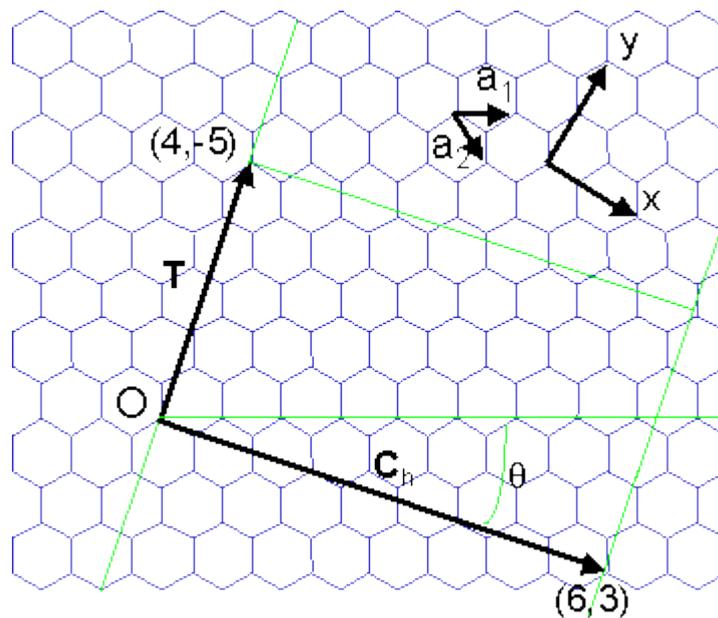


Рисунок 2. Схема образования нанотрубки из листа графита.

вариантов определяется, с одной стороны, симметрией гексагональной решётки листа графита, которая ограничивает диапазон геометрически различных структур углом сворачивания в 30° , и, с другой стороны, максимальным диаметром, при котором нанотрубка ещё способна сохранять свою цилиндрическую форму не схлопываясь.

Рассмотрим лист графита (рис. 2). Введём базисные векторы \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 , а также хиральный вектор $\mathbf{C}_h = \mathbf{a}_1 m + \mathbf{a}_2 n$. Сворачивание происходит вдоль хирального вектора, n фактически означает число шестигранников в окружности нанотрубки, m — смещение в шестигранниках по продольной оси начала хирального вектора относительно его конца. Угол между базисными векторами составляет 60° , при этом конфигурации с $\theta_1 = -\theta_2$ эквивалентны друг другу. Таким образом, геометрические параметры трубок полностью задаются двумя числами — m и n . Диаметр нанотрубки может быть определён по формуле

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{(n^2 + nm + m^2)}$$

исходя из общих геометрических принципов. Отдельно выделяются трубки с конфигурациями $m = 0$ — так называемые нанотрубки типа «zigzag» («зигзаг»),

и с $m = n$ — так называемые «armchair»-нанотрубки (нанотрубки типа «кресло»). Нанотрубки всех прочих конфигураций называются «хиральными».

В зависимости от электронных свойств материала, из которого была получена нанотрубка, её геометрические параметры оказывают различное по степени влияние на результирующие электронные свойства. Так, нитрид бора является полупроводником с большой величиной запрещённой зоны, и нанотрубки, получаемые из него, также обладают запрещённой зоной порядка 5,5 эВ независимо от хиральности и диаметра [33]. В первой зоне Бриллюэна графена есть область пересечения валентной зоны и зоны проводимости. В зависимости от хирального вектора нанотрубки, задающего пространственное ограничение на подвижность электронов, эта область может оказаться и в первой зоне Бриллюэна углеродной нанотрубки. В результате ширина запрещённой зоны углеродных нанотрубок может меняться от 0 до 1,4 эВ. При $|n - m| = 3k$, где k — целое число, углеродная нанотрубка является металлической, или, что точнее, полупроводником с нулевой запрещённой зоной. При прочих соотношениях n и m ширина запрещённой зоны углеродной нанотрубки отлична от нуля.

Основную сложность при работе с одностенными нанотрубками представляет тот факт, что в любом случайно взятом образце материала, вплоть до отдельного пучка нанотрубок, геометрические параметры нанотрубок — и, как следствие, их электронные свойства — оказываются распределены по диаметру случайным образом. Из указанных выше соотношений следует, что при равномерном распределении по хиральности треть синтезированных нанотрубок являются металлическими. Стохастический характер распределения параметров делает практически невозможным синтез чисто углеродных нанотрубок с заранее определёнными свойствами. Одностенные нанотрубки, синтезированные различными методами, обладают отличающимися распределениями по диаметру. При тонкой оптимизации параметров синтеза

можно добиваться смещённых распределений металлических и полупроводниковых нанотрубок, получая до 95% содержания полупроводниковых нанотрубок в образце [34]. В отдельных случаях этого достаточно для создания полевых транзисторов [34; 35].

В некоторых случаях возможно применение в оптике одностенных углеродных нанотрубок без их разделения по электронным свойствам — например, при создании насыщающихся поглотителей для лазеров [36; 37]. Такие насыщающиеся поглотители обладают малым временем релаксации, слабо подвержены деградации и просты в создании. При этом они обладают универсальностью, то есть один и тот же насыщающийся поглотитель может быть использован в лазерах с различными длинами волн, что выгодно выделяет их на фоне применяющихся в настоящее время полупроводниковых насыщающихся поглощающих зеркал. Также сортировка нанотрубок может не требоваться в случаях когда важны их механические или структурные свойства — при армировании различных волокон [18-20], в поляризаторах [38], в автоэмиссионных электродах [39], в качестве зондов электронных микроскопов [15] и т. д.

Для тех областей применения, где не требуется обязательное применение нанотрубок с заданными свойствами, их разделение может повысить эффективность работы. Для многих потенциальных применений углеродных нанотрубок необходимо выделять из синтезированного материала компоненты с определёнными электронными характеристиками. Однако на практике не существует простого решения этой задачи, так как углеродные нанотрубки с различными электронными характеристиками в макроскопическом масштабе крайне слабо отличаются друг от друга по остальным параметрам. Все нанотрубки термически и химически очень устойчивы, хотя и существует зависимость температуры горения углеродных нанотрубок от их диаметра [40; 41]. В настоящее время наиболее успешно

задача разделения нанотрубочных конгломератов на составляющие с разными электронными свойствами решается с помощью метода градиента плотности [42; 43]. В основе метода лежит тот факт, что углеродные нанотрубки различных хиральностей имеют незначительно отличающиеся плотности. С помощью ультрацентрифугирования в среде, обладающей естественным градиентом плотности, становится возможным выделять в нанотрубосодержащей суспензии фракции нанотрубок с заданной плотностью и, как следствие, с требуемыми электронными свойствами. Самым существенным недостатком метода является его высокая трудоёмкость. Для устойчивого разделения нанотрубок на фракции необходимо тщательное разделение пучков на отдельные нанотрубки, что само по себе является сложной задачей. К прочим недостаткам метода следует отнести техническую сложность масштабирования процесса, и, как следствие, практическую неосуществимость массового промышленного производства. Тем не менее, для исследовательских лабораторий этот метод представляет большую ценность, так как позволяет получать чистые одностенные углеродные нанотрубки в достаточных для экспериментальных задач количествах.

Перспективным и масштабируемым способом выделения нанотрубок с требуемыми характеристиками является электрофорезная фильтрация через гель [44]. При определённом подборе поверхностно-активного вещества возможно разделение нанотрубок на фракции с помощью электрофореза без использования геля [45].

Несмотря на привлекательность идеи создания электронных схем с помощью только углерода, трудности с её практической реализацией приводят исследователей к поиску альтернативных способов получения нанотрубок с требуемыми параметрами. Для управления свойствами изначально гомогенных полупроводников обычно применяется легирование их донорными или акцепторными атомами. Чем больше концентрация этих атомов, тем больше

носителей заряда, тем сильнее свойства легированного материала отличаются от свойств изначального. Этот же принцип лежит в основе идеи легирования нанотрубок.

С теоретической точки зрения, легирование нанотрубок представляет из себя более многосторонний процесс, чем легирование материалов обычной размерности. Для обычных полупроводников легирование — это распределение донорных или акцепторных примесей по материалу, объём которого может рассматриваться как бесконечно большой с точки зрения отсутствия квантовых эффектов, связанных с пространственным ограничением подвижности электронов. При легировании нанотрубосодержащего материала выделяют три основных механизма взаимодействия примесных атомов с основой. В первом случае атомы примесей встраиваются между трубок в пучке. Во втором случае примеси находятся внутри нанотрубки — это могут быть уже не отдельные атомы, но целые кристаллы, из которых отдельно можно выделить фуллерены. В третьем случае легирующие атомы замещают атомы углерода в кристаллической структуре нанотрубки. Первый механизм реализуется проще всего, его воздействие на электронные свойства материала минимально, и практически всегда он является нежелательным побочным эффектом. Вторым механизмом представляет из себя отдельную тему для исследований, и интересен прежде всего с точки зрения использования нанотрубок в качестве контейнеров для различных материалов. При синтезе гибридных BNC-нанотрубок реализуется третий механизм легирования.

Для случая встраивания легирующих атомов в стенки одностенной нанотрубки было предложено несколько численных теоретических моделей, описывающих поведение такой наноразмерной структуры [11; 12; 46]. Независимо от того, какие атомы были рассмотрены в качестве легирующих (обычно это азот и бор, как по-отдельности, так и совместно), все эти модели упираются в ограничение по количеству атомов, рассматриваемых в

элементарной ячейке. Небольшой размер этой ячейки приводит к строгой периодичности внедрения легирующих примесей, в то время как на практике эти примеси будут распределены стохастически. Такое отличие в кристаллической структуре не может не привести к отличиям в электронных структурах смоделированной легированной нанотрубки и реальной. Использование же большого количества атомов в элементарной ячейке для моделирования крайне затруднено ввиду экспоненциального роста объёма вычислений с увеличением числа узлов. Наибольшие же вопросы вызывает проблема зависимости свойств легированных нанотрубок от их хиральности или ахиральности — в большинстве математических моделей рассматривается небольшой набор параметров нанотрубок (n, m) , в то время как в реально синтезируемых материалах число видов нанотрубок может достигать нескольких десятков, и каждый реагирует на легирование уникальным образом. Таким образом, даже поверхностный анализ предложенных теоретических моделей ставит вопросы о степени применимости их к реальным ситуациям. Однако для примерной оценки их применение возможно.

В качестве легирующих атомов чаще всего предлагается использование азота и бора. Это соседи углерода по таблице Менделеева, один из которых является донором электронов, а другой — акцептором. Существует большое количество работ, посвящённых легированию многостенных углеродных нанотрубок этими атомами [47-50], и к настоящему времени выработана технология легирования, позволяющая добиваться стабильных результатов. В случае же одностенных нанотрубок таких работ опубликовано крайне мало [9; 51; 52].

Сложность легирования одностенных нанотрубок может определяться следующими причинами. С точки зрения стабильности многостенные нанотрубки представляют из себя гораздо более устойчивую структуру, чем одностенные, и включения инородных элементов до определённой

концентрации не способны вывести систему из равновесного состояния. Вносимые этими элементами напряжения компенсируются окружающими плотно прилегающими слоями графена, легирующие атомы могут не встраиваться в гексагональную решётку отдельных слоёв, располагаясь между ними, в то время как в одностенных нанотрубках компенсировать такие напряжения может быть затруднительно.

Основным методом легирования нанотрубок является химическая обработка [9; 51; 52]. Готовые нанотрубки подвергают воздействию кислот, и происходит реакция замещения. Так как нанотрубка является химически устойчивой, то воздействию в первую очередь подвергаются области с дефектами и концы трубок, что не гарантирует полноценного замещающего легирования. В случае же интенсивной обработки увеличивается общее количество дефектов в нанотрубке, нарушается целостность её структуры и уменьшается стойкость к воздействию кислорода. Безотносительно способа легирования, общая химическая активность нанотрубок повышается. Это накладывает ограничения на области их потенциального применения.

Альтернативой химической обработке нанотрубок может стать синтез одностенных гетерофазных бор-азот-углеродных (BNC) нанотрубок (рис. 3) [53; 54; 55]. Они являются гибридом между углеродными и нитрид-борными нанотрубками, и принципиально отличаются от углеродных нанотрубок, легированных одновременно азотом и бором, наличием ковалентных связей (в sp^2 -гибридизации) между атомами азота и бора, вплоть до формирования отдельных участков в стенке углеродной нанотрубки, состоящих из нитрида бора в гексагональной фазе. Межатомное расстояние кристаллической решётки нитрида бора в гексагональной фазе составляет 1,42 Å, что близко к 1,46 Å графита. Как следствие, наличие небольших «заплаток» из нитрида бора в углеродной нанотрубке не нарушает существенным образом равновесного состояния и может быть энергетически выгодно. Моделирование электронной

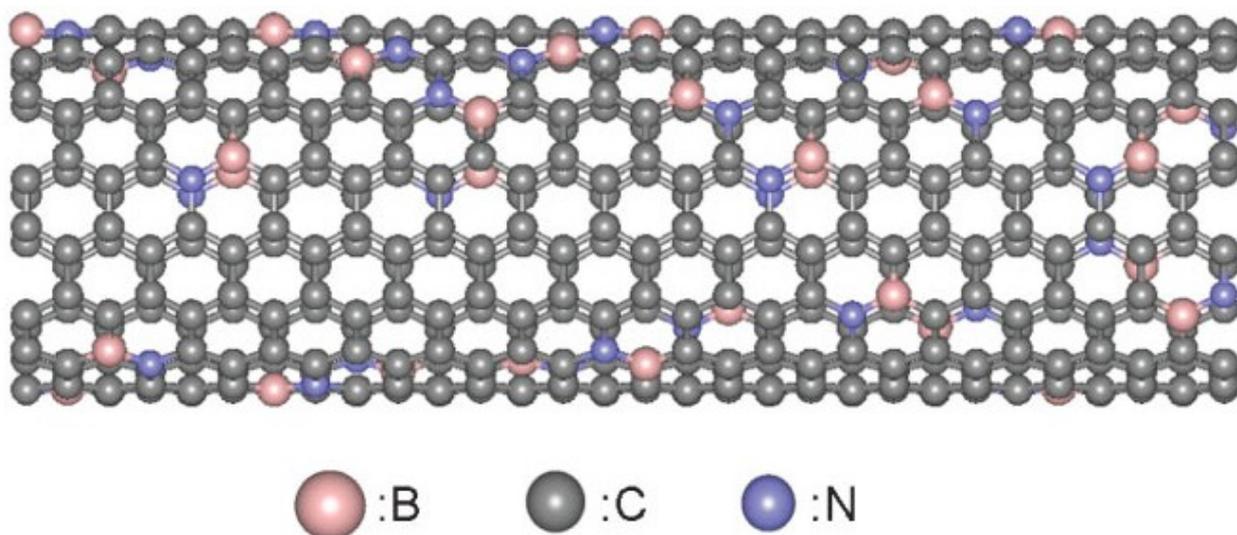


Рисунок 3. Гибридная бор-азот-углеродная (BNC) нанотрубка.

структуры таких гибридов основывается именно на этом предположении. В работе [11] фактически были смоделированы такие нанотрубки — несмотря на стохастичность распределения атомов В и N по стенке, их концентрации были равны, и формирование связей В-В и N-N было запрещено — и было получено, что ширина запрещённой зоны может быть примерно описана формулой

$$F = A + f(N) ,$$

где A это ширина запрещённой зоны немодифицированной нанотрубки, $f(N)$ — некоторая монотонно возрастающая от A до 5,5 эВ функция, характер которой зависит от геометрии нанотрубки.

В качестве дополнительного ограничения следует указать на равномерность распределения «заплаток» по всей поверхности нанотрубки. Если области графита и нитрида бора чередуются кольцами, то это соответствует формированию последовательностей P-N переходов в составе одной нанотрубки, что не является предметом рассмотрения данной работы.

Помимо управления электронными свойствами нанотрубок на этапе синтеза, создание гибридных BNC нанотрубок решает ещё и задачу расширения диапазона изменения запрещённой зоны. Так, моделирование «из первых принципов» показывает, что электронные свойства гибридных нанотрубок

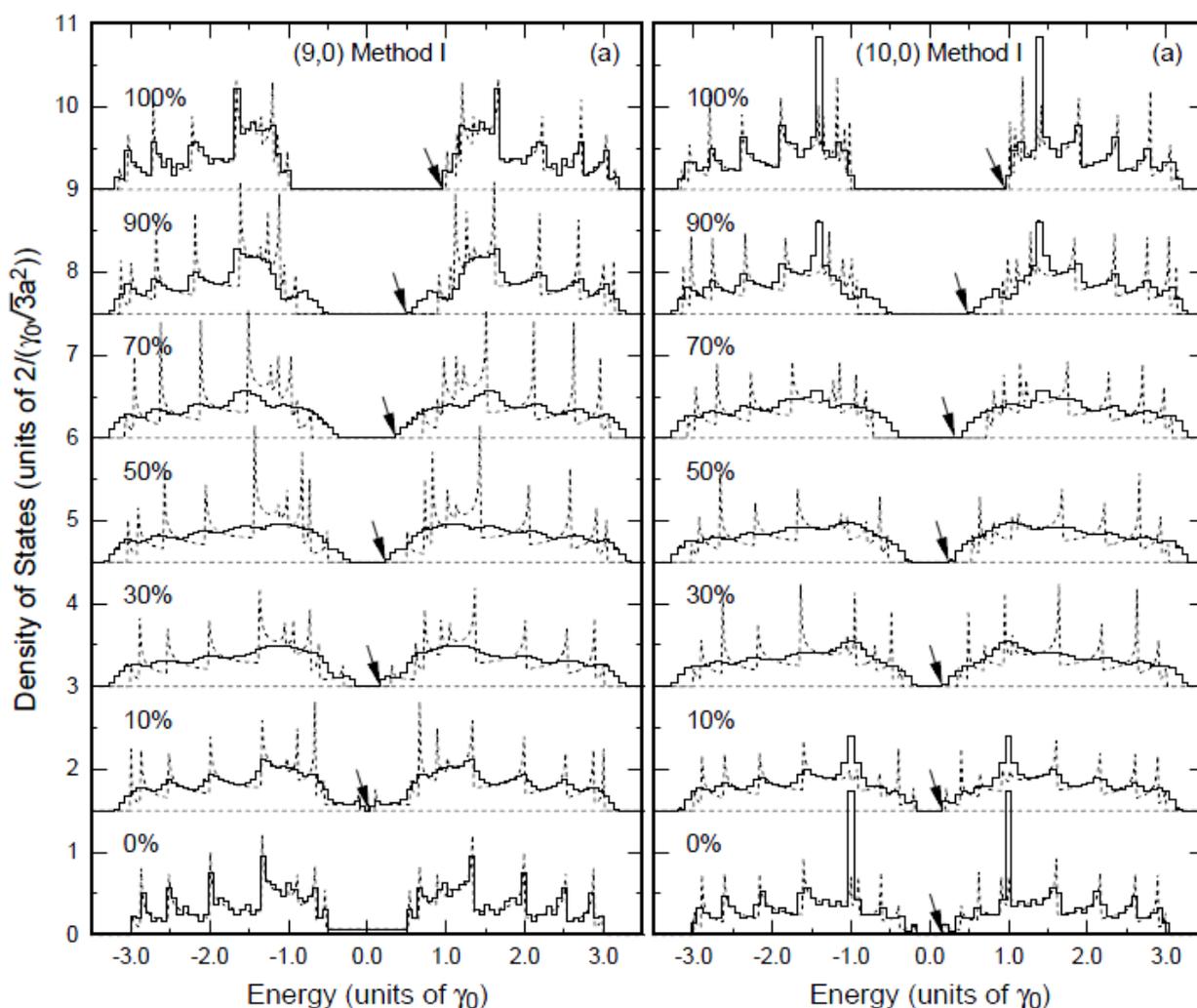


Рисунок 4. Семейство графиков плотности электронных состояний углеродной нанотрубки, легированной одновременно атомами азота и бора, в зависимости от концентрации легирующих примесей. Случаи металлической (слева) и полупроводниковой (справа) нанотрубок [11]

определяются соотношением BN:C в них [11; 12], позволяя менять ширину запрещённой зоны до 5,5 эВ (рис. 4). Однако этим исследованиям присуще уже упомянутое ограничение по набору рассматриваемых хиральностей, и, таким образом, можно утверждать лишь что соотношение BN:C задаёт свойства для каждой конкретной хиральности нанотрубки, но не для всего нанотрубосодержащего композита. Ввиду невозможности проведения на данном уровне развития компьютерной техники математического моделирования «из первых принципов» для композита как целого, синтез и

исследование свойств гибридных нанотрубок является логичным следующим шагом.

Практические исследования проводились для гибридных нанотрубок, полученных с помощью легирования чистых углеродных нанотрубок [9; 51; 52]. В более поздних работах были предприняты попытки непосредственного синтеза таких гибридных нанотрубок [4-8]. Основная трудность, с которой сталкиваются экспериментаторы, это отсутствие достоверной методики, способной определить уровень содержания легирующих элементов в нанотрубке, что является следствием малого выхода легированного материала. Зачастую уровень легирования определяется как находящийся на грани разрешающей способности используемых анализаторов и не превышает 1% [7].

При работе с нанотрубосодержащим материалом необходимо учитывать, что помимо самих нанотрубок в нём содержатся ещё и различные примеси, состав которых зависит от способа, которым этот материал был синтезирован. Эти примеси обладают собственными линиями поглощения и могут быть активны для КР. Так, наличие графитоподобного углерода обуславливает сильное поглощение во всём диапазоне ИК-спектроскопии, аморфный углерод ответственен за появление D-пика в спектрах КР. Полностью очистить нанотрубки от примесей очень трудно, поэтому на практике зачастую приходится иметь дело с композитом, в котором содержание примесей может составлять достаточную для проявления в спектрах часть. Исследование влияния легирующих примесей на свойства нанотрубок, и выделение намеренно привнесённых легирующих добавок на фоне загрязняющих, представляет из себя отдельную задачу.

1.2. Методы синтеза нанотрубок.

Существует три основных метода получения одностенных нанотрубок: электродуговой синтез, лазерная абляция, и синтез с помощью газохимического

осаждения. Каждый из этих методов по сути представляет собой лишь общее направление идеи, которая, в свою очередь, может на практике реализоваться огромным числом способов. Но независимо от конкретного способа реализации принципиальные положительные и отрицательные стороны каждого из этих методов остаются неизменными.

Электродуговой метод синтеза считается исторически первым методом, позволившим получить нанотрубки. Исследователь корпорации NEC Ииджима обнаружил их в саже, являвшейся отходами синтеза фуллеренов [3]. В этом методе с помощью электрической дуги высокой мощности происходит испарение мишени, выполняющей роль анода, и сформированной из специальной каталитической смеси. Горение дуги происходит в камере, наполненной буферным газом (рис. 5). Варьируя множество различных параметров, таких как давление и состав буферного газа, состав каталитической смеси, мощность дуги и т.д. можно добиться условий, оптимальных для синтеза

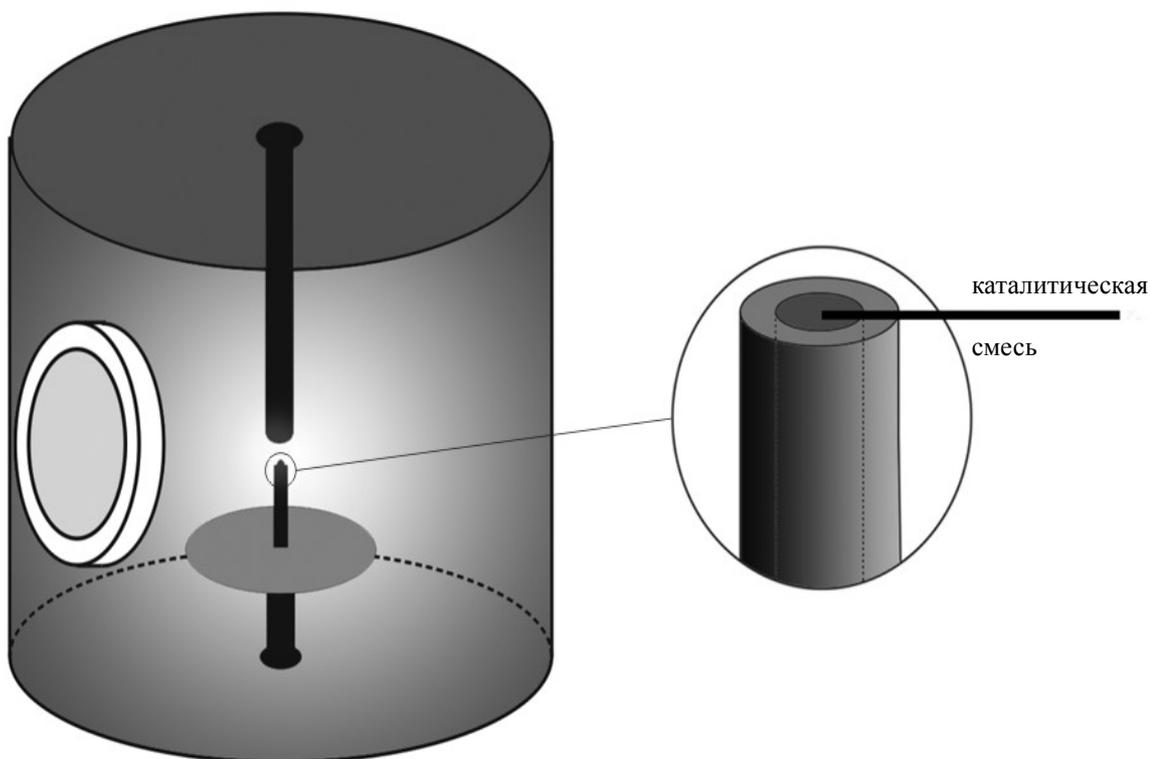


Рисунок 5. Схематическое изображение установки для электродугового синтеза нанотрубок.

нанотрубок. Некоторое время нанотрубки получали исключительно этим способом, отличающимся высоким выходом — за день работы на лабораторной установке можно получить несколько граммов — пригодного к применению наноматериала, простотой реализации и использования. К недостаткам, в первую очередь, следует отнести высокую загрязнённость получаемого наноматериала частицами катализатора и углеродом в различной форме. Доля нанотрубок в синтезируемой саже не превышает 20%. Принципиальным ограничением является требование электропроводности испаряемой мишени. При использовании графита как основного компонента каталитической смеси это ограничение не проявляет себя ввиду достаточной его электропроводности. При синтезе нанотрубок из нитрида бора необходимо использовать либо большие концентрации металлических катализаторов, либо применять в качестве анодов термостойкие электропроводные полые стержни — например, из вольфрама. В этом случае испарение каталитической смеси происходит опосредованно, путём передачи тепла от разогретых стенок стержней.

Метод лазерной абляции [56] идеологически схож с электродуговым. В качестве источника тепла используется мощный лазер, работающий в постоянном или импульсном режиме. Это позволяет очень точно контролировать положение точки нагрева и мощность в зоне испарения [57] (рис. 6). Как правило, синтезируемые этим методом нанотрубки отличаются более высокой чистотой по сравнению с дугowymi. Данный метод не накладывает никаких ограничений на электропроводность мишени, что значительно облегчает синтез BN-нанотрубок. Недостатком такой системы является её высокая стоимость, сложность, плохая масштабируемость и малое количество получаемого наноматериала в абсолютном исчислении.

Метод газохимического осаждения [58; 59; 60] отличается от предыдущих двух методов отсутствием в камере синтеза зон, температура которых существенно превышала бы необходимую для непосредственного

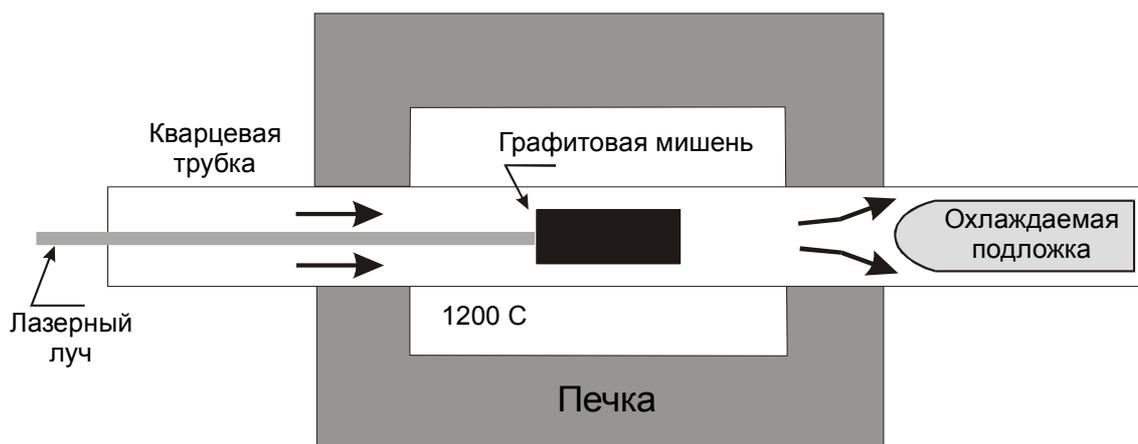


Рисунок 6. Схема реактора, реализуемая в методе синтеза углеродных нанотрубок с помощью лазерной абляции

роста нанотрубок. Так, в зоне дуги, или в точке испарения лазером мишени, температура превышает $3500\text{ }^{\circ}\text{C}$, что необходимо для перевода графита и катализаторов — «строительного материала» нанотрубок — в атомарную фазу из твердотельной. При этом оптимальной температурой для роста нанотрубок является $750\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. В методе газохимического осаждения чаще всего используются такие катализаторы, температура диссоциации которых ниже температуры роста нанотрубок, но при добавлении вспомогательных веществ это ограничение можно обойти. Рост обычно осуществляется на подложках с нанесённым катализатором [59; 60; 61]. Основные достоинства этого метода — возможность выращивания нанотрубок по шаблону, хорошая масштабируемость, простота управления параметрами синтеза, высокая чистота получаемого наноматериала. К недостаткам следует отнести, в первую очередь, требование к качеству обработки поверхностей подложек и равномерности нанесения на них катализаторов, высокую чувствительность к чистоте вакуума.

Отдельно следует выделить рост нанотрубок методом газохимического осаждения со стимулированием парами воды [62]. Длина синтезируемых в этом методе нанотрубок может превышать несколько миллиметров, а сами нанотрубки образуют плотный «лес» на поверхности подложки. Этот «лес» может быть легко отделён, в нём содержится минимум примесей и, как

следствие, чистота получаемого материала составляет 99,8%.

Метод газохимического осаждения так же, как и электродуговой метод, широко применялся для синтеза различных объектов задолго до открытия нанотрубок, поэтому неудивительно, что в одном из экспериментов в 1952 году [13] были обнаружены структуры, весьма похожие на многостенные нанотрубки. Однако в то время на них не обратили особого внимания.

На данный момент в литературе упоминается о двух попытках осуществления прямого синтеза одностенных гибридных BNC нанотрубок. Первая реализована в Институте аэрокосмических исследований (ONERA), во Франции. Синтез осуществлялся методом лазерной абляции [4]. Вторая попытка осуществлена методом газофазного осаждения [1].

В данной работе был применён электродуговой метод, как наиболее отработанный в нашей лаборатории. Возможность производить пригодный к применению наноматериал в больших количествах была сочтена важным достоинством.

1.3. Механизм роста нанотрубок при электродуговом синтезе.

Для объяснения отдельных наблюдаемых в эксперименте явлений необходимо иметь представление о механизме роста углеродных нанотрубок. Этому вопросу уделяется большое внимание со стороны исследователей, тем не менее модели роста постоянно претерпевают изменения.

Синтез многостенных нанотрубок электродуговым методом возможно осуществлять с использованием только чистого графита, без каталитических примесей. При поддержании между графитовыми электродами в инертном газе дуги с плотностью тока порядка 100 A/cm^2 , под воздействием высокой температуры происходит испарение анода, выполняющего функцию мишени и источника углерода, с дальнейшим осаждением атомов углерода на катоде и формированием многостенных нанотрубок.

Синтез нанотрубок из нитрида бора происходит похожим образом [64] — при условии обеспечения достаточной электропроводности испаряемого анода, а также с учётом повышенной температуры, необходимой для перевода нитрида бора в гексагональной фазе в парообразное состояние. Учитывая, что такая нанотрубка состоит из атомов двух видов, возможна реализация механизма, при котором атомы одного элемента берутся из мишени, а другого — из буферного газа. Так, например, возможен синтез нитрид-борных нанотрубок путём электродугового испарения анода из HfB_2 в атмосфере азота [32].

При электродуговом синтезе одностенных углеродных нанотрубок существенна роль катализатора. В роли катализаторов обычно выступают металлы (Fe, Pt, Ni, Co). При испарении анода, содержащего частички металла, происходит одновременное испарение катализатора и графита. Далее атомы этих элементов покидают зону испарения. При этом по мере удаления от дуги происходит охлаждение каталитической газовой смеси. Эффективность охлаждения зависит от используемого буферного газа. Среди инертных газов наибольшей теплопроводностью обладает гелий, поэтому он и используется чаще всего при синтезе одностенных углеродных нанотрубок. В результате охлаждения пар каталитической смеси начинает конденсироваться в капли, состоящие из катализатора с растворённым в нём атомарным углеродом — концентрация углерода в такой капле определяется порогом насыщения для данного катализатора при температуре конденсации. По мере удаления этой капли от зоны испарения и её дальнейшего охлаждения, концентрация углерода в ней начинает превышать предельную, раствор становится перенасыщенным и избыток углерода выделяется на поверхность капли с образованием одностенной нанотрубки.

Диаметр нанотрубки зависит от размера капли, который, в свою очередь, ограничивается снизу величиной поверхностного натяжения для данного

катализатора, поэтому изменяя состав катализатора, буферный газ или мощность дуги можно добиваться изменения распределения размеров углеродных нанотрубок.

1.4. Методы исследования нанотрубок.

При исследовании материалов удобно пользоваться единственным методом, который характеризует материал наиболее полно. К сожалению, в случае нанотрубок такого метода не существует. Весьма удобным инструментом исследования является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), с помощью которой проще всего определяется присутствие углеродных нанотрубок в исследуемом образце. Спектроскопия КР — в частности, спектроскопия резонансного КР — применяется для исследования фононной структуры углеродных нанотрубок.

Характерной особенностью спектров КР одностенных углеродных нанотрубок является расщеплённый G-пик (тангенциальная мода) в области 1590 см^{-1} , по наличию этой особенности можно судить о наличии углеродных нанотрубок в исследуемом образце. Всего выделяется 6 КР-активных мод для хиральных нанотрубок с симметриями $2A_{1g} + 2E_{1g} + 2E_{2g}$, которые вырождаются в 3 моды для нанотрубок типа «зигзаг» и «кресло». Интенсивность КР для мод E гораздо меньше интенсивности полностью симметричных мод A, поэтому их часто не рассматривают.

Другой особенностью спектров КР углеродных нанотрубок является так называемая радиальная дыхательная мода, находящаяся в области частот от 100 см^{-1} до 250 см^{-1} и характеризующая групповые колебания атомов в нанотрубке вдоль радиуса (рис. 7). Частота этих колебаний напрямую связана с диаметром нанотрубки. Эту зависимость представляют в виде формулы [65]:

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{D_t} + C_2$$

где C_1 находится в диапазоне $217\text{-}227\text{ см}^{-1}$, C_2 может достигать значения

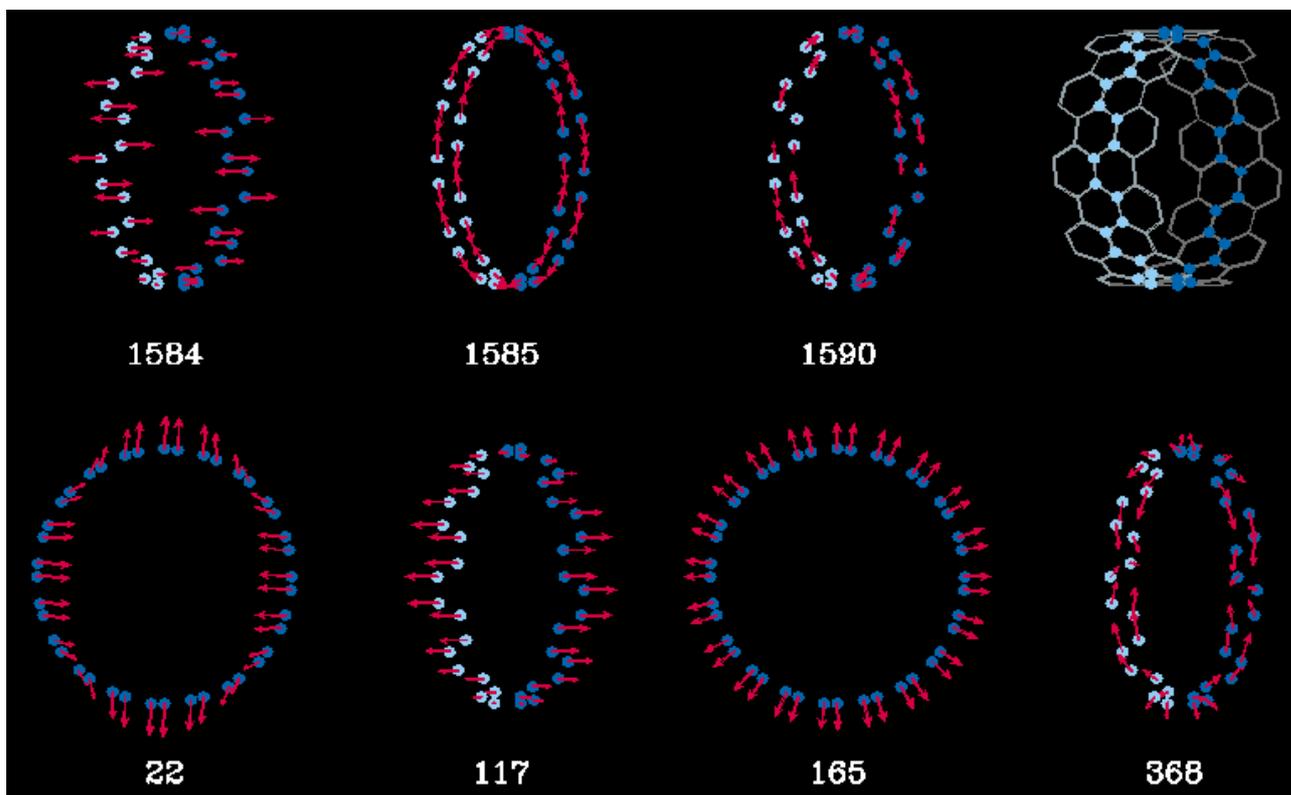


Рисунок 7. Собственные вектора колебаний атомов в одностенной углеродной нанотрубке с конфигурацией (10, 10) [66]

$\sim 15\text{см}^{-1}$, и отражает взаимодействие нанотрубки с окружающей средой — такой как другие нанотрубки в пучке, полимерная матрица или молекулы поверхностно-активного вещества. Теоретически $C_2 = 0$ в случае уединённой нанотрубки. В спектроскопии резонансного КР используются источники света с узким спектром (обычно это лазеры), и, ввиду специфической электронной структуры углеродных нанотрубок, для заданной длины волны лазера происходит возбуждение спектров КР нанотрубок только определённых диаметров — тех, у которых расстояние между сингулярностями Ван-Хова с разрешёнными переходами равно энергии лазерного излучения.

При легировании углеродных нанотрубок могут возникнуть дополнительные энергетические уровни с разрешёнными переходами. Благодаря им могут появиться дополнительные резонансные пики в спектрах КР, или произойти перераспределение интенсивностей уже существующих.

Отдельно следует рассмотреть пик КР в области 1350 см^{-1} — D-пик,

существующий как для графита, так и для углеродных нанотрубок. И в том, и в другом случае появление этого пика связано обуславливается двойным резонансом, который, в свою очередь, возможен только при наличии дефектов в структуре графита или углеродной нанотрубки, и для идеальных кристаллов не проявляется [66]. Интенсивность этого пика зависит от количества дефектов в структуре [67; 68], а его положение зависит от энергии возбуждения, что нехарактерно для комбинационного рассеяния, но объясняется в рамках модели двойного резонанса (рис. 8). Легирование углеродных нанотрубок является, помимо прочего, намеренным внесением в них дефектов, поэтому в спектрах КР возможно увеличение интенсивности D-пика. Наличие примесей в нанотрубосодержащей саже также может привести к росту интенсивности D-пика, однако из-за разной динамики смещения положения этого пика в зависимости от энергии возбуждения [67; 68] возможно отделить часть, внесённую дефектами в нанотрубках, от части, обусловленной наличием

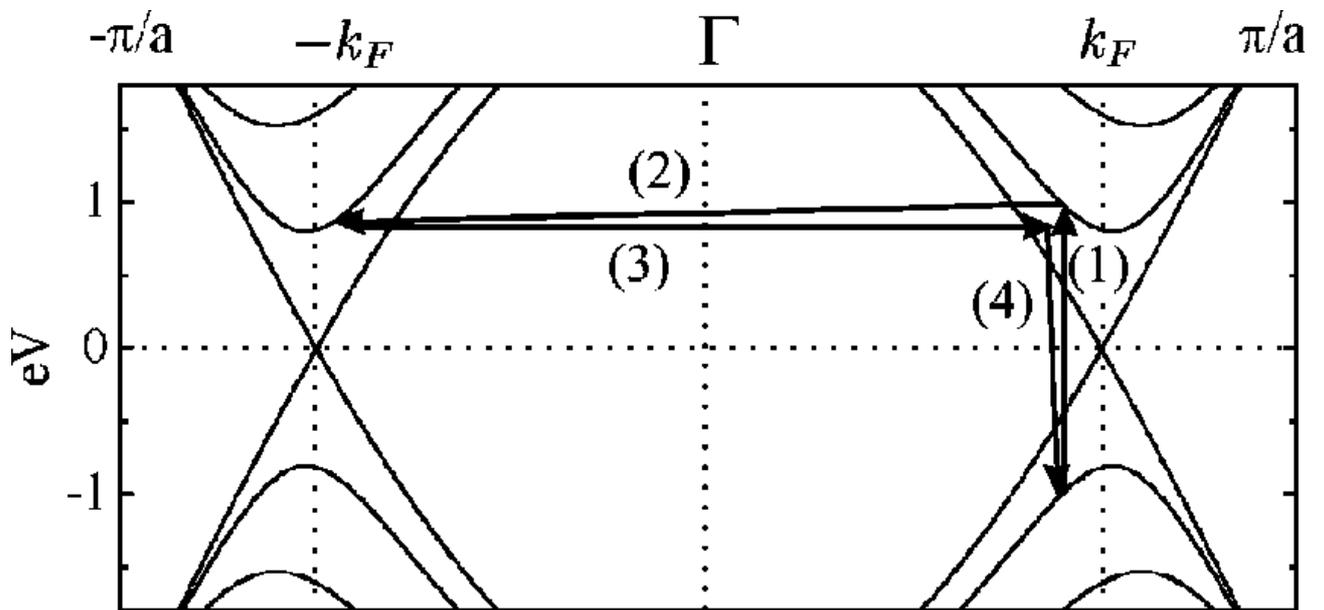


Рисунок 8. Диаграмма энергетических переходов в металлической углеродной нанотрубке типа (10, 10) при двойном резонансе.

(1) В области рядом с $k_F = 2\pi/3a$ фотоном видимого излучения возбуждается электрон-дырочная пара и (2) рассеивается фононом с резонансным волновым вектором $\sim 4\pi/3a$ через точку Γ . (3) Электрон упруго рассеивается на дефекте и (4) электрон-дырочная пара рекомбинирует [67].

графита с дефектами.

Спектроскопия КР нитрида бора и нанотрубок, из него синтезированных, отличается прежде всего отсутствием резонансных явлений на используемых в работе длинах волн лазера. Это связано с тем, что ширина запрещённой зоны в этих материалах составляет порядка 5,5 эВ, и для резонансной спектроскопии необходимо использовать лазер с соответствующей энергией — то есть длина волны должна быть не более 220 нм. Такие коротковолновые лазеры не распространены, и работ, посвящённых резонансной спектроскопии КР данных материалов, мало [69].

Основной особенностью спектров нерезонансного КР нанотрубок из нитрида бора является пик на частоте 1370 см^{-1} (рис. 9). Это очень близко к частоте моды E_{2g} связи В – N в листах гексагонального нитрида бора, составляющей 1366 см^{-1} [70], что затрудняет исследование образцов с большим

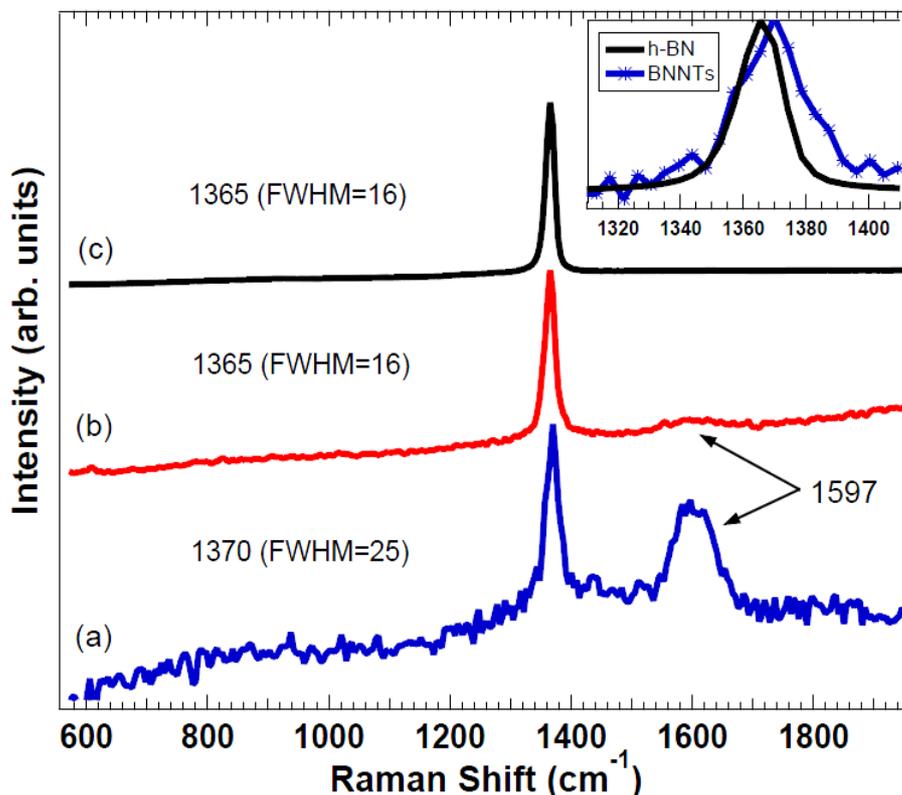


Рисунок 9. Спектры КР, возбуждённые на длине волны в 229 нм, (а) нитрид-борных нанотрубок на углеродной подложке, (б) частичек h-BN на той же подложке, (с) чистого нитрида бора [69]. Пик на частоте 1597 см^{-1} соответствует графиту.

количеством примесей h-BN. Также следует ожидать семейства пиков на 210, 500, 1166 см^{-1} и особо острого пика на 880 см^{-1} , обозначающих присутствие в материале борной кислоты (H_3BO_3). Борная кислота сопровождает любой бор-содержащий материал и образуется путём взаимодействия бора с парами воды в атмосфере.

При резонансной спектроскопии КР углеродных и гибридных нанотрубок ожидается, что особенности, обозначающие присутствие нитрида бора и его производных не будут проявляться на спектрах ввиду их малой интенсивности, обусловленной нерезонансным характером рассеяния.

1.5. Оптическое поглощение в суспензиях индивидуальных одностенных углеродных нанотрубок.

Метод спектроскопии оптического поглощения часто оказывается полезным для исследования одностенных углеродных нанотрубок, поскольку позволяет практически напрямую наблюдать ширину запрещённой зоны. Первые работы, в которых приведены спектры оптического поглощения одностенных углеродных нанотрубок, появились достаточно давно [71]. Но долгое время в качестве образцов для исследования использовались материалы, характеризующиеся широким разбросом нанотрубок по диаметру. Это приводило к тому, что полученные спектры содержали большое количество перекрывающихся пиков, соответствующих различным геометриям нанотрубок, содержащихся в образцах. Также в результате взаимодействия между трубками в пучках происходило уширение линий, что значительно усложняло анализ полученных экспериментальных данных.

Последняя проблема была решена с помощью разработки специального метода приготовления образцов [69]. Он заключается в том, что исходные нанотрубки помещают в водный раствор поверхностно-активного вещества (ПАВ). Наиболее часто используемым ПАВ является SDS (sodium dodecyl

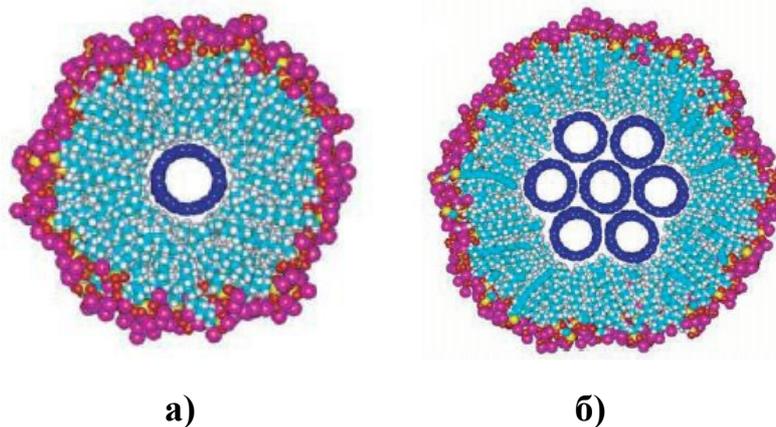


Рисунок 10. Одиночная нанотрубка (а) и пучок малого диаметра (б), окруженные молекулами ПАВ [72]

sulfate). Затем полученную смесь помещают в ультразвуковую ванну. Мощная ультразвуковая обработка приводит к дезинтеграции пучков и образованию мицелл, представляющих собой одиночные нанотрубки или пучки малого диаметра, окруженные молекулами ПАВ (рис. 10). Полученный раствор разделяют на фракции с помощью высокооборотной центрифуги (с ускорением более 100000 g). Эта обработка позволяет удалить все тяжелые составляющие, в том числе и оставшиеся не разбитыми пучки нанотрубок. Таким образом, после ультразвуковой обработки остается суспензия одиночных нанотрубок в водном растворе ПАВ.

Такой раствор является оптически прозрачным, и вместо широких полос поглощения, определяемых распределением нанотрубок по диаметру, в нем наблюдаются многочисленные узкие пики, соответствующие отдельным нанотрубкам различной геометрии. Стоит также отметить работы [72; 73], в которых было проведено исследование эффективности различных ПАВ для получения суспензий одиночных нанотрубок. Как показали исследования, одними из наиболее эффективными оказались растворы SDS (sodium dodecyl sulfate), SDBS (sodium dodecylbenzenesulfonate) и соли желчной кислоты. Различные биомолекулы (например, ДНК) также успешно используются в качестве ПАВ [73]. Кроме того, применение ДНК позволяет получать фракции

нанотрубок со сравнимыми длинами, тем самым обеспечивая возможность применения хроматографии для их дальнейшей сортировки. Такой подход открывает путь к получению фракций нанотрубок с узким распределением по диаметрам. Такие фракции могут быть идентифицированы по сдвинутым друг относительно друга спектрам оптического поглощения [73].

Обычной практикой при исследовании оптических свойств нанотрубосодержащих эмульсий является использование в качестве основы тяжёлой воды D_2O , так как обычная вода обладает сильным поглощением в диапазоне от 1500 нм.

Удобным ПАВ для проведения оптических исследований является полимер — целлюлоза (carboxymethyl cellulose). Не уступая значительно по своей поверхностной активности SDS, оно позволяет проводить исследования как водных эмульсий нанотрубок, так и полимерных плёнок, которые возможно получить из этих эмульсий путём испарения воды. При этом применение тяжёлой воды не является обязательным, так как остаточное количество воды в плёнках не мешает получать спектры оптического поглощения. При условии тщательной очистки нанотрубосодержащей сажи, эти плёнки обладают оптическим качеством, и могут непосредственно применяться в роли нелинейных оптических элементов.

Обязательная перед проведением исследований по оптическому поглощению механическая обработка нанотрубок обладает рядом недостатков. Так, легированные, и потому структурно менее устойчивые нанотрубки могут разрушаться под воздействием мощного ультразвука. Также легирование может привести к тому, что в пучках легированных нанотрубок связи между трубками окажутся сильнее, чем это есть в случае чистых углеродных нанотрубок. Такие пучки не будут разбиваться и, как следствие, будут выпадать в осадок при ультрацентрифугировании. К этому же может привести повышенная химическая активность легированных нанотрубок, так как вследствие этого их

поверхность будет загрязнена, и их плотность увеличится. В результате суспензия из очищенных нанотрубок может содержать в себе не весь спектр синтезированных. Контроль состава нанотрубок в плёнках осуществляется с помощью спектроскопии КР. Также с её помощью определяется степень взаимодействия нанотрубок с полимерной матрицей в зависимости от типа нанотрубок.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

Данную работу можно разделить на три части: синтез нового материала, исследование его свойств оптическими методами, получение полимерного композита на основе синтезированного материала.

Работа состояла из трёх основных этапов. На первом этапе (рис. 11а) для легирования одностенных углеродных нанотрубок совместно азотом и бором и создания BNC-гибрида в каталитическую смесь добавлялись различные концентрации нитрида бора. По итогам исследований уровень легирования был признан недостаточным. Вероятной причиной этого была низкая концентрация бора в зоне реакции. Поскольку бор в чистом виде, с одной стороны, плохо встраивается в кристаллическую структуру графени и, с другой стороны, сильно загрязняет лабораторное оборудование, было решено

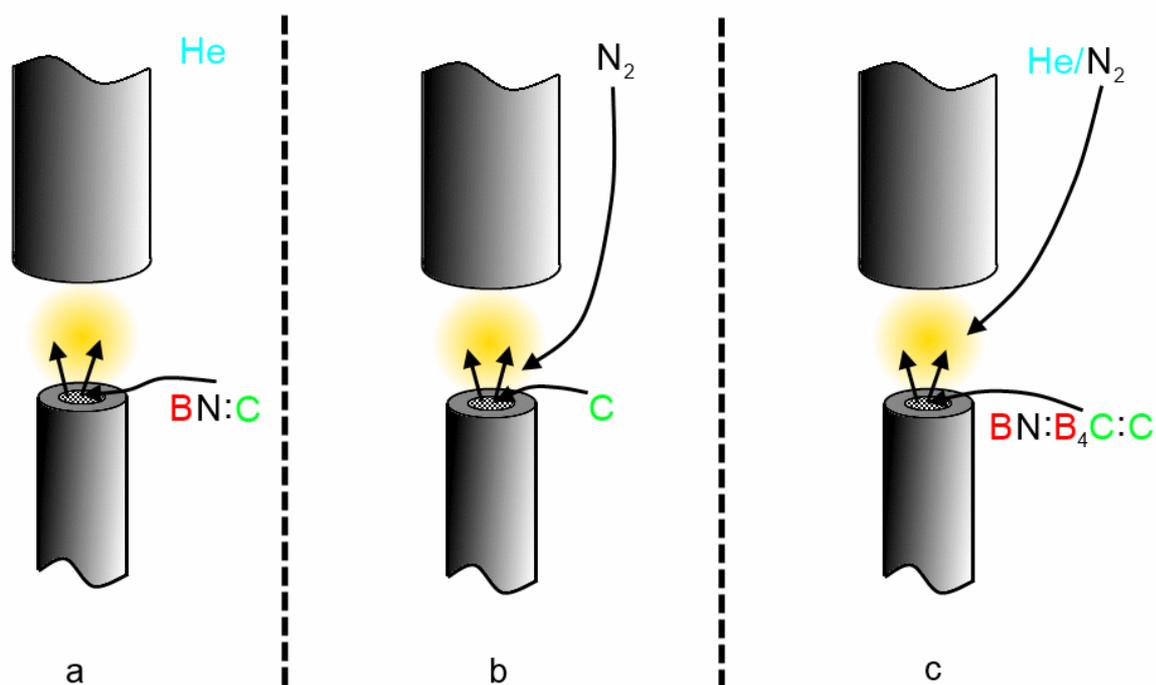


Рисунок 11. Этапы работы.

а) синтез нанотрубок в гелиевой атмосфере с добавлением нитрида бора в каталитическую смесь; б) синтез углеродных нанотрубок в азотной атмосфере; в) синтез нанотрубок из каталитических смесей с добавлением 5% BN и 5% B₄C по массе в атмосфере гелия либо азота.

использовать карбид бора B_4C , обладающий высокой удельной концентрацией атомов бора. Для компенсации недостатка азота было решено использовать азот в качестве буферного газа. Однако работ, посвящённых электродуговому синтезу одностенных углеродных нанотрубок в азоте было крайне мало, поэтому на втором этапе (рис. 11b) были проведены эксперименты по их синтезу. Легирования нанотрубок азотом в этом случае не наблюдалось. После определения оптимальных параметров синтеза, на третьем этапе (рис. 11c), одностенные углеродные нанотрубки были синтезированы с добавлением BN и B_4C в каталитическую смесь, как с использованием азота в качестве буферного газа, так и без.

Для синтеза нанотрубок был выбран электродуговой метод. Установка для синтеза (рис. 5) представляет из себя цилиндрическую вакуумную камеру объёмом 40 литров, с охлаждением проточной водой стенок и катода. При подготовке к синтезу осуществляется откачка воздуха из камеры и заполнение её буферным газом до требуемого начального давления. После этого доступ газа в камеру перекрывается и, таким образом, синтез осуществляется без протекания буферного газа в камеру, в стационарной атмосфере. Давление газа в процессе синтеза также никак не корректируется и увеличивается естественным образом по мере нагрева.

Камера оборудована двумя окнами, позволяющими вести наблюдение за процессом синтеза и, в особенности, за расстоянием между электродами. Electroды расположены вертикально на центральной оси камеры. Верхний электрод представляет из себя цилиндрический графитовый стержень диаметром 20 мм и выполняет роль катода. Нижний электрод — анод — представляет из себя графитовый стержень начальной длиной до 10 см и диаметром 6-7 мм с высверленной сердцевиной, наполняемый каталитической смесью, так называемая мишень. В процессе синтеза мишень практически полностью испаряется и оседает в виде сажи на стенках камеры. Для удобства

сбора сажи применяется специальный кожух, образующий экран вокруг электродов. Применение кожуха приводит к формированию внутри него конвективных потоков, детального исследования влияния которых на процесс синтеза не проводилось.

Стойка анода является регулируемой по высоте. В процессе синтеза необходимо осуществление ручного контроля расстояния между электродами для обеспечения необходимых условий эксперимента. Обычно электроды подводятся на расстояние в несколько миллиметров друг от друга.

При подготовке мишеней используются коммерчески доступные графитовые стержни с высверленной сердцевинкой. В сердцевину вручную запрессовывается каталитическая смесь. Каталитическая смесь готовится также вручную, перемешиванием методом «пьяной бочки» мелкодисперсных компонентов.

Электрическая дуга является дугой прямого тока. Напряжение между электродами напрямую зависит от расстояния между ними и может изменяться от нескольких вольт — определить точное значение не представляется возможным ввиду неравномерности испарения анода — до нескольких десятков вольт. Максимальное напряжение дуги ограничивается условиями поддержания её стабильности, которые, в свою очередь, во многом зависят от используемого буферного газа, его давления, и от электропроводности анода. Электропроводность анода определяется составом каталитической смеси, и ухудшается при добавлении в неё электроизолирующих примесей, таких как нитрид бора.

Сила тока в дуге поддерживается постоянной с помощью стабилизированного блока питания. Диапазон изменения силы тока — от 45 до 195 А, с шагом в 10 А. Таким образом, мощность, выделяемая в дуге, определяется задаваемой блоком питания силой тока и расстоянием между электродами.

Идентификация и дальнейшее исследование одностенных углеродных нанотрубок проводилось с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света “Jobin-Yvon S-3000” в микроскопической конфигурации. Спектрометр состоит из тройного монохроматора, микроскопа “Olympus” с пространственным разрешением до 1 микрона, и двух блоков регистрации — ФЭУ и многоканального анализатора. Спектральное разрешение составляло 2 см^{-1} . Важно отметить, что на этапе идентификации предварительная обработка синтезированной сажи не производилась.

Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовалось излучение *Ar-Cr* лазера с изменяемой длиной волны. Возбуждение спектров КР производилось на 514,5 и 647 нм. Выбор данных длин волн обусловлен особенностями резонансного взаимодействия лазерного излучения с одностенными углеродными нанотрубками. Так, при возбуждении на 514,5 нм основной вклад в спектры дают нанотрубки с полупроводниковыми свойствами, а при возбуждении на 647 нм — с металлическими.

При измерении спектров оптического поглощения синтезированная нанотрубосодержащая сажа прошла двухэтапную механическую очистку. На первом этапе была проведена ультразвуковая обработка сажи в водном растворе полимерного ПАВ с помощью ультразвукового гомогенизатора Hielscher UP200H погружного типа, максимальной мощностью 200 ватт, что привело к разделению пучков нанотрубок на отдельные трубки. На втором этапе было проведено ультрацентрифугирование полученной эмульсии с помощью центрифуги Beckman-Coulter Maxima-E (до 140 000 g) для удаления тяжёлых примесей, к которым относятся частички катализатора и не разделившиеся пучки нанотрубок. Время и мощность ультразвуковой обработки, равно как и параметры ультрацентрифугирования, подбирались для каждого образца индивидуально ввиду сильного разброса по концентрации в них нанотрубок.

Полученный в результате очистки полимерный раствор оптического

качества помещался в кварцевую кювету с толщиной слоя жидкости 1 см, исследовался в UV-NIR спектрокопе Perkin Elmer Lamda-950, и затем высушивался для получения полимерных плёнок с интегрированными нанотрубками.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ НАНОТРУБОК ИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ C+BN В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.

3.1. Предпосылки эксперимента.

Опыт предыдущих исследователей показывает, что синтез одностенных нанотрубок с отдельно встроенными атомами азота или бора затруднён [9]. Это во многом обуславливается тем, что будучи встроенными в кристаллическую решётку графита случайным образом атомы азота и бора вызывают в ней существенные некомпенсированные напряжения, что делает существование таких структур энергетически невыгодным. При упорядоченном взаимодействии легирующих атомов с углеродной матрицей происходит формирование стабильных структур вида CN, BC₂N, BC₃ и прочих [74], которые способны образовывать гексагональную кристаллическую решётку сами по себе и, как следствие, образовывать нанотрубки. Такие структуры экспериментально наблюдались в качестве слоёв многостенных нанотрубок [47]. Теоретические исследования [12; 74-76] предсказывают для подобных нанотрубок металлические и полупроводниковые свойства.

При интеграции в кристаллическую решётку графита одновременно атомов азота и бора в sp^2 гибридизации и ковалентными связями между собой, происходит частичная компенсация структурных напряжений. Немалую роль в этом играет тот факт, что по своим геометрическим характеристикам гексагональная решётка нитрида бора практически совпадает с таковой у графита. Это позволяет рассчитывать на то что встраиваться в углеродные нанотрубки будут не только N-B пары атомов, но и целые кластеры гексагонального нитрида бора. Результирующая наноструктура может быть похожа на углеродную нанотрубку, покрытую «заплатками» из нитрида бора, на нитрид-борную нанотрубку, покрытую «заплатками» из графита, а также на

множество промежуточных вариантов.

Задачами данного этапа работы являлись синтез методом электрической дуги углеродных нанотрубок, легированных одновременно атомами азота и бора, и исследование их оптических свойств для сравнения с теоретическими предсказаниями. С практической точки зрения такие нанотрубки необходимы для применения в насыщающихся поглотителях лазеров, так как имеющиеся технологии не позволяли получать нанотрубки с необходимыми оптическими характеристиками. Необходимо было выработать технологию синтеза и методику быстрой диагностики свойств таких гибридных нанотрубок.

3.2. Оптимизация синтеза нанотрубок из смеси BN:C.

Для успешного синтеза гибридных BCN-нанотрубок электродуговым методом необходимо обеспечить в зоне роста наличие в достаточном количестве атомов всех трёх элементов при правильном выборе типа и количества катализатора. Согласно стандартной методике синтеза углеродных нанотрубок электродуговым методом, атомы углерода доставляются в зону реакции с помощью каталитической смеси. Атомы легирующих элементов можно доставлять либо через каталитическую смесь, либо через буферный газ. На первом этапе исследований было решено остановиться на каталитической смеси с легирующими добавками, внося, таким образом, единственное изменение в стандартную для нашей лаборатории процедуру по синтезу одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) [77; 78].

В стандартной процедуре каталитическая смесь состоит из мелкодисперсных порошков никеля, оксида иттрия и графита в массовом соотношении $Ni:Y_2O_3:C = 1:1:2$. Несмотря на то что стенки анодного стержня сделаны из графита, этот графит в синтезе не участвует. В качестве буферного газа используется гелий при давлении 420 Торр, сила тока дуги 85 ампер, расстояние между электродами поддерживается на уровне 1-2 мм.

Для проведения основной серии экспериментов каталитическая смесь модифицировалась следующим образом: количество никеля и оксида иттрия оставалось неизменным, часть графита замещалась гексагональным нитридом бора таким образом, чтобы массовое соотношение между ними менялось от $C:BN = 5,5:1$ до $C:BN = 1:1$. Прочие параметры синтеза соответствовали стандартной процедуре.

Также были опробованы каталитические смеси с большей концентрацией нитрида бора, вплоть до полного замещения им графита. При этом наблюдалось ухудшение стабильности электрической дуги, сделавшее невозможным проведение синтеза. Это связано с ухудшением электропроводности электрода — нитрид бора является диэлектриком. Для того чтобы не отклоняться от стандартной методики синтеза, было решено не увеличивать концентрацию токопроводящих примесей. В этом случае стало бы возможным осуществление синтеза нанотрубок из нитрида бора [79], однако это не являлось целью работы.

В качестве сырья для синтеза гибридных нанотрубок нитрид бора в гексагональной фазе обладает важным преимуществом по сравнению с кубическим нитридом бора: атомы азота и бора в нём обладают sp^2 гибридизацией, необходимой для формирования нанотрубок. Однако недостатком является высокая температура разложения, составляющая 2600-2800 °C против 1700 °C у кубического BN. Электрическая дуга способна разогреть мишень до температуры около 3000 °C. Несмотря на то, что использовался мелкодисперсный порошок нитрида бора, велика вероятность неполного его испарения при стандартном токе 85А. Поэтому была осуществлена ещё одна серия экспериментов, в которой состав каталитической смеси оставался фиксированным (с отношением $BN:C = 1:2.3$), и сила тока дуги варьировалась от 95А до 155А. При более низких значениях силы тока поддержание горения дуги было затруднено, при более высоких мишень

испарялась слишком быстро, не позволяя осуществлять точный контроль за процессом синтеза.

3.3. Просвечивающая микроскопия синтезированных материалов.

Для образцов, синтезированных из каталитической смеси с максимальным содержанием нитрида бора, с помощью просвечивающего микроскопа высокого разрешения были получены изображения синтезируемых наноструктур, а также спектроскопические карты характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ). Метод спектроскопии ХПЭЭ позволяет с атомарным разрешением установить содержание отдельных элементов в исследуемом образце, и, самое главное, тип связи между ними.

Нанотрубосодержащая сажа была диспергирована с помощью ультразвука в этаноле и затем осаждена на 3 мм медные решётки с заполнением из пористого графита. Изображения получены с помощью электронного просвечивающего микроскопа FEI CM20 с энергией электронов 200 кэВ.

На рисунке 12 показаны типичные виды наноструктур, представленные в исследуемой саже, наряду с частичками катализатора. Нанотрубки длиной до нескольких микрон, объединённые в пучки, показаны на рисунках 12а и 12b. На рисунках 12с и 12d изображены наночешуйки. Также наблюдались прочие виды наноструктур.

Спектры ХПЭЭ были получены с помощью сканирующего просвечивающего электронного микроскопа VG-НВ501 с холодным катодом и энергией электронов 100 кэВ. Энергетическое разрешение достигало 0,7-0,8 эВ в области потерь на ядре, размер зонда составлял 0,5 нм.

На рисунке 13а представлена полная спектральная карта наблюдаемого участка размером 40x40 пикселей, содержащего пучок одностенных углеродных нанотрубок рядом с наночастицей. Элементным картам бора, углерода и азота соответствуют рисунки 13b, 13d и 13e. На них можно выделить вытянутый

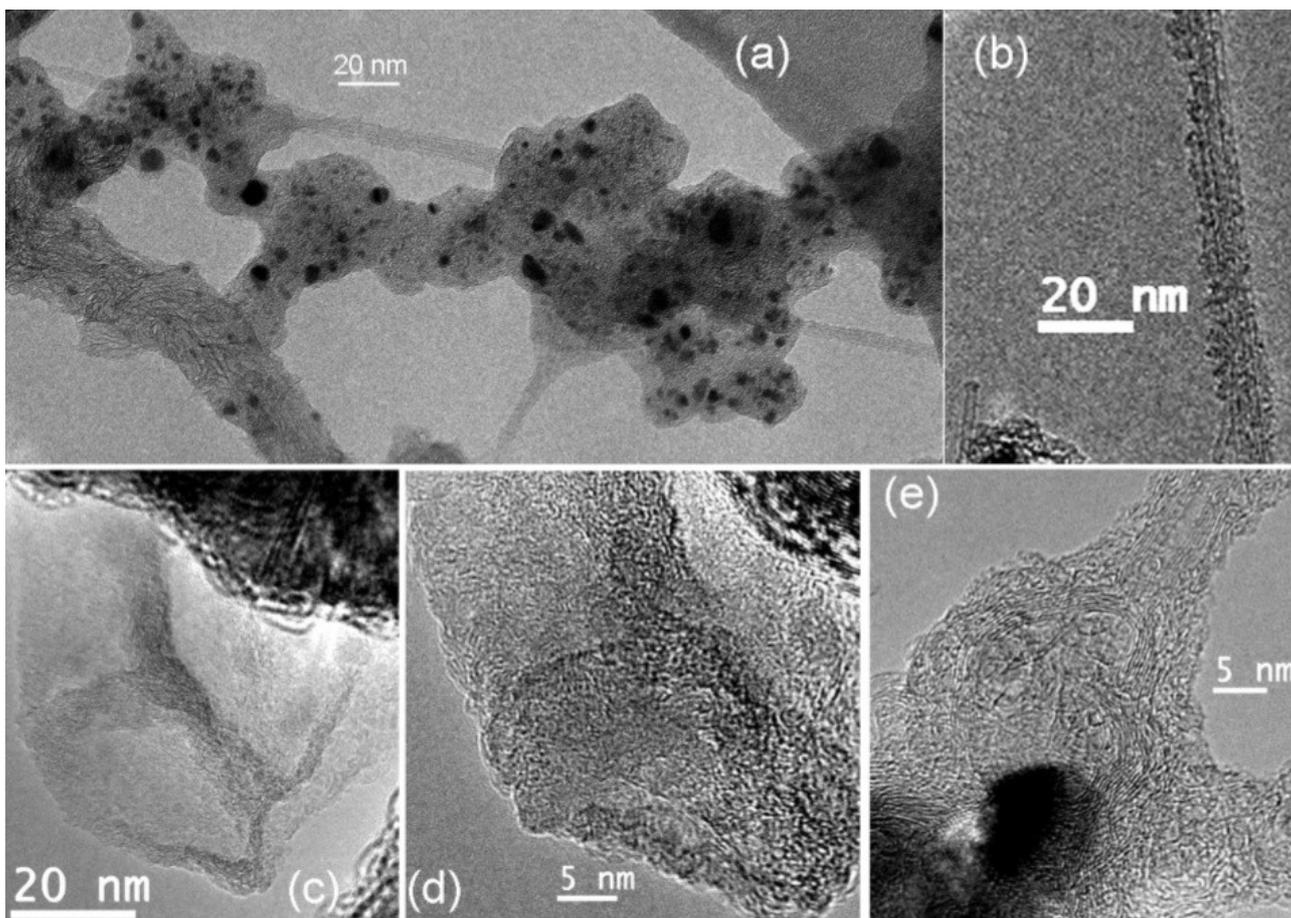


Рисунок 12. Изображения синтезированных наночастиц, полученные в просвечивающем микроскопе. а), б) нанотрубки; с), д) наночешуйки; е) наноклетка.

объект (в синей рамке) шириной ~ 2 нм и длиной ~ 8 нм. Детальный спектр ХПЭЭ для этого участка представлен на рисунке 13с (синий график). В спектре видны характерные пики К-края поглощения для бора (190 эВ), углерода (285 эВ) и азота (401 эВ), соответствующие ионизации К-оболочки этих атомов. При сравнении со спектрами ХПЭЭ наночастицы (13с, чёрный график) видно, что доля атомов азота и бора в случае пучка нанотрубок меньше.

Анализ тонкой структуры К-края поглощения показывает наличие характеристических π^* и σ^* особенностей для К-края поглощения углерода. Это значит, что в исследуемом участке углерод объединён в графитоподобную структуру в sp^2 гибридизации. Анализ К-края поглощения для бора (рис. 13с, врезка слева) и азота (рис. 13с, врезка справа) показывает наличие таких же

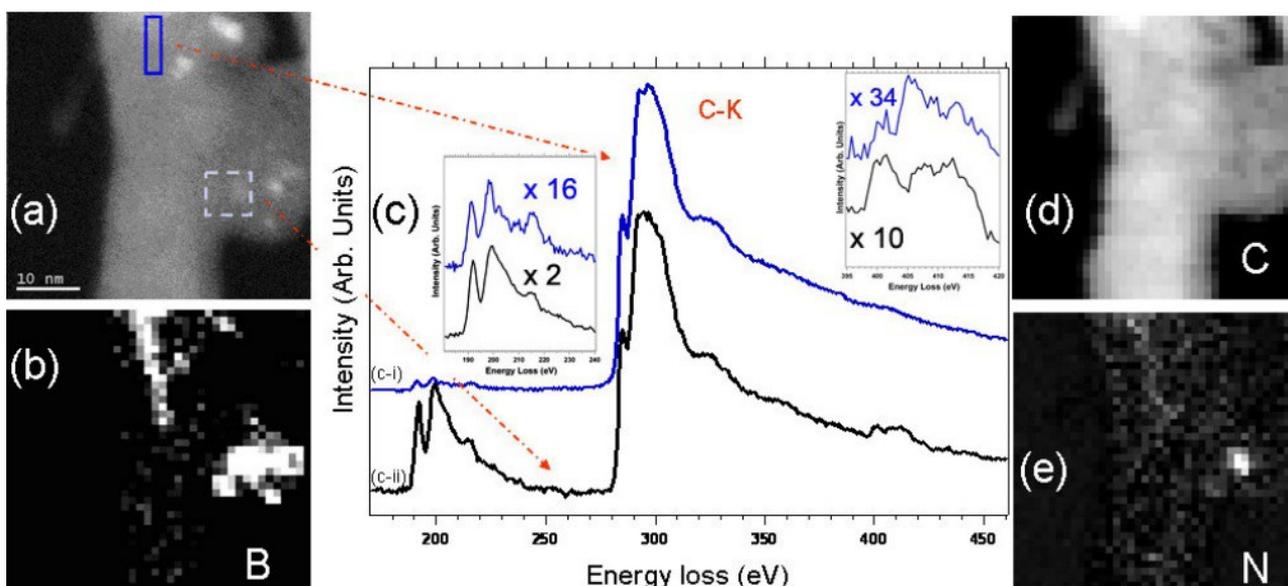


Рисунок 13. Карты спектров ХПЭЭ нанотрубок, полученных при соотношении $\text{BN}:\text{C} = 1:1$ в каталитической смеси; а) изображение исследуемого участка, полученное методом широкоугольного кольцевого тёмного поля; б), д), е) элементные карты бора, углерода и азота соответственно; с) спектры ХПЭЭ выделенных областей — нанотрубки (синий) и наночастицы (чёрный); во врезках — спектры К-края поглощения бора (слева) и азота (справа).

особенностей, что также означает нахождение атомов этих элементов в sp^2 гибридизации. Следует отметить, что поперечное сечение азота значительно меньше чем у бора, что объясняет меньшую интенсивность его спектров К-края поглощения.

Совместный анализ элементных карт, а также тонкой структуры К-края поглощения (13с), позволяет утверждать, что внутри вытянутого объекта атомы углерода, азота и бора находятся совместно, и связаны характерной для графита sp^2 связью. Это может быть объяснено встраиванием бор-азотного домена в стенку углеродной нанотрубки [80].

При проведении микроскопических исследований была обнаружена тенденция к увеличению диаметров синтезируемых нанотрубок с ростом концентрации BN в каталитической смеси. Рисунок 14 иллюстрирует эту тенденцию; в случае максимальной концентрации нитрида бора ($\text{C}:\text{BN} = 1:1$) в синтезируемом материале наблюдаются в том числе и многостенные нанотрубки.

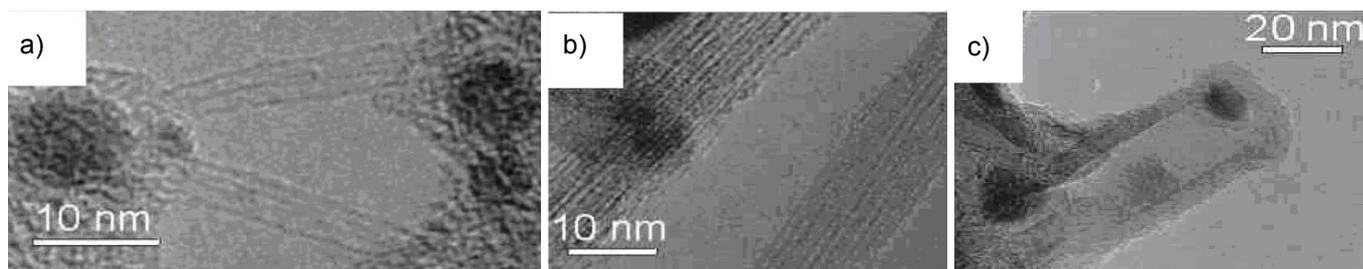


Рисунок 14. Изображение синтезированных нанотрубок.
 а) без добавок; б) C:BN = 3:1; в) C:BN = 1:1.

3.4. Оптическая диагностика материалов, синтезированных из BN:C смеси.

Полученные неочищенные материалы были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. В спектрах КР всех исследованных образцов наблюдались особенности, характерные для одностенных углеродных нанотрубок — расщеплённая G мода (1592 см^{-1}), выраженный набор дыхательных мод (вблизи 180 см^{-1}). На рис. 15 представлены спектры КР (тангенциальная мода) синтезированного материала для двух граничных случаев — чистых нанотрубок и нанотрубок, полученных из каталитической смеси с максимальной концентрацией нитрида бора BN:C = 1:1. Длина волны возбуждения составила 514,5 нм, мощность излучения была подобрана так, чтобы не происходило перегрева нанотрубок и не проявлялись температурные сдвиги мод КР. В спектрах видна характерная для одностенных углеродных нанотрубок расщеплённая G-мода, частотный сдвиг G+ моды при этом составляет 1592 см^{-1} . Таким образом, экспериментально была подтверждена возможность синтеза нанотрубок из каталитической смеси с высоким содержанием нитрида бора. При этом в спектрах не наблюдается D-моды, которая могла бы свидетельствовать о нарушениях в структуре углеродных нанотрубок, даже несмотря на то, что образец сильно загрязнён различными примесями. Детального анализа концентрации нанотрубок в полученной саже не проводилось, однако исходя из повышенной сложности работы с

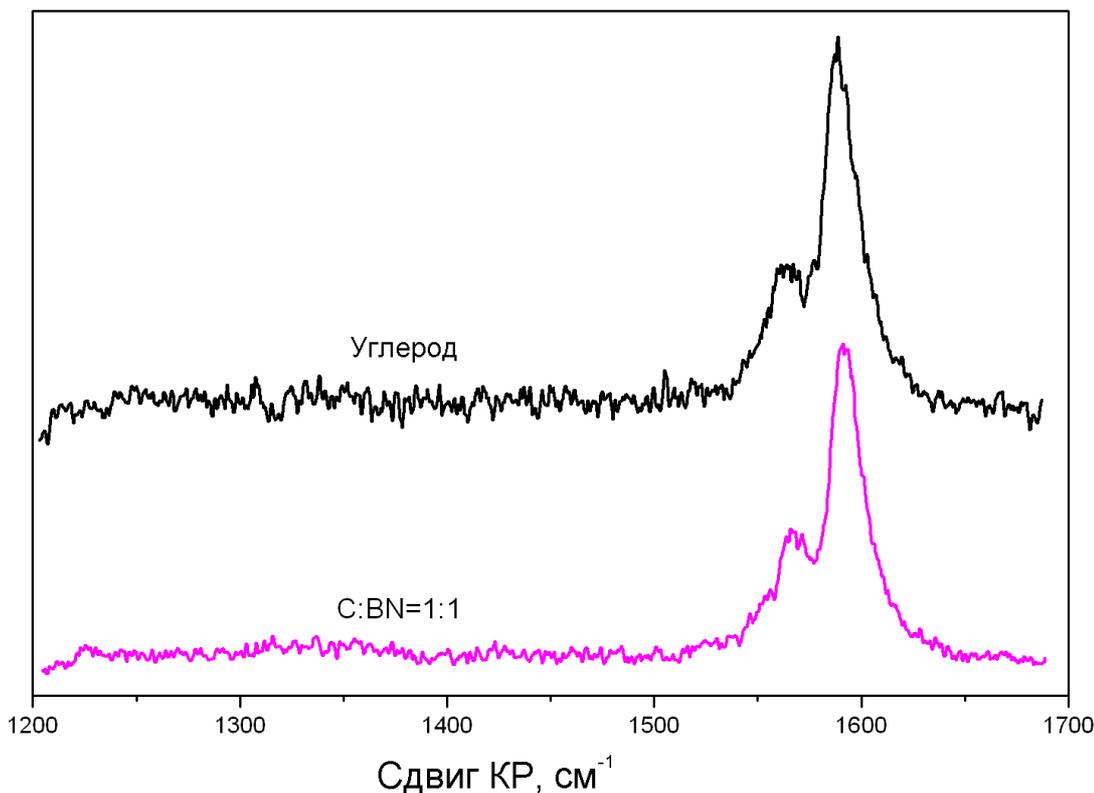


Рисунок 15. Спектры КР образцов сажи, полученных из каталитических смесей без добавок (вверху) и с добавлением нитрида бора (внизу).

синтезированным материалом был сделан вывод, что в образце, синтезированном из каталитической смеси с большой концентрацией h-BN, содержание нанотрубок уменьшено по сравнению с образцами из немодифицированных каталитических смесей. Обычно для электродугового синтеза концентрация нанотрубок достигает 20% по массе.

После ультразвуковой чистки и ультрацентрифугирования были проведены повторные исследования спектров КР тех же исходных образцов. На рис. 16 показана форма полосы их дыхательных мод КР как наиболее чувствительная к изменению электронной структуры исследуемого материала. На спектрах видны сдвиги в сторону высоких частот максимумов интенсивности дыхательной моды на частоте $\sim 180 \text{ см}^{-1}$ с увеличением концентрации нитрида бора в каталитической смеси. Величина сдвига в максимуме достигает 5 см^{-1} . Также при добавлении нитрида бора в каталитическую смесь исчезает пик в области 150 см^{-1} , соответствующий

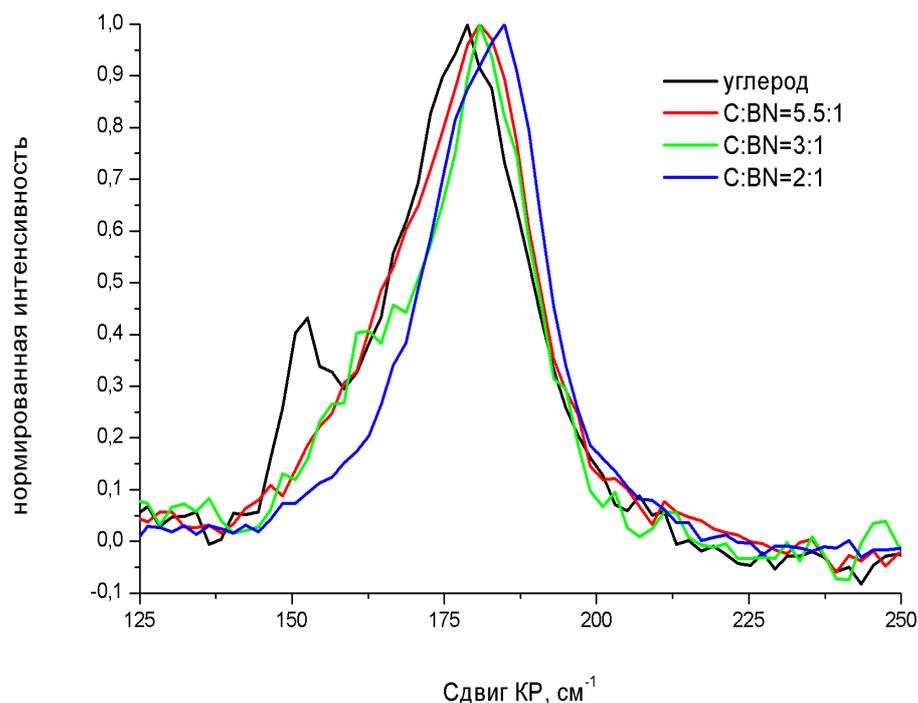


Рисунок 16. Форма полосы дыхательных мод КР для образцов, синтезированных из каталитических смесей с различным соотношением BN:C.

нанотрубкам большого диаметра — обычно для данного метода синтеза и используемых катализаторов диаметр получаемых нанотрубок лежит в диапазоне 1,4-1,6 нм.

Также были получены спектры оптического поглощения (рис. 17). Из спектров оптического поглощения видно, что увеличение концентрации

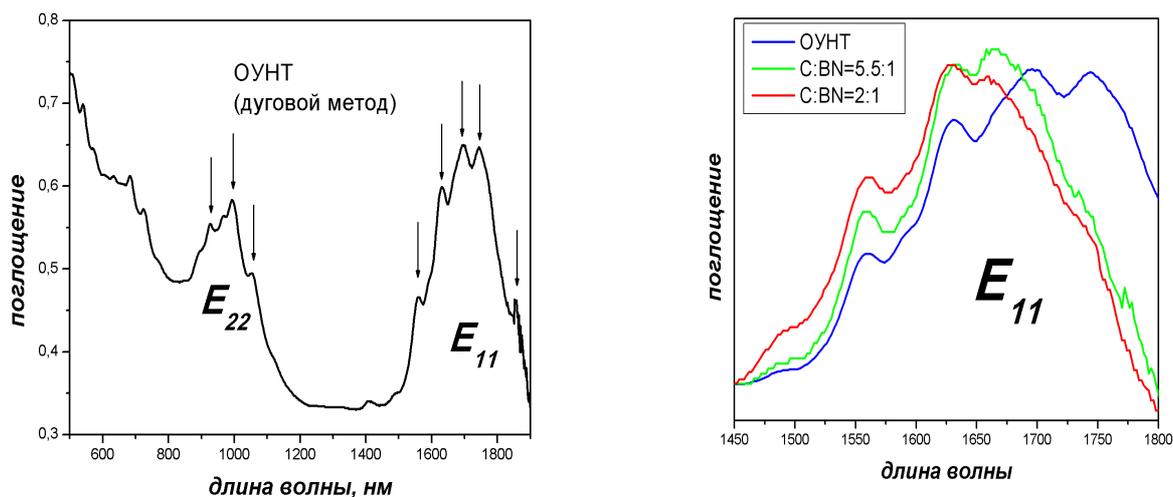


Рисунок 17. Спектры поглощения чистых (слева) и синтезированных из каталитических смесей с добавлением нитрида бора ОУНТ(справа) [77].

нитрида бора в каталитической смеси приводит к сдвигу пиков поглощения в более высокочастотную область по сравнению с немодифицированными нанотрубками. Фактически происходит перераспределение пиков поглощения, без выраженного смещения их центров, что обычно обуславливается увеличением концентрации трубок некоторого диаметра в исследуемой смеси. В данном случае это трубки малого диаметра, увеличение относительной доли которых в смеси отчасти согласуется и спектрами КР данных образцов. Более детальный анализ сделан в работах [77; 78; 80]. Однако предположение об увеличении концентрации нанотрубок малых диаметров не согласуется с непосредственными микроскопическими наблюдениями, поскольку в них была отмечена тенденция увеличения диаметров нанотрубок с увеличением концентрации BN в каталитической смеси. Статистически достоверного микроскопического анализа не проводилось.

В работе [39] были измерены эмиссионные характеристики синтезированных образцов. Полученные эмиссионные характеристики обладали особенностями, обычно означающими изменение структурных свойств исследуемых материалов. Обнаруженные особенности были тем более выраженными, чем больше была концентрация нитрида бора в исходной каталитической смеси. Это также может являться косвенным свидетельством встраивания нитрида бора в структуру углеродной нанотрубки.

Форма и положение тангенциальной моды КР образцов, синтезированных из модифицированной каталитической смеси, полностью совпали с таковыми для чистых одностенных углеродных нанотрубок. В любом случае, изменения в тангенциальной моде не всегда связаны однозначным образом с изменениями в структуре нанотрубки или в её элементном составе. Более информативной является полоса дыхательных мод, которая вследствие резонансного характера рассеяния содержит также информацию об электронной структуре исследуемого материала (рис. 16). Если исходить из

предположения, что в синтезированном образце в случае успешного легирования углеродных нанотрубок будут также находиться и чистые углеродные нанотрубки, то помимо сдвигов спектров должно наблюдаться ещё и их уширение. Это связано с тем что спектры КР получаются с макроскопической — по сравнению с размерами нанотрубок — площади и, как следствие, содержат в себе информацию о характеристиках ансамбля нанотрубок. Тем не менее, уширения дыхательных мод не наблюдается.

При сравнении спектров КР нескольких разных образцов сдвиг положения дыхательной моды может объясняться, например, изменением степени взаимодействия углеродных нанотрубок между собой или с полимерной матрицей. При этом величина сдвига может достигать вплоть до 15 см^{-1} , что укладывается в рамки наблюдаемых явлений. С другой стороны, анализ спектров оптического поглощения указывает на изменение состава нанотрубочной эмульсии по сравнению со случаем немодифицированной каталитической смеси. С учётом отсутствия на спектрах дыхательной моды пика, отвечающего за трубки больших диаметров, можно с уверенностью говорить о том что добавление h-BN в каталитическую смесь ингибирует рост одностенных углеродных нанотрубок больших диаметров.

Наблюдаемые явления также могут объясняться легированием одностенных углеродных нанотрубок. Тем не менее, изменения в оптических свойствах не носят настолько выраженный характер, чтобы это можно было однозначно утверждать.

Таким образом:

1. Полученные нанотрубки были охарактеризованы с помощью спектроскопии КР, спектроскопии поглощения и электронной микроскопии высокого разрешения. В полученных спектрах наблюдались отличия от спектров чистых углеродных нанотрубок, свидетельствующие о возможном

встраивании фрагментов BN в структуру углеродной сетки.

2. Была продемонстрирована возможность синтеза одностенных нанотрубок электродуговым методом при использовании катализатора с различным содержанием нитрида бора по отношению к графиту (вплоть до 50% по массе).

3. При увеличении концентрации BN в исходной каталитической смеси было обнаружено перераспределение интенсивностей компонент, составляющих полосу дыхательных мод КР, в пользу высокочастотных компонент.

4. Было предложено несколько механизмов, объясняющий такое перераспределение, и выдвинуто предположение, что этот сдвиг связан со встраиванием нитрида бора в стенки углеродных нанотрубок. Изменения, наблюдаемые в спектрах КР, были подтверждены наблюдением небольшого увеличения ширины запрещенной зоны в спектрах оптического поглощения.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА И ИХ ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА

4.1. Перспективы электродугового синтеза нанотрубок в атмосфере азота.

Для синтеза углеродных нанотрубок методом электрической дуги в качестве буферных газов обычно применяются инертные газы, такие как аргон и гелий. Технология работы с такими газами отработана и даёт стабильные результаты. Основное назначение буферного газа — отвод тепла из зоны испарения в зону синтеза, а также поддержание электрической дуги. Гелий обладает высокой теплопроводностью, и поэтому он хорошо подходит для обеспечения оптимальных условий роста нанотрубок.

Однако буферный газ может использоваться не только для обеспечения теплообмена. Также он может служить сам по себе источником «строительного материала» для нанотрубок, при условии, что он есть в достаточном количестве в зоне роста. При этом такой газ может являться источником легирующих атомов для синтеза модифицированных нанотрубок.

Добавление нитрида бора в каталитическую смесь само по себе оказалось не способным привести к значительному — то есть однозначно наблюдаемому с помощью стандартных методов — уровню легирования углеродных нанотрубок. Во многом это связано с трудностью испарения электрической дугой порошка нитрида бора. Поэтому возникает проблема поиска альтернативных способов доставки легирующих атомов в зону роста. Следующим логичным вариантом представляется разделение источников легирующих атомов. В частности, атомы бора в зоне реакции можно получить добавляя элементный бор В, карбид бора В₄С или борид никеля NiB в каталитическую смесь. Атомы азота можно получать из буферного газа.

Подобным способом гибридные нанотрубки были синтезированы в институте ONERA, Франция, методом лазерной абляции путём испарения мишени с борсодержащей каталитической смесью в атмосфере азота [63]. Для данного метода использование азотной атмосферы является распространённой практикой, однако для электродугового метода подобные исследования практически не проводились — удалось найти только одну работу на эту тему [81]. Поэтому для проведения дальнейших исследований по легированию углеродных нанотрубок было решено произвести детальное изучение влияния азота как буферного газа на синтез ОУНТ в электродуговом реакторе.

4.2. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в азотной атмосфере.

Для проведения эксперимента была использована каталитическую смесь с массовым соотношением компонентов $C:Ni:Y_2O_3 = 2:1:1$ (стандартная). Необходимо было определить оптимальные для синтеза ОУНТ диапазоны силы тока и давления буферного газа. С учётом меньшей теплопроводности азота ожидалось, что оптимальная сила тока будет меньше, чем для гелиевой атмосферы, так как низкая теплопроводность способствует малым градиентам температур внутри камеры, и подходящих для нуклеации нанотрубок температур можно добиться с меньшей, по сравнению с гелиевой атмосферой, мощностью дуги. Относительно давления азота в литературе имелись противоречивые сведения. Экспериментаторы, работающие с методом лазерной абляции, в своих работах наблюдали увеличение эффективности синтеза с ростом давления азота [82]. С учётом большого сходства методов лазерной абляции и электродугового, можно было предположить, что подобная зависимость эффективности синтеза от давления будет наблюдаться и в нашем эксперименте. Однако в единственной работе, посвящённой электродуговому синтезу нанотрубок в атмосфере азота [81], наблюдался совершенно

противоположный эффект — максимальная эффективность синтеза достигалась при минимально возможном для горения дуги давлении.

Было проведено две серии экспериментов. В первой серии изменялось давление азота в камере от 50 Торр (эмпирически установленное минимально возможное давление для поддержания горения дуги) до 750 Торр (техническое ограничение вакуумной камеры), прочие параметры — сила тока, состав каталитической смеси, расстояние между электродами — оставались неизменными. Сила тока была выставлена на уровне 65 А по причинам, изложенным выше. Во второй серии экспериментов сила тока изменялась от 55 до 85 А, при прочих неизменных параметрах. Для силы тока в 85 А был дополнительно произведён эксперимент с максимально раздвинутыми электродами. При этом напряжение между электродами составило 40В, что даёт 3,4 кВт энергии для максимально эффективного испарения мишени. Оптимальное давление было определено из первой серии экспериментов. При силе тока в 45 А испарения мишени не происходит, при силе тока более 85 А испарение происходит интенсивно и процесс синтеза становится неконтролируемым.

4.3. Оптические исследования углеродного материала, синтезированного в азотной атмосфере.

Полученные неочищенные образцы сажи были исследованы с помощью спектроскопии КР [83]. По сравнению с ОУНТ, синтезированными в атмосфере гелия, интенсивность тангенциальной и дыхательной мод даже в самых лучших случаях была намного меньше. Несмотря на то, что спектроскопия КР, в общем случае, не может давать количественных характеристик исследуемых образцов, опыт исследования нанотрубосодержащих материалов позволяет сделать вывод о том, что эффективность синтеза нанотрубок в атмосфере азота ниже, чем в атмосфере гелия.

На рис. 18 представлено семейство спектров КР образцов, синтезированных при различных давлениях в камере. В спектрах видны характерные для нанотрубок раздвоенные G пики, для образцов с наибольшей концентрацией нанотрубок удалось зарегистрировать спектры дыхательных мод. Из рис. 19 можно определить диапазон давлений азота, в котором возможен синтез нанотрубок. При уменьшении концентрации нанотрубок начинают превалировать нерасщеплённая мода G графитизированного углерода и мода D разупорядоченного углерода. Таким образом, можно сделать вывод о том, что синтез углеродных нанотрубок возможен в диапазоне давлений от 100 до 450 Торр, и оптимальный диапазон давлений лежит между 200 Торр и 450 Торр, что противоречит данным, полученным в работе [81]. Такое несоответствие может объясняться расхождениями в составах катализаторов и конструктивными особенностями вакуумных камер.

На рис. 20 показаны спектры образцов сажи, синтезированной с использованием азота в качестве буферного газа при различных значениях силы тока и напряжения. Ввиду слабости зарегистрированных сигналов детальный их анализ и аппроксимация Лоренцевскими функциями не проводилась. Присутствие одностенных углеродных нанотрубок было подтверждено во всех образцах по спектрам КР. Оптимальное значение силы тока находится в диапазоне 55-75 А, что подтверждает первоначальные предположения. Положение максимумов спектров не зависит от мощности дуги. С увеличением мощности дуги происходит незначительное перераспределение дыхательных мод в спектрах КР в сторону низких частот. Это свидетельствует в пользу увеличения числа нанотрубок с большим диаметром при увеличении выделяемой в зоне испарения мощности. С точки зрения механики роста это может быть объяснено тем, что капли катализатора преодолевают больший путь до зоны нуклеации, чем в случае с более низким выделением энергии, из-за уменьшившегося градиента температуры. За время движения успевает

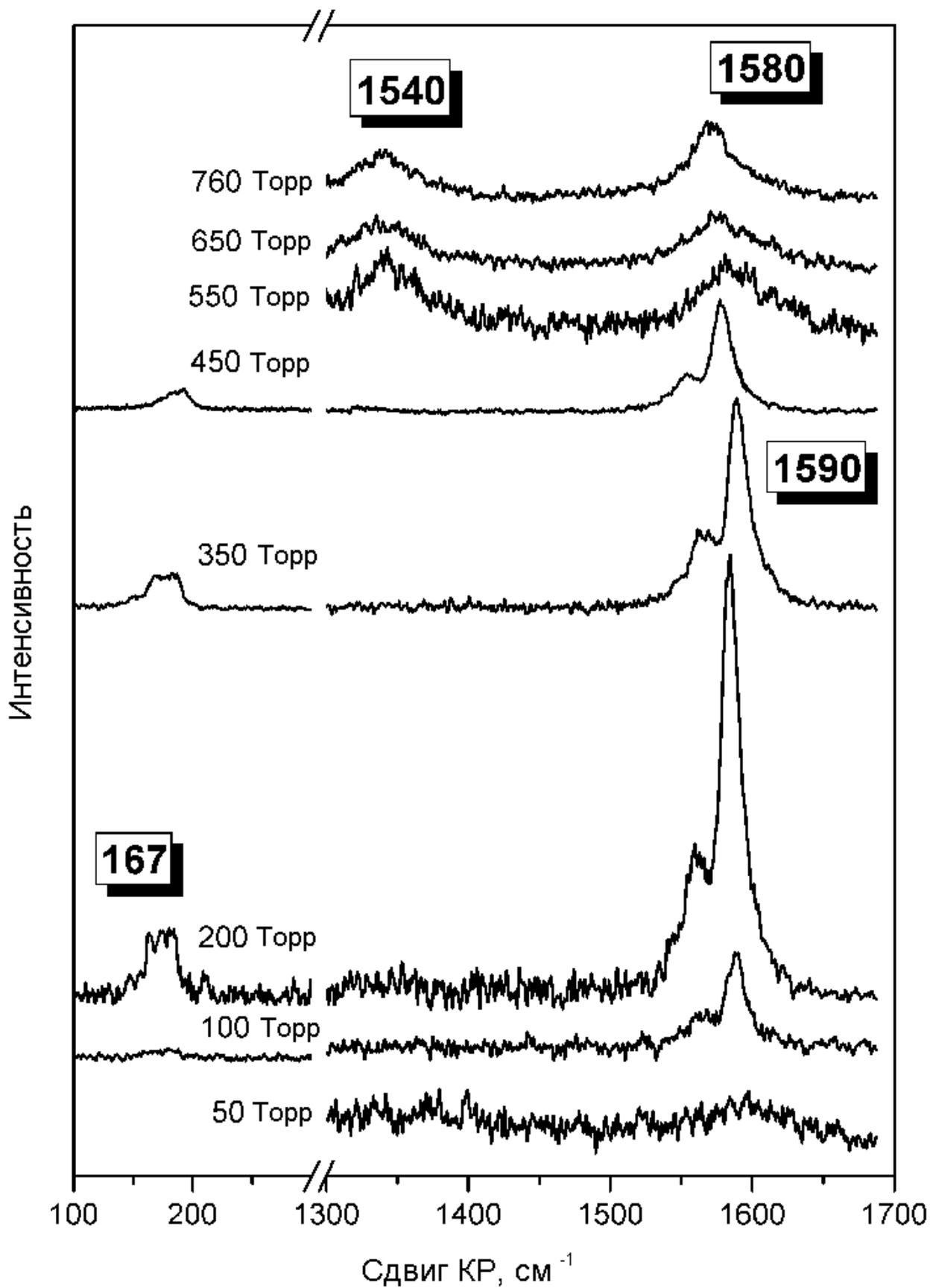


Рисунок 18. Спектры КР образцов сажи, полученной электродуговым методом в атмосфере азота при различных давлениях.

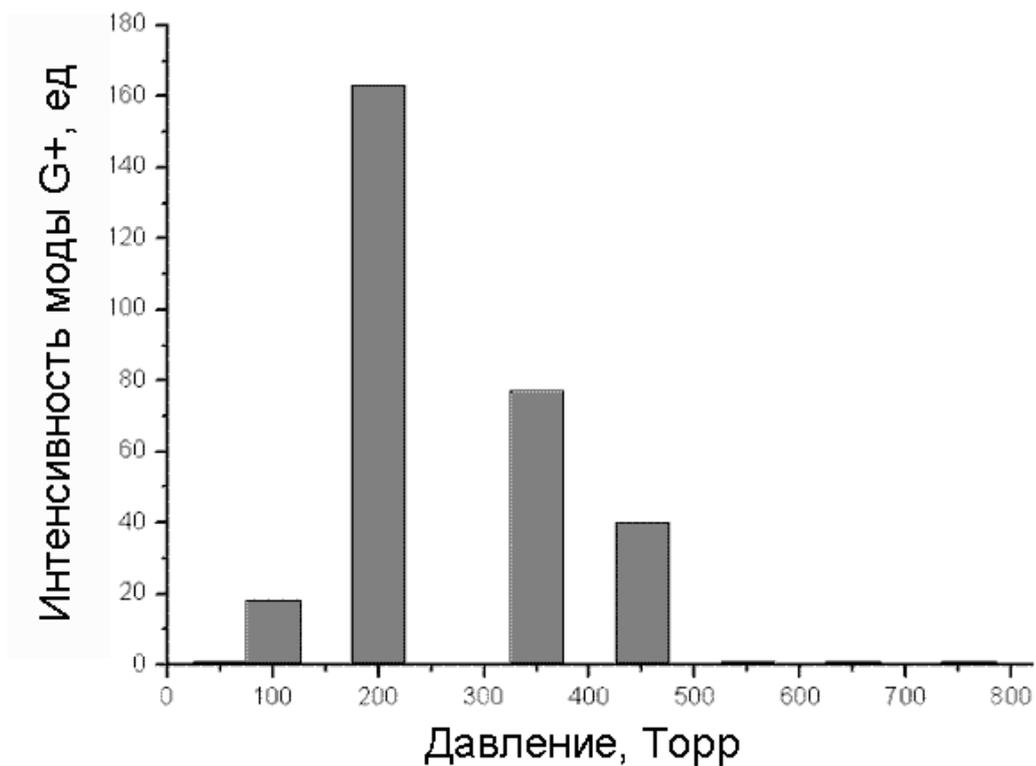


Рисунок 19. Диаграмма зависимости от давления интенсивности G+ моды в спектрах КР синтезированных в азотной атмосфере нанотрубок

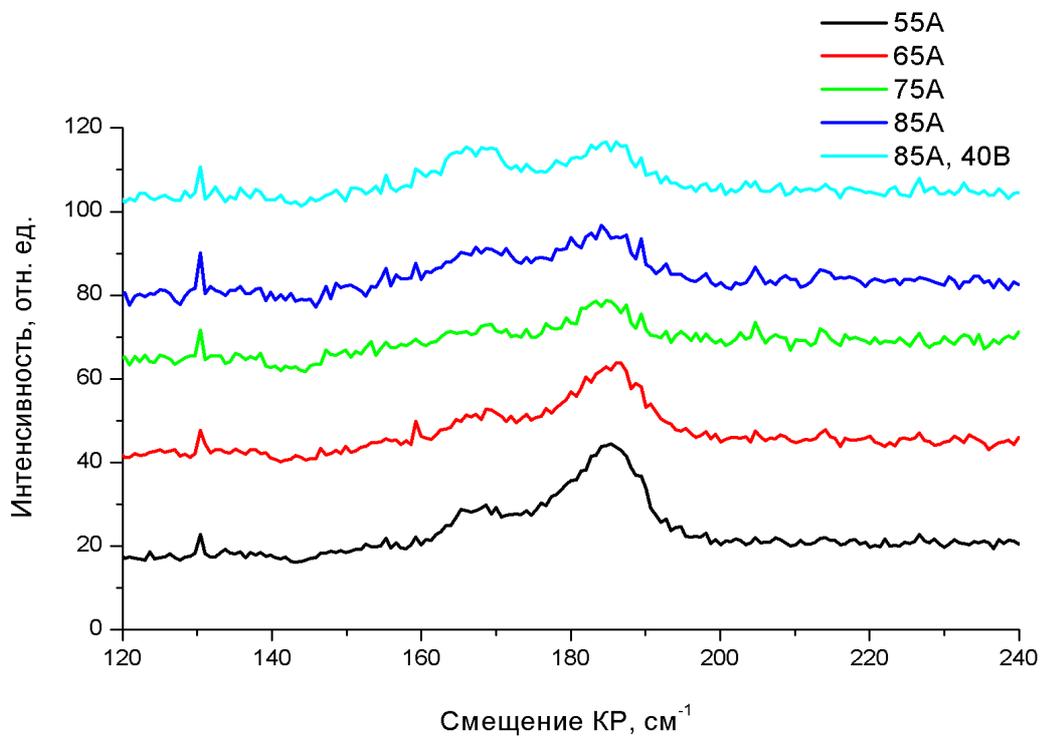


Рисунок 20. Спектры дыхательной моды углеродных нанотрубок, синтезированных в азотной атмосфере при различной мощности дуги.

сформироваться более крупная капля, из которой вырастает нанотрубка большего диаметра. Минимальный размер нанотрубки всё так же ограничен поверхностным натяжением никеля в жидкой фазе, однако общая тенденция такова, что в зоне нуклеации крупные капли преобладают.

Таким образом

1. Фактически впервые были успешно синтезированы методом электрической дуги одностенные углеродные нанотрубки с использованием азота в качестве буферного газа.

2. Были проведены исследования полученных материалов методом спектроскопии КР. На основе этих результатов для данного состава каталитической смеси были определены оптимальные для синтеза значения давления буферного газа и силы тока дуги, а также выявлены диапазоны условий синтеза, при которых рост нанотрубок остаётся возможным.

3. На основании спектров КР было установлено, что изменение силы тока при синтезе влияет на распределение диаметров одностенных углеродных нанотрубок в синтезируемом материале.

4. Был предложен механизм, объясняющий влияние уровня мощности дуги на распределение синтезируемых нанотрубок по диаметрам.

ГЛАВА 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ ИЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СМЕСИ C + BN + B₄C

5.1. Обоснование эксперимента.

Предыдущие исследования показали, что добавление одного только нитрида бора в каталитическую смесь не приводит к заметному уровню легирования углеродных нанотрубок. Также были проведены эксперименты по замене части графита в каталитической смеси карбидом бора B₄C, но они не привели к положительным результатам. При содержании в каталитической смеси карбида бора менее 20% по массе (по отношению к графиту) спектры КР синтезируемых нанотрубок не отличались от спектров КР нанотрубок, полученных из стандартной смеси ничем, кроме резко увеличившегося уровня шума, что говорит о низком содержании нанотрубок в синтезированной саже. При содержании карбида бора более 20% синтез нанотрубок подавлялся полностью.

При легировании нанотрубок на этапе синтеза известной особенностью является затруднённое внедрение атомов бора в кристаллическую решётку графена [6]. Поэтому возможной причиной малого уровня легирования является недостаток атомов бора. Для увеличения вероятности взаимодействия атомов бора с синтезируемой углеродной нанотрубкой необходимо увеличивать локальную концентрацию атомов бора в зоне нуклеации. Для этих целей можно использовать элементный бор, как это было сделано в работе [6], но следует учитывать, что бор является сильным ингибитором нуклеации нанотрубок. Другим подходящим материалом для насыщения катализатора может быть карбид бора, который обладает высокой концентрацией бора на один атом углерода, и при частичной диссоциации может служить готовым строительным элементом для формирования гибридной BNC нанотрубки.

Было решено синтезировать нанотрубки используя каталитическую смесь, модифицированную по сравнению со стандартной ($C:Ni:Y_2O_3 = 2:1:1$) путём добавления в неё 5% BN и 5% B_4C по массе. Такая концентрация примесей при стандартных условиях (составе и давлении буферного газа, силе тока) практически не нарушает процесс нуклеации нанотрубок. С другой стороны, при оптимизированных условиях синтеза нанотрубки могут быть легированными и содержать в себе достаточное количество допанта чтобы их свойства отличались от свойств чистых углеродных нанотрубок.

Основная трудность при работе с карбидом бора, равно как с нитридом бора и чистым бором, является его высокая температура испарения. В эксперименте при больших концентрациях (более 20% по массе) карбида бора в каталитической смеси на вершине мишени формировалась капля из расплавленного карбида бора, что полностью подавляло синтез нанотрубок. Поэтому концентрация карбида бора в исследуемой смеси была выбрана таким образом, чтобы обеспечить максимально возможную степень его испарения. То же самое относится и к нитриду бора, за исключением того, что это соединение обычно минует стадию расплава и сублимирует в газообразное состояние. Дополнительно на повышение эффективности испарения влияет увеличение мощности дуги.

Идея эксперимента заключается в следующем. На основании предыдущих наблюдений был сделан вывод, что тепловыделения в зоне испарения, обеспечиваемого электрической дугой, при стандартных условиях не хватает для эффективного легирования углеродных нанотрубок по обозначенным выше причинам. Следовательно, необходимо проследить влияние мощности дуги на свойства получаемых из модифицированной каталитической смеси нанотрубок. Это внесёт больше ясности в вопрос о легировании углеродных нанотрубок нитридом бора.

Азот, при использовании его в качестве буферного газа, также является

источников легирующих атомов наряду с добавками в каталитической смеси.

5.2. Реализация синтеза.

Были проведены эксперименты по синтезу нанотрубок с использованием двух видов буферных газов — гелия и азота. Для каждого из газов было проведено 2 серии экспериментов. В первой серии использовалась стандартная каталитическая смесь с соотношением компонентов $C : Ni : Y_2O_3 = 2 : 1 : 1$, во второй серии к графиту в каталитической смеси было добавлено 5% BN и 5% B_4C (по массе). Давление в камере синтеза устанавливалось перед началом синтеза для гелия 420 Торр, для азота 350 Торр, и в дальнейшем не контролировалось. Сила тока варьировалась от 55А до 85А для азотной атмосферы, и от 75А до 105А для гелиевой атмосферы. Также для максимальных токов в каждой серии был проведён синтез с напряжением между электродами в 40 В.

5.3. Исследование синтезированных материалов с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Полученная в результате синтеза неочищенная сажа была исследована с помощью спектроскопии резонансного КР. Основное внимание уделялось исследованию спектров дыхательных мод синтезированных образцов [84].

Спектры КР образцов сажи, полученной при синтезе электродуговым методом в гелиевой атмосфере из немодифицированной каталитической смеси представлены на рис. 21. Каждый спектр дыхательной моды был аппроксимирован суммой двух — и для спектра КР образца, синтезированного при токе в 85 А, суммой трёх — лоренцевских функций. Каждый лоренциан соответствует одному диаметру нанотрубок, дающему основной вклад в спектры дыхательных мод. Из семейства графиков видно, что с увеличением мощности дуги происходит незначительное перераспределение между

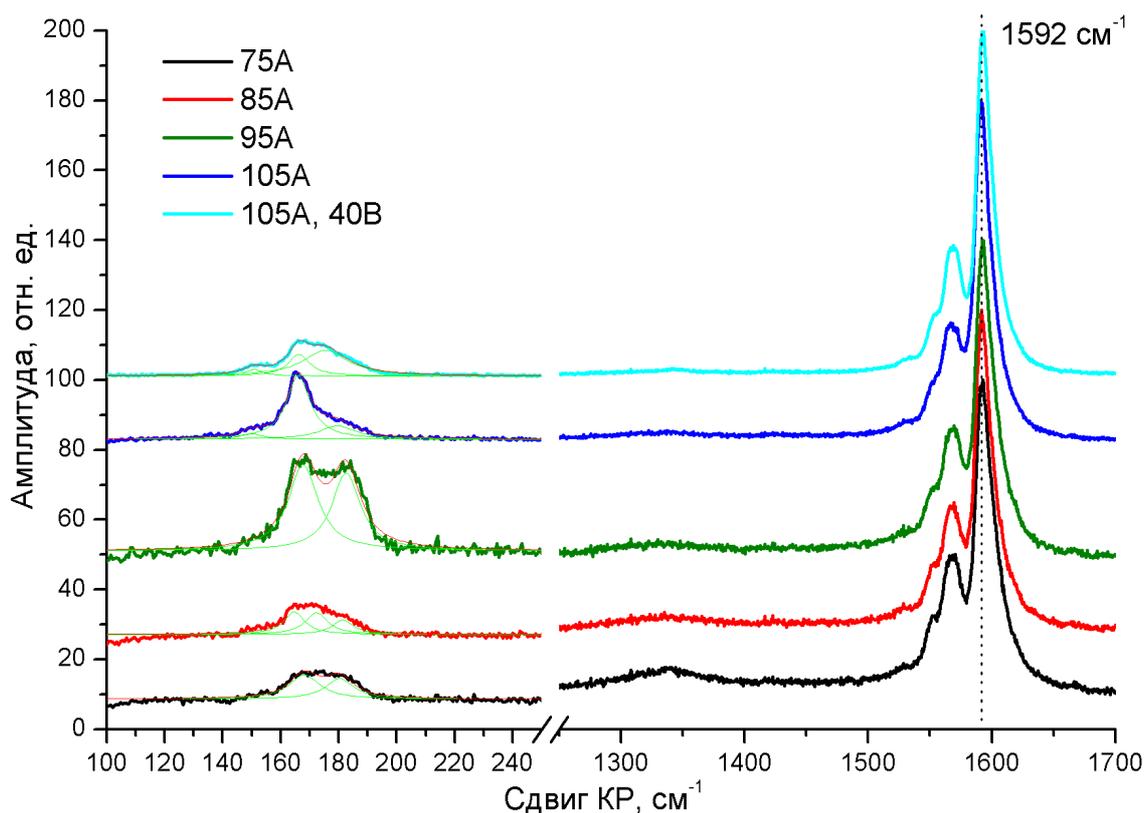


Рисунок 21. Спектры КР образцов, синтезированных в атмосфере гелия из немодифицированной каталитической смеси. Семейство по мощности дуги.

интенсивностями максимумов дыхательной моды в сторону низких частот. Это говорит об увеличении среднего диаметра нанотрубок в общем распределении в сторону больших диаметров, от 1,35 нм к 1,55 нм. Возможный механизм этого явления был описан в главе 4. В целом, можно утверждать что свойства ОУНТ, синтезированных из немодифицированной каталитической смеси в атмосфере гелия, от мощности дуги зависят слабо. Это также подтверждается спектрами оптического поглощения (не приводятся).

На рис. 22 представлены спектры КР образцов сажи, синтезированной в атмосфере азота из немодифицированной каталитической смеси. Основные заключения уже изложены в главе 4. В отличие от случая с гелиевой атмосферой, происходит более выраженное перераспределение дыхательной моды в сторону низких частот. Это может быть связано, опять же, с

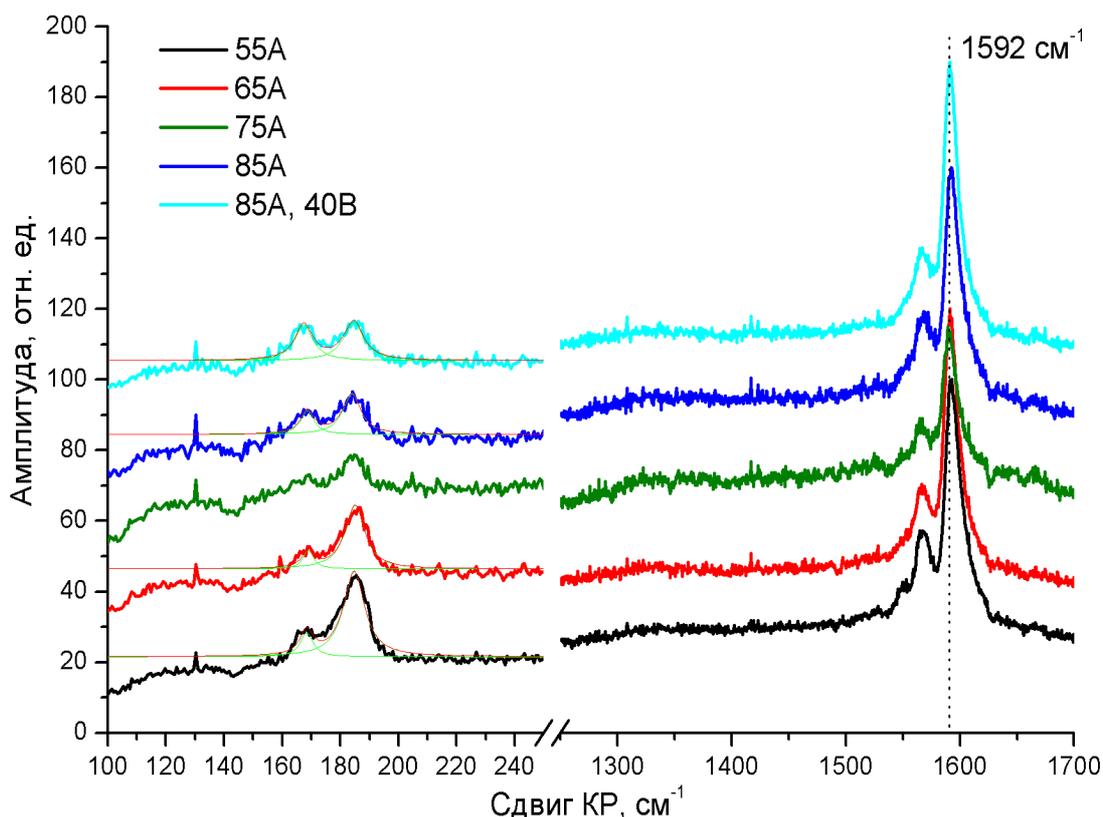


Рисунок 22. Спектры КР образцов, синтезированных в атмосфере азота из немодифицированной каталитической смеси. Семейство по мощности дуги.

увеличением доли углеродных нанотрубок большого (1,55 нм) диаметра. С другой стороны, энергии дуги достаточно для диссоциации азота, поэтому возможность легирования углеродных нанотрубок не исключается.

Для проверки гипотезы легирования нанотрубок была предпринята попытка получения спектров оптического поглощения эмульсий на основе этой сажи. Однако, несмотря на все усилия, оптического качества эмульсии достигнуть не удалось, и все спектры характеризовались сильным поглощением во всём доступном для спектрометра диапазоне длин волн. Поэтому плёнки на основе нанотрубок, синтезированных в азотной атмосфере, не изготавливались.

В тангенциальных модах обоих семейств спектров КР нет никаких особенностей, эти спектры соответствуют полупроводниковым нанотрубкам, которые возбуждаются лазером с энергией фотонов в 2,41 эВ.

Отдельно следует отметить отсутствие выраженной моды D

практически во всех рассматриваемых спектрах. Из этого можно сделать вывод что количество нанотрубок с дефектами в синтезированных образцах минимально.

На рис. 23 показаны спектры КР дыхательных мод образцов, синтезированных в атмосфере гелия из каталитической смеси с добавлением VN и V_4C . При малых токах (75А и 85А) разница в распределении дыхательных мод практически отсутствует. Это говорит о малом влиянии примесей в каталитической смеси на процессы нуклеации нанотрубок. Однако с ростом силы тока и тепловыделения в дуге происходит перераспределение дыхательных мод — в отличие от случая с немодифицированной каталитической смесью, теперь уже в сторону высоких частот. Также наблюдается сдвиг мод вправо, плавно возрастающий по мере увеличения мощности дуги, и достигающий 5 см^{-1} . Таким образом, наблюдается картина,

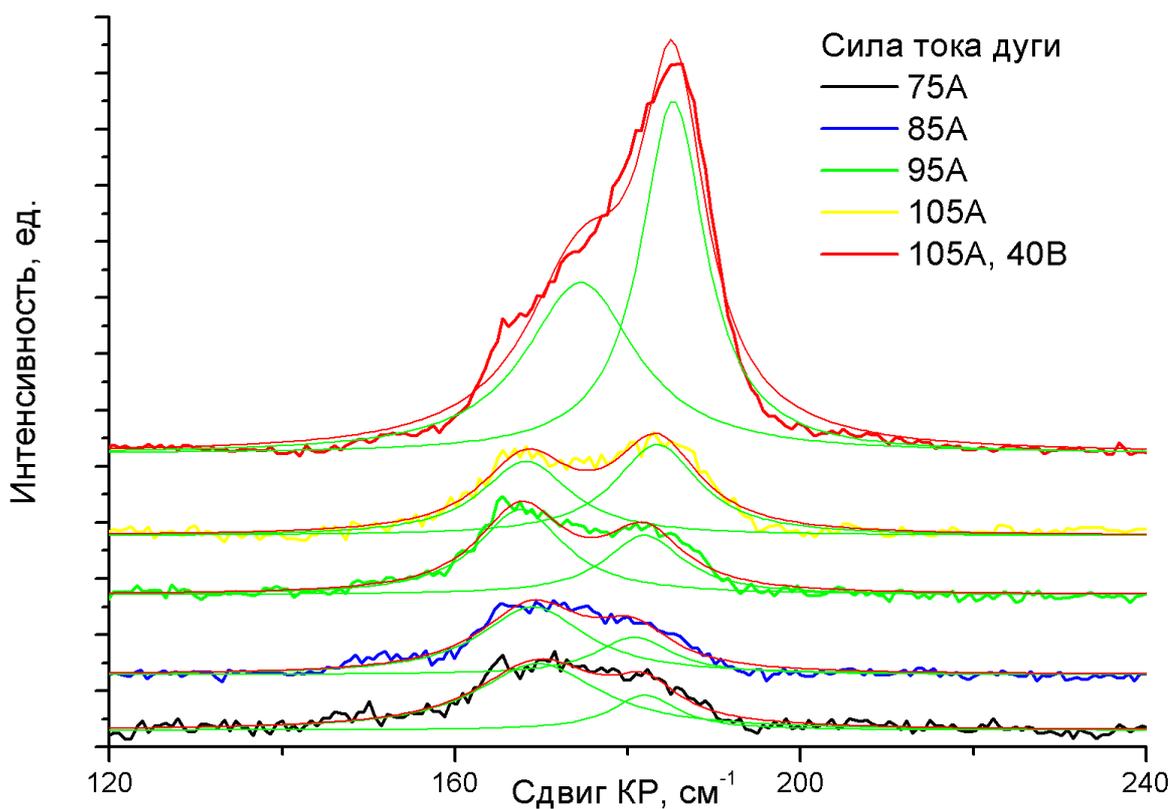


Рисунок 23. Спектры КР дыхательных мод образцов, синтезированных в атмосфере гелия из каталитической смеси с добавлением VN и V_4C .

сходная с той, что наблюдалась в главе 3, с той разницей что увеличение концентрации активных компонентов в зоне роста нанотрубок достигается не путём увеличения концентрации легирующих добавок в каталитической смеси, но путём лучшего их испарения.

Для прямого наблюдения запрещённой зоны полученного наноматериала были подготовлены суспензии нанотрубок на основе carboximethylcellulose. В процессе изготовления оптических плёнок на основе этих суспензий выяснилось, что синтезированный материал неоднороден по составу. Результаты одного из замеров представлены на рис. 24. Для данного образца наблюдается сильное перераспределение полос поглощения в область коротких длин волн, изменение ширины запрещённой зоны при этом достигает 0,13 эВ. Для других образцов смещение не столь выражено, достигая величины



Рисунок 24. Спектры поглощения модифицированных нанотрубок при максимальной мощности дуги (синий), немодифицированных при максимальной мощности дуги (красный), немодифицированных при обычной мощности дуги (чёрный). Гелиевая атмосфера.

порядка 50 нм в случае нанотрубок, синтезированных из модифицированной каталитической смеси при максимальной мощности дуги, что соответствует увеличению ширины запрещённой зоны на 0,05-0,06 эВ в предельном случае. (рис. 25). В сравнении с теоретическими предсказаниями это соответствует уровню легирования менее 10%. На рис. 25 следует также отметить менее выраженный характер пиков поглощения по сравнению с рис. 24. Это связано с тем, что в случае суспензий нанотрубки не успевают снова объединиться в пучки, в то время как в процессе сушки полимерных плёнок частичное объединение практически неизбежно.

На следующем рисунке (рис. 26) показаны спектры КР дыхательных мод образцов, синтезированных в атмосфере азота из каталитической смеси с добавлением BN и V_4C_5 . В полном согласии с предыдущими результатами, здесь также наблюдается сдвиг и перераспределение интенсивностей дыхательных

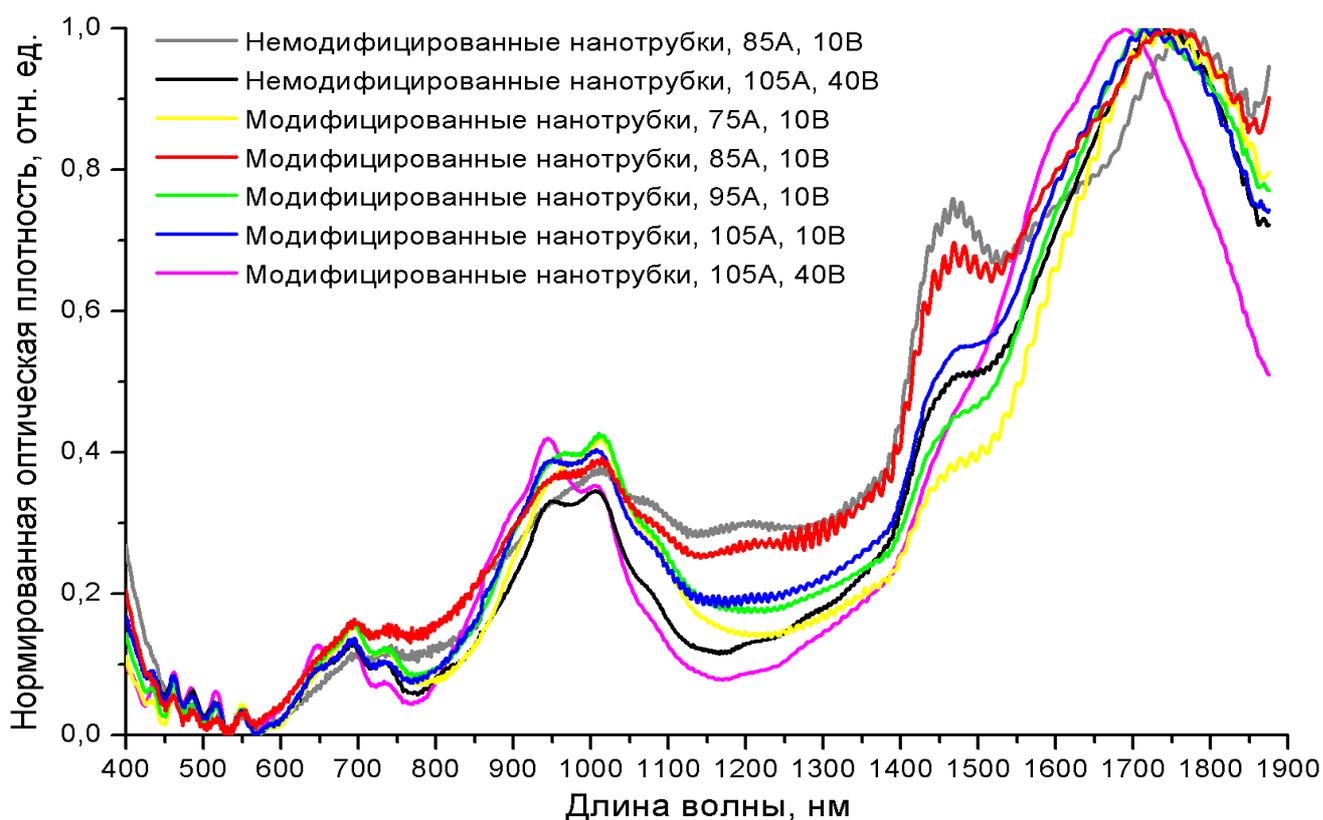


Рисунок 25. Семейство спектров поглощения для полимерных плёнок с нанотрубками, синтезированных в гелии из модифицированной каталитической смеси при различной мощности дуги.

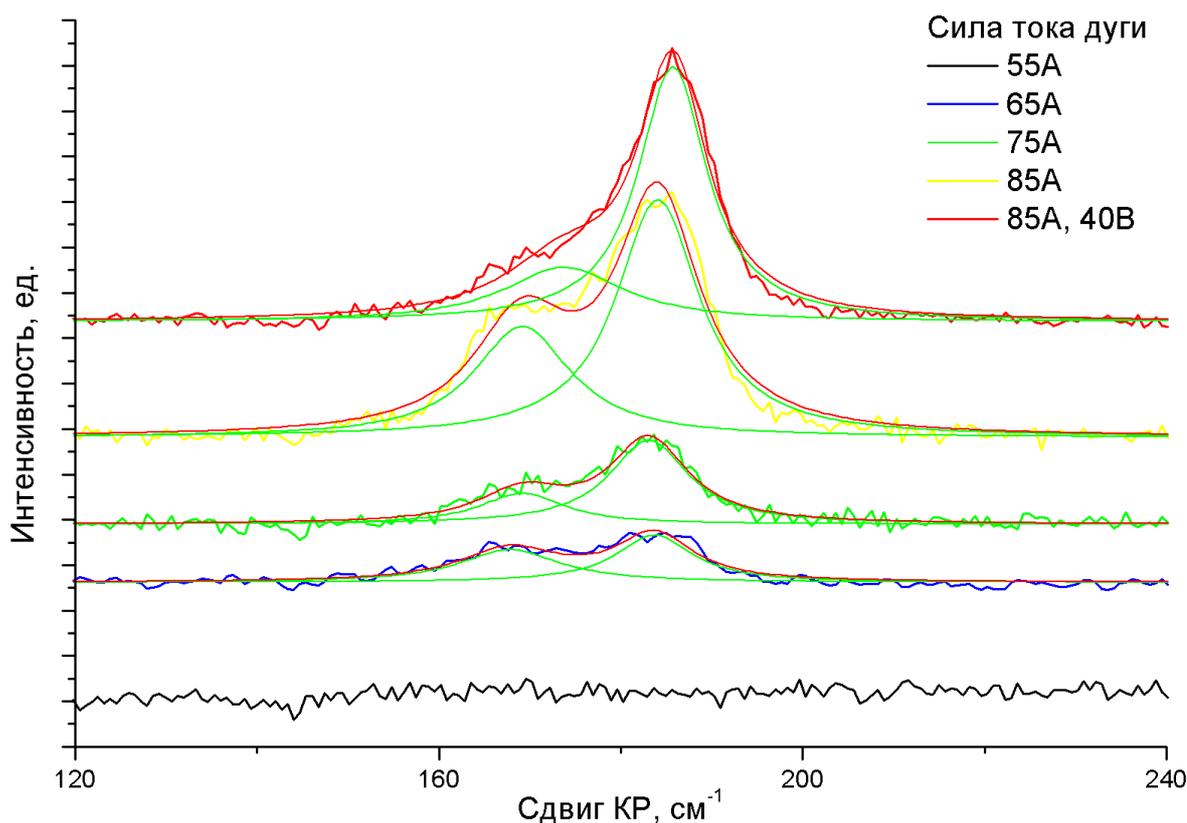


Рисунок 26. Спектры КР дыхательных мод образцов, синтезированных в атмосфере азота из каталитической смеси с добавлением VN и V₄C.

мод в сторону высоких частот. Относительно случая немодифицированной каталитической смеси сдвиг плавно увеличивается по мере увеличения мощности дуги и достигает величины 5 см⁻¹. Как и в главе 3, сдвиг может объясняться изменением условий взаимодействия нанотрубок с окружающей средой, в частности с соседними нанотрубками в пучке; взаимодействие становится более жёстким. Отдельно следует отметить график, соответствующий синтезу из модифицированной каталитической смеси в азотной атмосфере при силе тока в 55 А. Отсутствие характерных признаков наличия нанотрубок говорит о том, что для малых токов даже незначительное количество примесей в каталитической смеси способно полностью разрушить процессы нуклеации нанотрубок.

Наблюдаемые явления в целом укладываются в теорию о возможности

синтеза одностенных гетерофазных BNC нанотрубок методом электрической дуги. В главе 3 увеличение количества активных легирующих элементов и, как следствие, увеличение степени легирования углеродных нанотрубок достигалось за счёт прямого увеличения концентрации легирующего материала. В этой главе тот же эффект был достигнут за счёт более интенсивной активации постоянного количества легирующего сырья и разделения источников легирующих атомов.

Если считать гипотезу об успешном легировании углеродных нанотрубок нитридом бора верной, то перераспределение амплитуд дыхательных мод может быть объяснено, с одной стороны, перестройкой запрещённой зоны в сторону расширения у нанотрубок с большим (1,55 нм) диаметром таким образом, что они уже не имеют резонансного перехода на переходе в 2,41 эВ, и, с другой стороны, более активным вкладом в спектр металлических и полупроводниковых нанотрубок малого (1,35 нм) диаметра, у которых за счёт легирования возникли разрешённые переходы с такой энергией.

Как и в главе 3, наблюдаемые явления могут быть объяснены непосредственно перераспределением диаметров нанотрубок под влиянием побочных веществ в каталитической смеси. С другой стороны, само это распределение может быть прямым следствием легирования углеродных нанотрубок, которые стремятся иметь минимальный диаметр для уменьшения напряжённостей.

Даже незначительная степень легирования приведёт к тому, что модифицированные углеродные нанотрубки будут объединяться в более крупные и более прочные пучки. Это связано с тем, что если обычные трубки объединяются в пучки за счёт слабых ван-дер-Ваальсовых сил, то легированные притягиваются за счёт ионных сил взаимодействия В – N. Такое объединение может объяснять наблюдавшиеся сдвиги дыхательных мод в нанотрубках, синтезированных из модифицированных каталитических смесей [85].

5.4. Полимерные плёнки с использованием нанотрубок, полученных из модифицированной каталитической смеси.

Синтезируемые методом электрической дуги нанотрубки представляют собой рыхлую чёрную сажу, загрязнённую углеродом в различных фазах и частичками катализатора. В таком виде они не подходят для применения в оптических приложениях. Помимо очистки, необходимо придать структурную устойчивость разрозненному конгломерату нанотрубок. В данной работе в качестве структурной основы была выбрана полимерная матрица на основе *carboxymethyl cellulose* (целлюлоза). Для работы с углеродными нанотрубками и их производными важно, что этот полимер обладает поверхностно-активными свойствами, и способствует разделению пучков нанотрубок. Без разделения пучков большинство оптических свойств нанотрубок не проявляется.

Применение целлюлозы позволяет сократить количество этапов при приготовлении полимерных плёнок, поскольку не требуется внедрять очищенные нанотрубки в полимер. На первом этапе происходит ультразвуковое дробление пучков нанотрубок в дистиллированной деионизированной воде одновременно с диспергированием полимера. Концентрация нанотрубосодержащего порошка 0,1%. Концентрация *carboxymethyl cellulose* выбирается из следующих соображений. С одной стороны, увеличение концентрации целлюлозы позволяет эффективно раздробить всё большее количество нанотрубок в исходной саже, тем самым увеличивая их концентрацию в суспензии. С другой стороны, при этом увеличивается вязкость суспензии, что влечёт за собой усложнение второго этапа обработки — ультрацентрифугирования. В данной работе в качестве оптимальной концентрации *carboxymethyl cellulose* был выбран водный раствор 1%.

Ультразвуковая обработка проводилась при мощности 140 ватт в течение 1 часа. Температура обрабатываемых образцов поддерживалась в диапазоне 20-40 градусов, без термостатирования.

На втором этапе проводилось ультрацентрифугирование полученных суспензий при 140 000 g, в течение 2 часов. В результате ультрацентрифугирования формировалась композиция из двух, реже трёх фракций. Всегда присутствовала твёрдая фракция в виде осадка на дне колбы, предположительно состоящая из частичек металлического катализатора, не разбившихся пучков нанотрубок и прочих плотных загрязнений. Детального анализа осадка не проводилось.

Жидкая фракция, в дальнейшем используемая для оптических исследований, чаще всего получалась однородной, степень её прозрачности зависела от концентрации целлюлозы для одного и того же образца сажи, а также сильно менялась от образца к образцу при фиксированной концентрации целлюлозы. Так, для всех образцов, синтезированных с использованием гелия в качестве буферного газа, качество жидкой фракции было достаточным для оптических исследований. В то же время ни для одного из образцов, синтезированного с использованием азота в качестве буферного газа, жидкую фракцию оптического качества получить не удалось. Спектры этих фракций, разбавленных до оптической прозрачности, также не содержали никаких особенностей, говорящих о присутствии в суспензии углеродных нанотрубок. Так как присутствие углеродных нанотрубок в исследуемых образцах было подтверждено с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, наблюдаемые результаты могут объясняться повышенным содержанием аморфного углерода. Частицы аморфного углерода, обладая малыми размерами и вследствие этого плотностью, близкой к плотности раствора целлюлозы, не стратифицируются при ультрацентрифугировании, и для механической очистки от них необходимо использовать более сложные методы.

Изредка формировавшаяся жидкая фракция с плотными непрозрачными вкраплениями, располагающаяся над твёрдой фракцией, детально не изучалась.

После ультрацентрифугирования проводилась спектроскопия

оптического поглощения, в диапазоне от 400 нм до 1400 нм. Для нанотрубок с диаметрами 1,2-1,6 нм, характерными для электродугового метода синтеза, в этом диапазоне содержится информация о переходах E_{11} для металлических нанотрубок и E_{22} для полупроводниковых. На основании этих спектров делалось заключение о пригодности исследуемой суспензии для создания полимерных плёнок.

Пример получаемого спектра приведён на рис 24. Спектры предварительно обрабатывались путём перевода шкалы длин волн в энергетическую для вычитания фона и нормализации. Красная и чёрная линии — спектры поглощения нанотрубок, полученных из немодифицированной каталитической смеси при 40 и 10 вольтах напряжения в дуге. Мощность дуги отличалась, таким образом, в несколько раз — точность измерения напряжения для придвинутых электродов невелика, так как напряжение в этом режиме не является постоянной величиной. Изменения в спектрах поглощения в наблюдаемом диапазоне минимальны. Перераспределение пиков в переходах E_{22} говорит о смещении распределения нанотрубок по размеру в пользу малых диаметров. В то же время наличие ярко выраженного пика в области 860 нм в случае образца сажи, синтезированной из модифицированной каталитической смеси при силе тока 105 ампер и напряжении 40 вольт в атмосфере гелия, говорит о доминирующем влиянии нанотрубок малых — порядка 1,2 нм — диаметров, при практически полном отсутствии пика, отвечающего за трубки больших (1,6 нм) диаметров.

Синтезированная сажа крайне неоднородна по своему составу. Так, только у одного образца суспензии, полученной из сажи, синтезированной в гелии из модифицированной каталитической смеси при максимальном тепловыделении, удалось обнаружить выраженный пик поглощения в области 860 нм (рис. 24). У остальных наблюдался пик в области 950 нм, в то время как в суспензиях, полученных из немодифицированных каталитических смесей, а

также при меньшем тепловыделении, более выражен пик в области 1000 нм.

Предполагалось, что наиболее заметно влияние легирования нанотрубок будет проявляться для переходов E_{11} , особенно для металлических. Если руководствоваться результатами моделирования [11], в этом случае ширина ожидаемой запрещённой зоны, появившейся вследствие легирования, становится сопоставимой с величиной энергии перехода между первыми сингулярностями Ван-Хова полупроводниковых углеродных нанотрубок. В случае металлических нанотрубок наблюдается перераспределение интенсивностей мод, что говорит об изменении в статистике диаметров нанотрубок.

Для изучения перехода E_{11} полупроводниковых нанотрубок, синтезированных в данной работе, необходимо получать спектры поглощения непосредственно плёнок (рис. 27), так как в диапазоне свыше 1400 нм у полученных суспензий доминирует пик поглощения воды на 1800 нм. На третьем этапе приготовления плёнок проводилась сушка полученных суспензий при комнатной температуре естественным путём. Опыт создания плёнок на основе целлюлозы показал, что ускорение процесса сушки может привести к

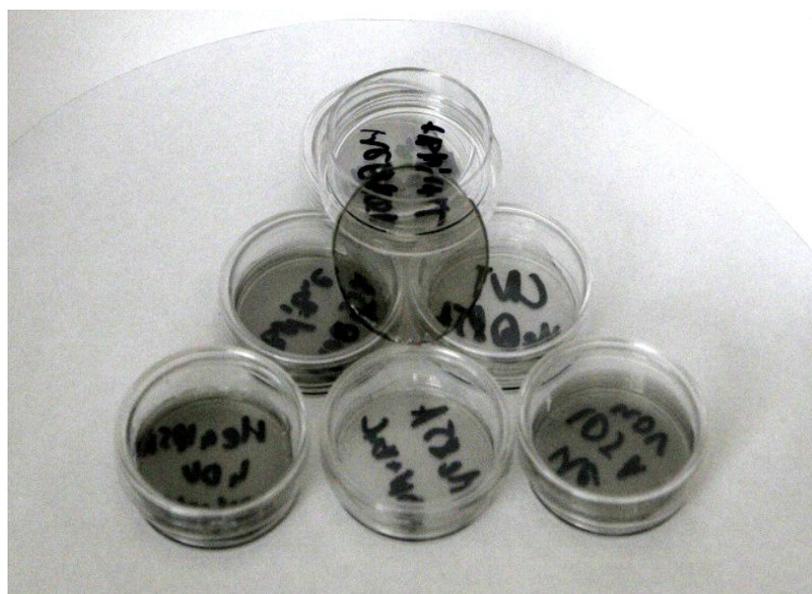


Рисунок 27. Исследуемые полимерные плёнки.

объединению нанотрубок обратно в пучки. Время сушки составило 4 недели.

Взаимодействие нанотрубок с полимерной матрицей приводит, во-первых, к возникновению механических напряжений на их поверхности. Это отражается на фононной структуре для тех мод, которые чувствительны к радиальным напряжениям. Из активных в КР к ним относятся, в первую очередь, дыхательные моды, приводя к сдвигу в высокочастотную область. Во-вторых, так как карбоксиметилцеллюлоза является кислотой, она может взаимодействовать с нанотрубкой, становясь акцептором электронов. Акцепторные примеси же объясняют сдвиг моды G^+ в сторону высоких частот [86].

При возбуждении спектров КР на длине волны 514,5 нм семейство пиков G^+ находится в области 1596-1597 см^{-1} (рис. 28а), что на 4-5 см^{-1} больше сдвига КР этой моды при возбуждении в необработанной нанотрубосодержащей саже. Поскольку на положение моды G^+ , при заданной энергии возбуждения, диаметр нанотрубок не оказывает влияния, при условии что он остаётся в пределах 1,2-1,6 нм, такой сдвиг может быть объяснён исключительно эффектом окружающей среды. В данном случае — взаимодействием с полимерной матрицей. Несмотря на то что легирование нанотрубок также может приводить к сдвигу моды G^+ , одинаковая величина сдвига этой моды для нанотрубок, полученных как из модифицированной каталитической смеси, так и из немодифицированной, не позволяет сделать такое предположение.

Так как у одиночных нанотрубок по сравнению с объединёнными в пучки ширина резонансного окна в несколько раз меньше (10 мЭв против 60-90 мЭв), то в спектре присутствует вклад от меньшего количества разновидностей нанотрубок, и поэтому отсутствует пик в области 165 см^{-1} (рис. 28b).

В области дыхательной моды не удалось получить достаточно качественные спектры для анализа с помощью лоренцевских функций и

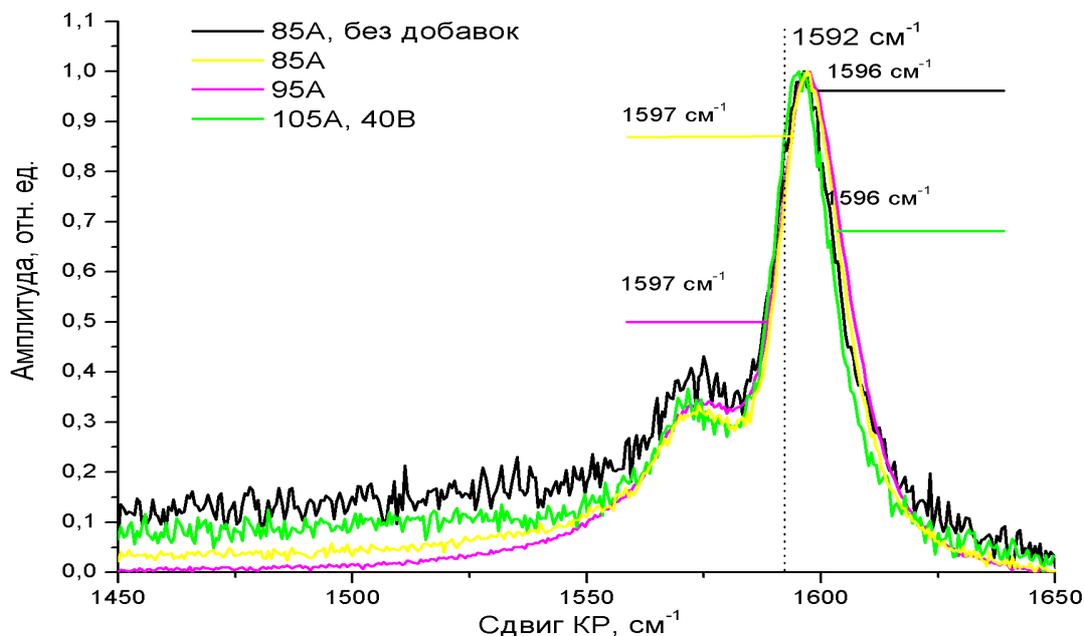


Рисунок 28а. Тангенциальная мода нанотрубок в целлюлозных плёнках. Семейство по параметрам мощности дуги и наличию примесей. Возбуждение на 514 нм.

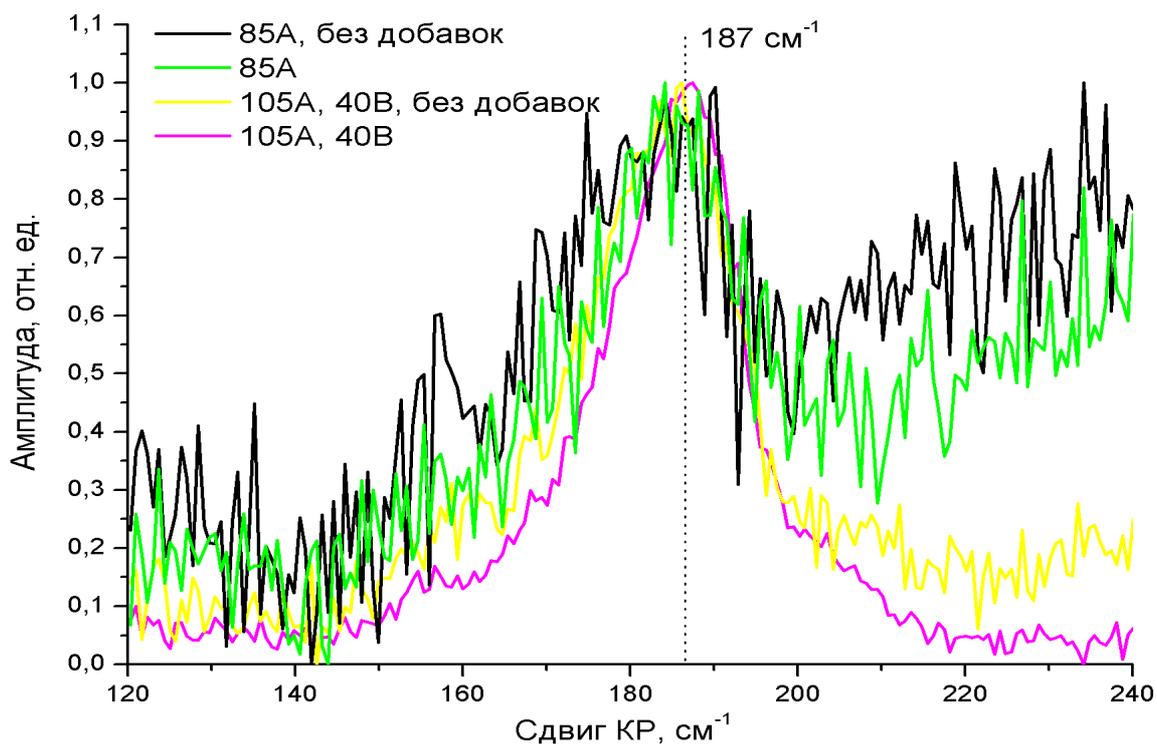


Рисунок 28б. Дыхательная мода нанотрубок в целлюлозных плёнках. Семейство по параметрам мощности дуги и наличию примесей. Возбуждение на 514 нм.

проверки гипотезы о взаимодействии между нанотрубками в пучке и его влиянии на сдвиг дыхательной моды.

При возбуждении спектров КР на длине волны 647 нм семейство пиков G^+ находится в области 1592 нм (рис. 29а), что также на $4\text{-}5\text{ см}^{-1}$ больше сдвига КР в саже (рис. 29б). При возбуждении на этой длине волны в резонансе находятся в основном нанотрубки с металлическими характеристиками проводимости, с характерной формой расщеплённой моды G . Форма моды G -асимметрична и описывается уравнением Брейта-Вигнера-Фано, в то время как моды G^+ и моды G^- полупроводниковых нанотрубок имеют лоренцевскую форму. Моды G^- обладают чувствительностью к геометрии нанотрубок, соотношение интенсивностей мод G^+/G^- может свидетельствовать об изменениях в структуре наблюдаемых нанотрубок. Так, соотношения G^+/G^- плёнок с нанотрубками, синтезированными при максимальном тепловыделении и отличающимися составом каталитической смеси, отличаются, при том что в спектрах дыхательных мод, полученных при возбуждении на 514,5 нм и 647 нм отличий нет. Мода G^- металлических нанотрубок также обладает повышенной чувствительностью к изменению их электронных характеристик, поэтому изменения в ней могут свидетельствовать о легировании нанотрубок. Ранее упоминалось, что наиболее чувствительными к малым уровням легирования должны быть именно металлические нанотрубки.

В области дыхательной моды можно выделить однозначную зависимость положения максимумов от мощности дуги, достигающей величины в 10 см^{-1} . При этом от состава каталитической смеси эти положения практически не зависят. Поскольку в плёнках находятся в основном одиночные нанотрубки, можно сделать вывод, что для данного типа нанотрубок (с разрешённым переходом в 1,92 эВ) мощность дуги оказывает определяющее значение на распределение по диаметрам. Однако в спектрах поглощения тех же плёнок есть зависимость в рамках одинаковой мощности дуги от наличия

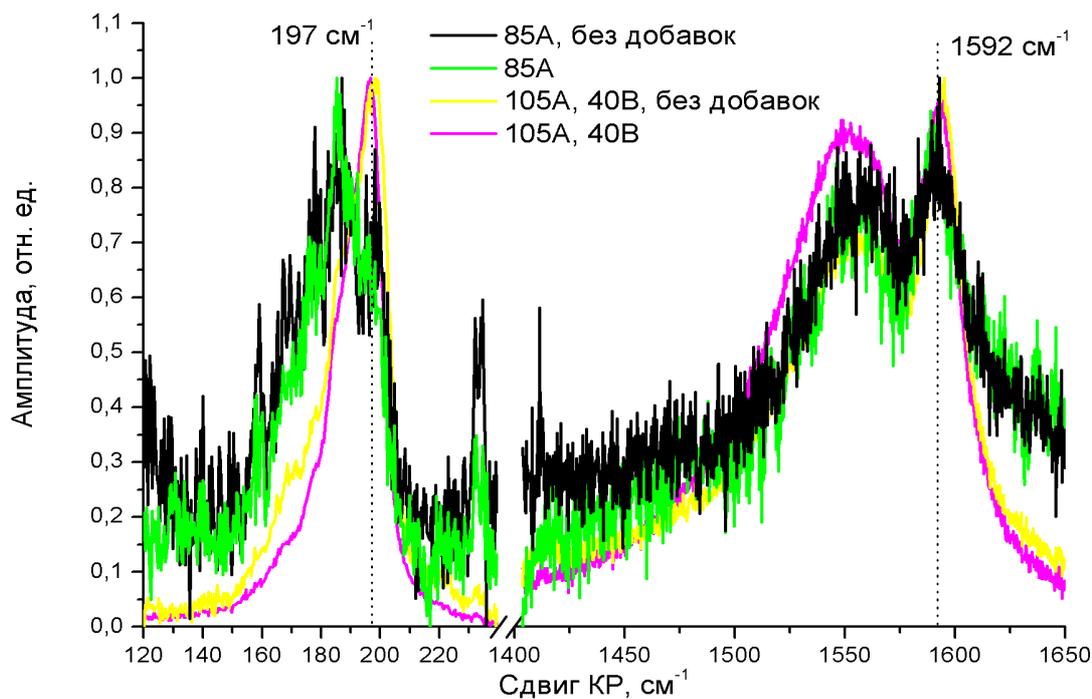


Рисунок 29а. Спектры КР целлюлозных плёнок, полученные при возбуждении на 647 нм. Семейство по параметрам мощности дуги и составу каталитической смеси.

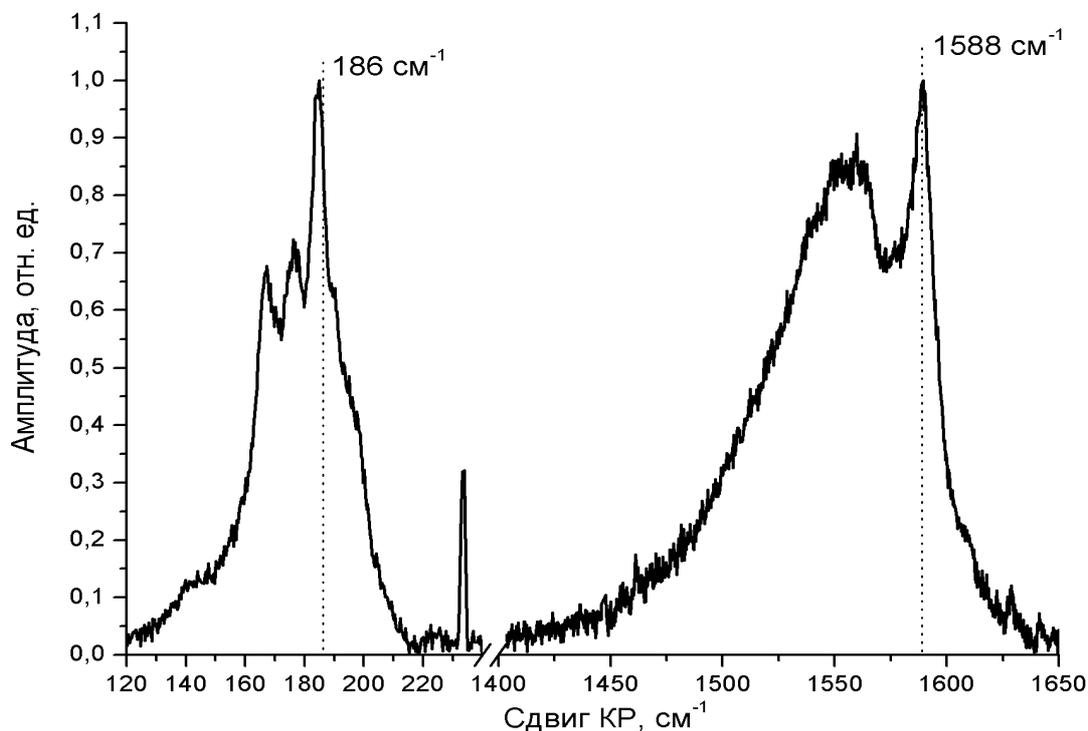


Рисунок 29б. Спектр КР нанотрубок без целлюлозной матрицы, полученный при возбуждении на 647 нм.

легирующих примесей сдвига максимумов поглощения, что может означать легирование углеродных нанотрубок.

5.5. Генерация ультракоротких импульсов в оптоволоконных лазерах.

Одним из способов превращения лазера непрерывного действия в импульсный является использование насыщающихся поглотителей. Эти элементы обеспечивают селективное подавление временных мод, не обладающих достаточной мощностью для преодоления пороговой величины, характерной для данного насыщающегося поглотителя, и, таким образом, создают оптимальные условия для существования единственной временной моды.

На рисунке 30а показана принципиальная схема импульсного лазера, сделанного на основе насыщающегося поглотителя с углеродными нанотрубками. Поглотитель помещается между зеркалом резонатора и активной средой, или непосредственно в разрыв кольцевого резонатора в случае оптоволоконных лазеров.

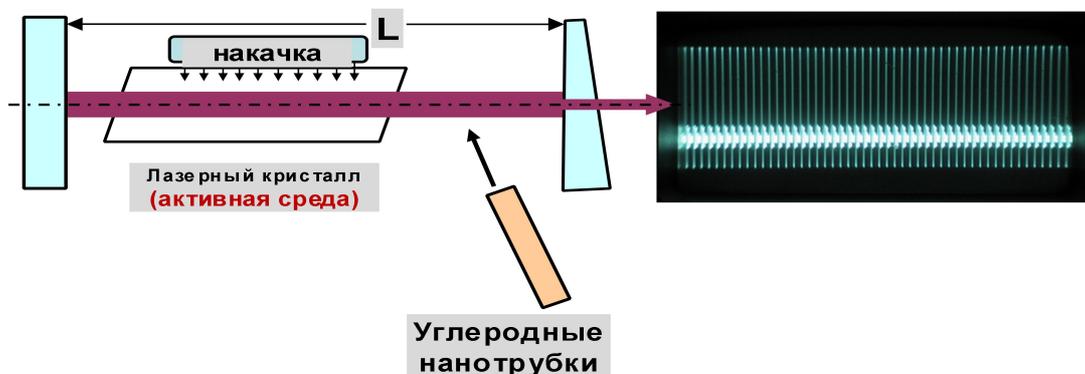
Для формирования ультракоротких импульсов использовалась плёнка, содержащая нанотрубки, синтезированные из модифицированной каталитической смеси при максимальной мощности дуги. Благодаря достигнутому расширению запрещённой зоны на 0,06 эВ и, как следствие, сдвигу максимума поглощения в более коротковолновую область на 50 нм, удалось получить генерацию ультракоротких импульсов на длине волны 1570 нм (рис. 30с) и длительностью около 130 фс (рис. 30b). Такая длительность импульса была достигнута сочетанием двух механизмов насыщающегося поглощения: медленного, в поглотителе на основе нанотрубок, и быстрого, на основе нелинейного эффекта Керра в полости оптоволокна.

Самосинхронизация мод:

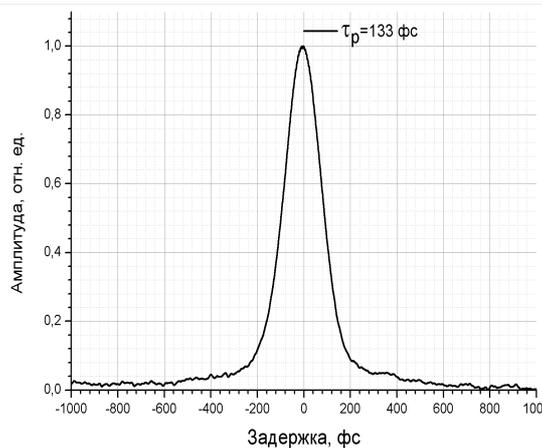
Непрерывное лазерное излучение →

цуг фемтосекундных импульсов

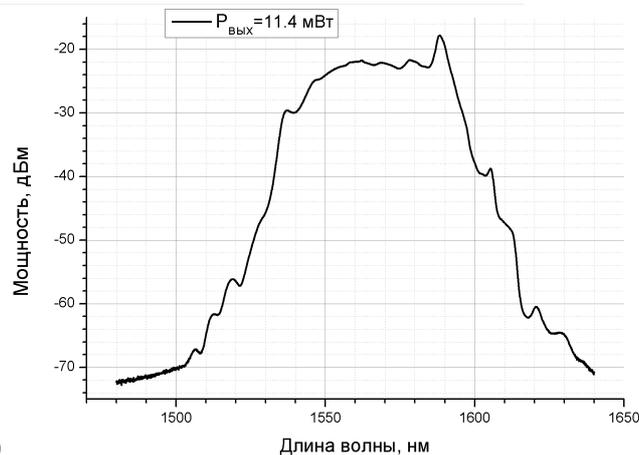
Выходящее излучение



a)



b)



c)

Рисунок 30. а) Принципиальная схема создания импульсного лазера;
б) автокорреляционная функция получаемых импульсов;
с) спектр получаемых импульсов.

Таким образом:

1. Впервые из каталитической смеси, содержащей добавки VN и V_4C_5 , были синтезированы одностенные нанотрубки.
2. На основе синтезированных нанотрубок были создан полимерный композит.
3. Были проведены исследования свойств полученных материалов методами спектроскопии резонансного КР и спектроскопии оптического

поглощения.

4. Была обнаружена корреляция между мощностью электрической дуги и сдвигом максимумов полос дыхательных мод КР и оптического поглощения нанотрубок, синтезированных из модифицированной каталитической смеси.

5. Обнаруженная корреляция согласуется с результатами, полученными в главе 3. Наблюдаемые явления укладываются в рамки гипотезы о легировании углеродных нанотрубок нитридом бора.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез нанотрубок при использовании каталитической смеси, содержащей гексагональный нитрид бора, графит и $\text{Ni:Y}_2\text{O}_3$ в атмосфере He. Определен диапазон параметров процесса, обеспечивающих синтез одностенных нанотрубок. По спектрам резонансного комбинационного рассеяния света, согласующимся с данными спектроскопии оптического поглощения, выявлен сдвиг полос поглощения в спектре полученных нанотрубок, пропорциональный процентному содержанию BN в каталитической смеси, достигающий 140 нм при 50% содержании BN фракции.

2. Произведен синтез одностенных углеродных нанотрубок электродуговым методом с использованием азота в качестве буферного газа. Полученный материал охарактеризован методами оптической спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения. Определен температурный диапазон, в котором происходит синтез одностенных углеродных нанотрубок. Встраивание атомов азота в стенки нанотрубок не обнаружено, поэтому азот и бор были добавлены в каталитическую смесь в составе соединений B_4C и BN.

3. Оптимизирован метод формирования полимерных плёнок на основе карбоксиметилцеллюлозы с диспергированными легированными одностенными углеродными нанотрубками. Пленки использованы в качестве насыщающихся поглотителей в твердотельных лазерах. Применение легирующих примесей в каталитической смеси обеспечило плавное смещение максимума поглощения в более коротковолновую область спектра на величину до 50 нм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю огромную признательность своему научному руководителю Образцовой Елене Дмитриевне за возможность работать над интересной задачей, а также за её безграничное терпение и доброту. Благодарю Виталия Ивановича Конова за создание творческой атмосферы в коллективе. Выражаю благодарность Пожарову Анатолию Сергеевичу и Арутюнян Наталии Рафаэлевне за помощь при проведении экспериментов, а также всему составу лаборатории спектроскопии наноматериалов. Отдельное спасибо Раулю Ареналу (Испания) за проведение электронномикроскопических измерений, Александру Анатольевичу Крылову за проведение экспериментов по генерации ультракоротких импульсов в лазерах.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Takanori Hirano, Takeo Oku and Katsuaki Suganuma, "Formation of gold and iron oxide nanoparticles encapsulated in boron nitride sheets": *J. Mater. Chem.*, 9, 1999, pp 855–857.
2. Simone S. Alexandre, Helio Chacham, and R. W. Nunes., "Structure and energetics of boron nitride fullerenes: The role of stoichiometry": *Phys. Rev. B*, 63, 2001, pp 045402.
3. Iijima S., "Helical microtubules of graphitic carbon": *Nature*, 354, 1991, pp 56.
4. Zhi Xu, Wengang Lu, Wenlong Wang, Changzhi Gu, Kaihui Liu, Xuedong Bai, Enge Wang, and Hongjie Dai, "Converting Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes into Semiconductors by Boron/Nitrogen Co-Doping": *Advanced Materials*, 9999, 2008, pp 1–5.
5. W. L. Wang, X. D. Bai, K. H. Liu, Z. Xu, D. Golberg, Y. Bando, and E. G. Wang, "Direct Synthesis of B-C-N Single-Walled Nanotubes by Bias-Assisted Hot Filament Chemical Vapor Deposition": *Journal of the American Chemical Society*, 128, 2006, pp 6530-6531.
6. Jeff L. Blackburn, Yanfa Yan, Chaiwat Engtrakul, Philip A. Parilla, Kim Jones, Thomas Gennett, Anne C. Dillon, and Michael J. Heben, "Synthesis and Characterization of Boron-Doped Single-Wall Carbon Nanotubes Produced by the Laser Vaporization Technique": *Chemistry of Materials*, 18, 2006, pp 2558-2566.
7. M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille, O. Stephan, S. Enouz A. Loiseau, S. Roth, P. Bernier, "Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure": *Chemical Physics Letters*, 387, 2004, pp 269–273.
8. Gayatri Keskar, Rahul Rao, Jian Luo, Joan Hudson, Jia Chen, Apparao M. Rao, "Growth, nitrogen doping and characterization of isolated single-wall carbon nanotubes using liquid precursors": *Chemical Physics Letters*, 412, 2005, pp 269–273.
9. E. Borowiak-Palen, T. Pichler, A. Graff, R.J. Kalenczuk, M. Knupfer, J. Fink, "Synthesis and electronic properties of B-doped single wall carbon nanotubes": *Carbon*, 42, 2004, pp 1123–1126.
10. Pratibha L. Gai, Odile Stephan, Kris McGuire, Apparao M. Rao, Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus and Christian Colliex, "Structural systematics in boron-doped single wall carbon nanotubes": *Journal of Materials Chemistry*, 14, 2004, pp 669-675.

11. Tomoaki Yoshioka, Hidekatsu Suzuura, and Tsuneya Ando, "Electronic States of BCN Alloy Nanotubes in a Simple Tight-Binding Model": *Journal of the Physical Society of Japan*, 72, 2003, pp 2656-2664.
12. X. Blase, J.-Ch. Charlier, A. De Vita, R. Car, "Structural and electronic properties of composite $B_xC_yN_z$ nanotubes and heterojunctions": *Applied Physics A*, 68, 1999, pp 293–300.
13. Л. В. Радушкевич и В. М. Лукьянович, "О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте": *Журнал физической химии*, 26, 1952, pp 88.
14. Li-Chang Yin, Riichiro Saito, and Mildred S. Dresselhaus, "The Fermi Level Dependent Electronic Properties of the Smallest (2,2) Carbon Nanotube": *Nano Letters*, 10, 2010, pp 3290-3296.
15. Y. Shingaya, T. Nakayama, M. Aono, "Carbon nanotube tip for scanning tunneling microscopy": *Physica B: Condensed Matter*, 323, 2002, pp 153-155.
16. Laetitia Vaccarini, Christophe Goze, Luc Henrard, E. Hernandez, Patrick Bernier, Angel Rubio, "Mechanical and electronic properties of carbon and boron–nitride nanotubes": *Carbon*, 38, 2000, pp 1681–1690.
17. Peihong Zhang and Vincent H. Crespi, "Plastic deformations of boron-nitride nanotubes: An unexpected weakness": *Physical Review B*, 62, 2000, pp 085408.
18. Haiyun Mal, Lifang Tong, Zhongbin Xu and Zhengping Fang, "Synergistic effect of carbon nanotube and clay for improving the flame retardancy of ABS resin": *Nanotechnology*, 18, 2007, pp 375602.
19. B. Schartel, P. PoËtschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, "Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites": *European Polymer Journal*, 41, 2005, pp 1061–1070.
20. Takashi Kashiwagi, Fangming Du, Jack F. Douglas, Karen I. Winey, Richard H. Harris Jr and John R. Shields, "Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites": *Nature Materials*, 4, 2005, pp .
21. Alberto Carpinteri and Nicola M Pugno, "Super-bridges suspended over carbon nanotube cables": *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20, 2008, pp 474213.
22. X. Blase, A. De Vita, J.-C. Charlier, and R. Car, "Frustration Effects and Microscopic Growth Mechanisms for BN Nanotubes": *Physical Review Letters*, 80, 1998, pp 1666-1669.
23. Dmitri Golberg, Yoshio Bando, Laure Bourgeois¹, Renzhi Ma, Kazuhiko

- Ogawa, Keiji Kurashima, Tadao Sato, "Boron Nitride Nanotube, Nanocable and Nanocone": Materials Research Society Proceedings, 706, 2002, pp Z.2.3.1–Z.2.3.10.
24. Angel Rubio, Jennifer L. Corkill, and Marvin L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubes": Physical Review B, 49, 1994, pp 5081-5084.
25. John Cumings, A. Zettl, "Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons": Chemical Physics Letters, 316, 2000, pp 211–216.
26. Valentin N. Popov, "Lattice dynamics of single-walled boron nitride nanotubes": Physical Review B, 67, 2003, pp 085408.
27. Chengchun Tang, Yoshio Bando, Tadao Sato and Keiji Kurashima, "A novel precursor for synthesis of pure boron nitride nanotubes": Chemical Communications, 12, 2002, pp 1290–1291.
28. M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino, K. Kimura, "Production of zigzag-type BN nanotubes and BN cones by thermal annealing": Chemical Physics Letters, 324, 2000, pp 359–364.
29. E. Bengu and L. D. Marks, "Single-Walled BN Nanostructures": Physical Review Letters, 80, 2001, pp 2385-2387.
30. P.M. Ajayan, P. Redlich, M. Ruhle, "Structure of carbon nanotube-based nanocomposites": Journal of Microscopy, 185, 1997, pp 275-282.
31. R. S. Lee, J. Gavillet, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, J.-L. Cochon, D. Pigache, J. Thibault and F. Willaime, "Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration": Physical Review B, 64, 2001, pp 121405.
32. A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, and H. Pascard, "Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge": Physical Review Letters, 26, 1996, pp 4737-4740.
33. X. Blasé, Angel Rubio, Steven G. Louie and Marvin L. Cohen, "Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems": Physical Review B, 51, 1995, pp 6868-6875.
34. Liangti Qu, Feng Du, and Liming Dai, "Preferential Syntheses of Semiconducting Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes for Direct Use in FETs": Nano Letters, 9, 2008, pp 2682-2687.
35. Yiming Li, David Mann, Marco Rolandi, Woong Kim, Ant Ural, Steven Hung, Ali Javey, Jien Cao, Dunwei Wang, Erhan Yenilmez, Qian Wang, James F. Gibbons, Yoshio Nishi, and Hongjie Dai, "Preferential Growth of Semiconducting Single-

Walled Carbon Nanotubes by a Plasma Enhanced CVD Method": Nano Letters, 2, 2004, pp 317-321.

36. Tausenev, A.V., Obraztsova, E.D., Lobach, A.S., Chernov, A.I., Konov, V.I., Konyashchenko, A.V., Kryukov, P.G., Dianov, E.M. , "Self-mode-locking in erbium-doped fibre lasers with saturable polymer film absorbers containing single-wall carbon nanotubes synthesised by the arc discharge method": Quantum Electronics, 37, 2007, pp 205-208.

37. P. A. Obraztsov, S. V. Garnov, E. D. Obraztsova, A. A. Sirotkin, D. A. Lyashenko, and Yu. P. Svirko, "Passive Mode-Locking of Diode-Pumped YAG:Nd Solid State Laser Operated at $\lambda = 1.32 \mu\text{m}$ Using Carbon Nanotubes as Saturable Absorber": Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 4, 2009, pp 227-231.

38. Lei Ren, Cary L. Pint, Layla G. Booshehri, William D. Rice, Xiangfeng Wang, David J. Hilton, Kei Takeya, Iwao Kawayama, Masayoshi Tonouchi, Robert H. Hauge and Junichiro Kono, "Carbon Nanotube Terahertz Polarizer": Nano Letters, 9, 2009, pp 2610–2613.

39. **V.I. Kleshch, E.D. Obraztsova, N.R. Arutyunyan, V.V. Grebenyukov, A.S. Pozharov, A.N. Obraztsov, "Field emission from single-wall nanotubes obtained from carbon and boron nitride mixtures": Physica Status Solidi B, 245, 2008, pp 1990-1993.**

40. Bokova SN, Konov VI, Obraztsova ED, Osadchii AV, Pozharov AS, Terekhov SV, "Laser-induced effects in Raman spectra of single-wall carbon nanotubes": QUANTUM ELECTRONICS, 33, 2003, pp 645-650.

41. K. M. Liew, C. H. Wong, X. Q. He, and M. J. Tan, "Thermal stability of single and multi-walled carbon nanotubes": Physical Review B, 71, 2005, pp 075424.

42. Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp and Mark C. Hersam, "Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation": Nature Nanotechnology, 1, 2006, pp 60-66.

43. Michael S. Strano, Christopher A. Dyke, Monica L. Usrey, Paul W. Barone, Mathew J. Allen, Hongwei Shan, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, James M. Tour, Richard E. Smalley, "Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization": Science, 301, 2003, pp 1519.

44. Takeshi Tanaka, Hehua Jin, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura, "High-Yield Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes by Agarose Gel Electrophoresis": Applied Physics Express, 1, 2008, pp 114001.

45. Kazuki Ihara, Hiroyuki Endoh, Takeshi Saito, and Fumiyuki Nihey,

"Separation of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Solution by Vertical Electric Field": *The Journal of Physical Chemistry*, (in press), 2011, pp -.

46. Paul E. Lammert, Vincent H. Crespi, and Angel Rubio, "Stochastic Heterostructures and Diodium in B": *Physical Review Letters*, 87, , pp 136402.

47. Z. Weng-Sieh, K. Cherrey, Nasreen G. Chopra, X. blasé, Yoshiyuki Miyamoto, Angel Rubio, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, A. Zettl, R. Gronsky, "Synthesis of BxCyNz nanotubes": *Physical Review B*, 51, 1995, pp 11229-11232.

48. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, S. Webster, R. Czerw, D. L. Carroll, S. M. C. Vieira, P. R. Birkett, and C. A. Rego, "Raman characterization of boron-doped multiwalled carbon nanotubes": *Applied Physics Letters*, 81, 2002, pp 2647-2649.

49. S. H. Lim, H. I. Elim, X. Y. Gao, A. T. S. Wee, W. Ji, J. Y. Lee and J. Lin, "Electronic and optical properties of nitrogen-doped multiwalled carbon nanotubes": *Physical Review B*, 73, 2006, pp 045402.

50. Lei Liao, Kaihui Liu, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Enge Wang, Yueli Liu, Jinchai Li, and Chang Liu, "Multiwall Boron Carbonitride/Carbon Nanotube Junction and Its Rectification Behavior": *Journal of American Chemical Society*, 129, 2007, pp 9562-9563.

51. D Golberg, Y Bando, W Han, K Kurashima, T Sato, "Single-walled B-doped carbon, B/N-doped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction": *Chemical Physics Letters*, 308, 1999, pp 337-342.

52. D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles": *Carbon*, 38, 2000, pp 2017-2027.

53. Arenal R, Blase X, Loiseau A., "Boron-nitride and boron-carbonitride nanotubes: synthesis, characterization and theory": *Advances in Physics*, 59, 2010, pp 79-101.

54. Arenal R, Loiseau A., "Heteroatomic single-wall nanotubes made of boron, carbon and nitrogen": Y.K. Yap B-C-N nanotubes and related nanostructures, 1, 2009, pp 45-81.

55. Ayala P, Arenal R, Loiseau A, Rubio A, Pichler T., "The physical and chemical properties of heteronanotubes": *Reviews of Modern Physics*, 82, 2010, pp 1843-1885.

56. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization": *Chemical Physics Letters*, 243, 1995,

pp 49-54.

57. Alex A. Puretzky, Henrik Schittenhelm, Xudong Fan, Michael J. Lance, Larry F. Allard Jr., and David B. Geohegan, "Investigations of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization": *Physical Review B*, 65, 2002, pp 245425.

58. Hongjie Dai, Andrew G. Rinzler, Pasha Nikolaev, Andreas Thess, Daniel T. Colbert, Richard E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide": *Chemical Physics Letters*, 260, 1996, pp 471-475.

59. Shigeo Maruyama, Ryosuke Kojima, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, Masamichi Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol": *Chemical Physics Letters*, 360, 2002, pp 229-234.

60. F.V. Golikov, A.S. Pozharov, E.D. Obraztsova, N.R. Arutyunyan¹, S.V. Terekhov, A.I. Chernov, V.I. Konov, L.D. Iskhakova, A.S. Lobach, "Synthesis and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Grown by Chemical Deposition of Ethanol Vapor": *Advances in Science and Technology*, 48, 2006, pp 31-36.

61. Yoichi Murakami, Yuhei Miyauchi, Shohei Chiashi, Shigeo Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates": *Chemical Physics Letters*, 377, 2003, pp 49-54.

62. Kenji Hata, Don N. Futaba, Kohei Mizuno, Tatsunori Namai, Motoo Yumura, Sumio Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes": *Science*, 306, 2004, pp 1362-1364.

63. Shaima Enouz, Odile Stephan, Jean-Lou Cochon, Christian Colliex, and Annick Loiseau, "C-BN Patterned Single-Walled Nanotubes Synthesized by Laser Vaporization": *Nano Letters*, 7, 2007, pp 1856-1862.

64. Terrones, M., Hsu, W.K., Terrones, H., Zhang, J.P., Ramos, S., Hare, J.P., Castillo, R., Prassides, K., Cheetham, A.K., Kroto, H.W. and Walton, D.R.M., "Metal particle catalysed production of nanoscale BN structures": *Chemical Physics Letters*, 259, 1996, pp 568-573.

65. Martin Kalbac, Ya-Ping Hsieh, Hootan Farhat, Ladislav Kavan, Mario Hofmann, Jing Kong, and Mildred S. Dresselhaus, "Defects in Individual Semiconducting Single Wall Carbon Nanotubes: Raman Spectroscopic and in Situ Raman Spectroelectrochemical Study": *Nano Letters*, 10, 2010, pp 4619-4626.

66. A. M. Rao, E. Richter, Shunji Bandow, Bruce Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G.

- Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes": *Science*, 275, 1997, pp 187-191.
67. J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen, "Chirality-selective Raman scattering of the D mode in carbon nanotubes": *Physical Review B*, 64, 2001, pp 121407.
68. C. Thomsen and S. Reich, "Double Resonant Raman Scattering in Graphite": *Physical Review Letters*, 85, 2000, pp 5214-5217.
69. R. Arenal, A.C. Ferrari, Reich, L. Wirtz, J.-Y. Mevellec, S. Lefrant, A. Rubio, and A. Loiseau, "Raman Spectroscopy of Single-Wall Boron Nitride Nanotubes": *Nano Letters*, 6 (8), 2006, pp 1812-1816.
70. D. M. Hoffman, G. L. Doll, and P. C. Eklund, "Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05—10 eV": *Physical Review B*, 30, 1984, pp 6051-6056.
71. Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezumi I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y., "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes": *Synthetic Metals*, 103, 1999, pp 2555-2558.
72. O'Connell M. J., Bachilo S. M., Huffman C. B. et. al., "Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes": *Science*, 297, 2002, pp 593-596.
73. Zeng M., Jagota A., Strano S., Santos A. P., et. al., "Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly": *Science*, 302, 2003, pp 1545-1548.
74. Yoshiyuki Miyamoto, Angel Rubio, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen, "Electronic properties of tubule forms of hexagonal BC₃": *Physical Review B*, 50, 1994, pp 18360-18366.
75. Yoshiyuki Miyamoto, Angel Rubio, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie, "Chiral tubules of hexagonal BC₂N": *Physical Review B*, 50, 1994, pp 4976-4979.
76. S. Azevedo¹, R. de Paiva and J.R. Kaschny, "Stability and electronic structure of B_xN_yC_z nanotubes": *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 2006, pp 10871–10879.
77. **N.R. Arutyunyan, V.V. Grebenyukov, E.D. Obraztsova, A.S. Pozharov, E.P. Kharitonova, P. Jaffrenou, B. Attal-Tretou, A. Loiseau, "Complex study of single-wall nanotubes synthesized from C:BN mixtures": *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 16, 2008, pp 368-373.**
78. **Arutyunyan, N.R., Obraztsova, E.D., Grebenyukov, V.V., Pozharov, A.S., "A "Blue" Shift of Optical Absorption Bands of Single-Wall Nanotubes Grown**

from C:BN Mixtures by Arc-Discharge Technique": Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 4, 2009, pp 276–280.

79. Nasreen G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie and A. Zettl, "Boron Nitride Nanotubes": Science, 269, 1995, pp 966-967.

80. **N.R. Arutyunyan, R. Arenal, E.D. Obraztsova, O. Stephan, A. Loiseau, A.S.Pozharov, V.V. Grebenyukov, "Incorporation of boron and nitrogen in carbon nanomaterials and its influence on their structure and opto-electronical properties": Carbon, 50, 2012, pp 791-799.**

81. Y. Makita, S. Suzuki, H. Kataura, and Y. Achiba, "Synthesis of single wall carbon nanotubes by using arc discharge technique in nitrogen atmosphere": The European Physical Journal D, 34, 2005, pp 287-289.

82. Daisuke Nishide, H Kataura, S Suzuki, K Tsukagoshi, Y Aoyagi, Y Achiba, "High-yield production of single-wall carbon nanotubes in nitrogen gas": Chemical Physics Letters, 372, 2002, pp 45-50.

83. **V.V. Grebenyukov, E.D. Obraztsova, A.S. Pozharov, N.R. Arutyunyan, A.A. Romeikov, I.A. Kozyrev, "Arc-synthesis of single-walled carbon nanotubes in nitrogen atmosphere": Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 16, 2008, pp 330-334.**

84. **V. V. Grebenyukov, E. D. Obraztsova, N. R. Arutyunyan, S. N. Bokova, and A. S. Pozharov, "Optical Studies of Single Walled Nanotubes Synthesized from C:BN:B4C Catalytic Mixture": Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 4, 2009, pp 281–285.**

85. A. M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P. C. Eklund, R. C. Haddon, U. D. Venkateswaran, Y.-K. Kwon, and D. Tománek, "Effect of van derWaals Interactions on the Raman Modes in SingleWalled Carbon Nanotubes": Physical Review Letters, 86, 2001, pp 3895-3898.

86. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Intercalation compounds of graphite": Advances in Physics, 30, 1981, pp 139-326.