

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА
Физический факультет

На правах рукописи

ИСМАГИЛОВ Ринат Рамилович

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ
ТУБУЛЯРНЫХ НАНОСТРУКТУР

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
проф. А.Н. Образцов

Москва, 2011г.

Содержание

Введение	3
Глава 1. Получение и исследование наноуглеродных пленок (литературный обзор)	8
1.1. Общие сведения о структуре углеродных материалов	8
1.2. Получение наноуглеродных материалов	24
1.3. Методы исследования наноуглеродных материалов	34
1.4. Использование углеродных тубулярных наноструктур	43
1.5. Экспериментальное изучение процесса ГФХО	45
Глава 2. Методика и техника эксперимента	54
2.1. Получение углеродных материалов	54
2.2. Изучение структурно-морфологических свойств углеродных материалов	58
2.3. Оптическая эмиссионная спектроскопия плазмы	60
2.3.1. Общая характеристика плазмы	63
2.3.2. Пространственное распределение параметров плазмы	70
Глава 3. Многостенные углеродные нанотрубки	76
3.1. Безкаталитический синтез	76
3.2. Механизм безкаталитического формирования нанотрубок	85
3.3. Каталитический синтез	91
Глава 4. Призматические углеродные наносвитки	94
4.1. Особенности формирования призматических наносвитков	94
4.2. Композитный материал на основе наноалмазной пленки и углеродных наносвитков	97
4.3. Схема одновременного формирования призматических наносвитков и наноалмазной пленки	102
Заключение	107
Список публикаций по результатам, представленным в работе	109
Список литературы	112

Введение

Дополнительно к ранее хорошо изученным алмазу и графиту в конце прошлого века были открыты новые упорядоченные формы углерода (наноалмаз, фуллерены, углеродные нанотрубки, наносвитки, графен и т.п.), состоящие из структурных элементов, характерный линейный размер которых в одном или нескольких направлениях составляет несколько нанометров. Эти формы сразу вызвали большой интерес благодаря своим необычным электронным и оптическим свойствам, высокой стабильности и химической инертности, а также уникальным механическим характеристикам.

Хотя в литературе встречаются указания на обнаружение таких наноуглеродных материалов в объектах природного происхождения, наиболее обычным способом их получения является искусственный синтез. Среди большого разнообразия таких искусственных методов наиболее высокий уровень структурного совершенства достигается в ходе осаждение углерода из газовой фазы. Для реализации такого осаждения углеродсодержащая среда активируется тем или иным способом. Одним из наиболее простых и удобных способов активации газовой среды является использование электрического разряда.

Данная работа посвящена экспериментальному изучению процессов формирования некоторых тубулярных наноструктурированных форм углерода при конденсации из газовой фазы на поверхность стандартных кремниевых пластин и исследованию структурно-морфологических свойств полученных материалов.

В настоящее время разработаны технологии для получения на кремниевых подложках углеродных материалов в виде алмазных и графитных пленок, углеродных нанотрубок и наносвитков, и других углеродных материалов с различными структурными характеристиками. Однако, многие детали этих процессов остаются невыясненными, что препятствует их оптимизации для получения материалов с заданными свойствами. Кроме того, развитие науки и

техники требует создания композитных материалов нового типа. В последнее время резко возрос интерес к изучению и использованию тубулярных углеродных структур. Используемые в настоящее время методы их получения не позволяют получать структуры с высокой степенью кристаллографического упорядочения, и часто оказываются не приемлемыми для создания практических технологий.

Указанные соображения послужили основной мотивацией при формулировке **цели работы**: определение механизмов безкаталитического формирования тубулярных наноструктур при плазмохимическом осаждении углерода и исследование фундаментальной взаимосвязи параметров процесса осаждения и структурных характеристик получаемых наноуглеродных материалов.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные **задачи исследований**:

- разработка новых и модернизация имеющихся установок и методов синтеза с помощью газофазного химического осаждения;
- разработка методов, обеспечивающих контроль параметров процесса осаждения с помощью регистрации оптических эмиссионных спектров плазмы;
- установление корреляционных связей между параметрами плазмохимического процесса осаждения и свойствами получаемых с его помощью углеродных материалов;
- построение моделей и определение физических механизмов процессов формирования углеродных материалов с различной структурой в условиях плазмы газового разряда постоянного тока;
- получение углеродных материалов с различным соотношением алмазо- и графитоподобных фракций;
- изготовление образцов наноуглеродных материалов в количестве, необходимом для проведения исследований;
- изучение их структурных, морфологических характеристик, а также состава.

Научная новизна результатов:

- показана возможность получения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) без использования катализатора, как в виде отдельных образований, так и в виде слоев, состоящих из плотноупакованных и вертикально ориентированных массивов трубок;
- предложен механизм безкаталитического роста МУНТ на подложках с пористой структурой, формирование которой обнаружено на начальных стадиях плазмохимического процесса;
- впервые получены экспериментальные доказательства возможности реализации скрученной призматической структуры для тубулярных структур типа «свиток»; получены нанокompозитные материалы из таких свитков и nanoалмаза;
- установлена взаимосвязь между составом газовой фазы и уровнем ее активации в разряде постоянного тока с характеристиками получаемых углеродных пленок; показано, что формирование графитоподобных структур коррелирует с наличием и концентрацией в газовой среде димеров углерода;

Практическая ценность работы. Полученные данные о закономерностях процесса плазмохимического осаждения могут быть использованы для разработки практических методов получения углеродных материалов с различными структурными характеристиками и свойствами, в том числе массивов (леса) упорядоченно расположенных углеродных нанотрубок. Разработанные в работе практические методы получения многостенных углеродных нанотрубок, а также уникальных скрученных призматических углеродных наносвитков (СПУН), позволяют использовать их как в научных исследовательских целях, так и для изготовления различных приборов и устройств. Кроме этого, ценность заключается в создании экспериментальной установки и методики для анализа состава и параметров активированной газовой смеси с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии.

Положения выносимые на защиту:

1. Метод плазмохимического осаждения углеродных пленок из газовой фазы, активированной разрядом постоянного тока, без непосредственного контакта подложки с плазмой.
2. Установленная взаимосвязь параметров процесса с пространственным распределением электронной температуры, наличием и пространственным распределением концентрации димеров углерода.
3. Новый метод безкаталитического получения массивов МУНТ. Модель, описывающая формирование МУНТ, как результат конденсации углерода на кремниевой подложке при наличии на ее поверхности пор нанометрового размера, формирующихся на начальных стадиях процесса осаждения.
4. Нанокompозитный материал, состоящий из СПУН и наноалмаза, метод его получения.
5. Экспериментальное подтверждение возможности реализации углеродных тубулярных наноструктур в виде свитков из графеновых слоев, имеющих форму скрученных призм.

Представленные в диссертации результаты прошли **апробацию** в ходе выступлений на различных научных конференциях и семинарах, в том числе: Конференция молодых ученых "Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем", Москва, 11-12 ноября 2008; 5th Bilateral Russian-French Workshop "Nanoscience and Nanotechnologies 2008", Moscow (Russia), 1-2 December 2008; International workshop "Nanocarbon photonics and optoelectronics", Polvijarvi (Finland), 3-9 August 2008; "Конференция – конкурс молодых физиков России", Москва, 15 марта 2010; International conference "Optics Days", Tampere (Finland), 6-7 May 2010; International conference "Junior-Euromat 2010", Lausanne (Switzerland), 26-30 July 2010, Second International workshop "Nanocarbon photonics and optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010; International

conference «Nanoscience Days 2010», Jyvaskyla (Finland), 27-29 October 2010;
Международная конференция «RusnanoTech 2010», Москва, 1-3 ноября 2010

Публикации. По материалам исследований, представленных в диссертации, опубликовано 8 статей в реферируемых научных журналах, 15 тезисов докладов, представленных на российских и международных конференциях. Список публикаций приводится в конце диссертации.

Личный вклад. Результаты, изложенные в диссертации, получены лично соискателем или при его непосредственном участии. Постановка задач исследований, определение методов их решения и интерпретация результатов выполнены совместно с соавторами опубликованных работ при непосредственном участии соискателя.

Глава 1. Получение и исследование нанокуглеродных пленок (литературный обзор)

Данная глава посвящена описанию некоторых нанокуглеродных материалов. Рассматриваются особенности их атомной структуры, специфика современных методов получения, методики экспериментального изучения. Кроме этого, описываются особенности состояния плазмы в процессе синтеза нанокуглеродных материалов, получаемых методом плазмохимического осаждения.

Глава основана на оригинальных публикациях, вместе с тем ссылки во избежание загромождения текста даны лишь на наиболее важные и оригинальные, по мнению автора, работы. Дополнительные ссылки можно найти в цитируемых обзорах.

1.1. Общие сведения о структуре углеродных материалов

Углерод является уникальным элементом, участвующим в образовании огромного числа разнообразных химических соединений и служащим основой органической жизни. При этом даже в элементарной форме углерод способен образовывать большое количество сильно различающихся по своему строению и свойствам материалов – аллотропных форм. Решающую роль в объяснении структурных особенностей углеродных материалов играют атомные и электронные свойства данного элемента. В основном состоянии изолированный атом углерода имеет шесть электронов, два из которых расположены на $1s$ орбитали (заполненная К-оболочка), следующие два занимают $2s$ орбиталь, оставшиеся два находятся на двух различных $2p$ орбиталях (незаполненная L-оболочка), которые, тем самым, обеспечивают изолированному атому валентность равную двум. Однако, при образовании химических связей, в результате возбуждения атома углерода возможен переход электронов на незанятые орбитали (см. Рис. 1.1) с их дальнейшим смещением (гибридизацией), что приводит к образованию специфических

пространственных электронных распределений и повышению валентности атома до 3 и 4 [1].

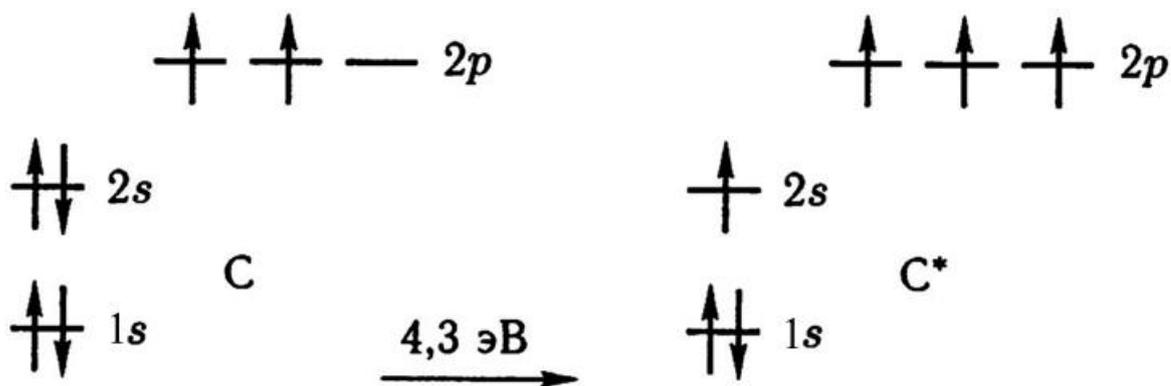


Рис. 1.1. Возбуждение одного электрона в атоме углерода, на переход которого затрачивается 4,3 эВ. Такой переход позволяет атому углерода образовывать четыре связи, что оказывается энергетически выгодным. При образовании четырех связей вместо двух общее понижение энергии системы превышает 4,3 эВ [1]

Обычно выделяют три типа гибридизации атома углерода, которые возникают при смешивании (выравнивание по форме и энергии) одной $2s$ и определенного числа $2p$ орбиталей. Тип гибридизации принято обозначать как sp^n , где $n = 1, 2, 3$. Такое обозначение указывает на то, что происходит гибридизация орбиталей одного электрона с подоболочки $2s$ и n электронов с подоболочки $2p$.

В последующих подразделах кратко представлена информация о различных углеродных материалах, изучаемых в настоящей работе. При классификации углеродных материалов за основу взято приближенное состояние гибридизации атомов углерода (см. *Замечание к разделу 1.1*).

1.1.1. Аллотропные формы углерода на основе sp -гибридизации

sp -гибридизация – смешивание одной $2s$ орбитали и одной $2p$ орбитали, с образованием двух гибридных sp -орбиталей, которые расположены на одной линии и направлены в противоположные стороны от ядра атома углерода (Рис.

1.2). Примером аллотропной формы углерода на основе *sp*-гибридизации служит карбин, в котором атомы углерода образуют линейные и циклические структуры. В рамках данной работы материалы с такой гибридизацией рассматриваться не будут.

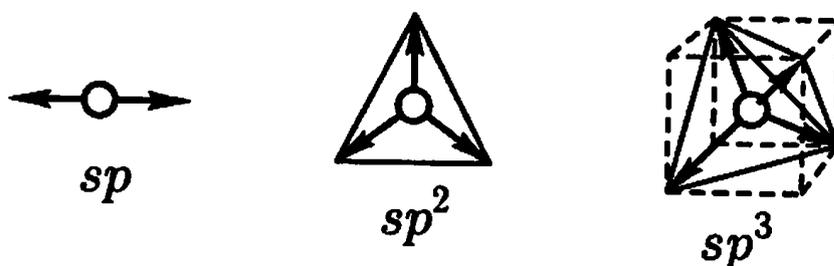


Рис. 1.2. Пространственная ориентация основных типов гибридных орбиталей

1.1.2. Аллотропные формы углерода на основе *sp²*-гибридизации

sp²-гибридизация – смешивание одной *2s* орбитали и двух *2p* орбиталей, с образованием трех *sp²*-орбиталей. Эти орбитали располагаются в одной плоскости (узловая плоскость) под углом 120° друг к другу (Рис. 1.2) и участвуют в образовании σ -связей¹ с соседними атомами (Рис. 1.3). Такая ориентация орбиталей приводит к образованию плоских атомных слоев углерода. Электронное облако оставшейся негибридизованной *p* орбитали симметрично относительно плоскости, проходящей через линии гибридных связей. Атомные *p* орбитали соседних атомов перекрываются в плоскости, перпендикулярной узловой плоскости, и формируют π -связь. Стоит отметить, что степень перекрытия *p* орбиталей мала и не дает существенного вклада в формирование общей ковалентной связи. Одним из свойств образовавшихся связей является то, что электроны, участвующие в

¹ По симметрии распределения электронной плотности вдоль линии связи различают σ -, π -, и т.д. связи (молекулярные орбитали). σ -орбитали соответствуют симметричному распределению электронной плотности относительно оси, соединяющие два атома. При σ -связи максимальное перекрывание электронных функций наблюдается вдоль линии связи – электронные функции перекрываются одним лепестком и оба атома могут вращаться вокруг оси, совпадающей с линией связи. Характерной особенностью π -орбитали является наличие одной или двух зеркальных плоскостей симметрии в распределении электронной плотности, проходящих через линию, соединяющую ядра взаимодействующих атомов. π -связь менее прочна, чем σ -связь, перекрывание волновых функций происходит в два лепестка, поворот атомов вокруг линии связи исключен [1].

формировании σ -связи локализованы, а π -электроны образуют делокализованную систему. Другими словами, каждая связь в графите на $1/3$ является двойной и на $2/3$ одинарной [2]. Описанный тип межатомных связей реализуется в графите и графитоподобных материалах. При этом происходит формирование слоистой структуры, в которой сильные электронные связи осуществляются между атомами одного слоя, в котором все электронные связи оказываются насыщенными. Взаимодействие между слоями осуществляется только относительно слабыми Ван дер Ваальсовыми силами². Электроны, участвующие в формировании π -связей, частично обобществляются, что делает графит сильно анизотропным проводником: высокая проводимость вдоль атомных слоев (графенов) и низкая проводимость в направлении, перпендикулярном слоям. Кроме этого, слоистость атомной структуры приводит к анизотропии твердости, теплопроводности, оптических и др. физических свойств.

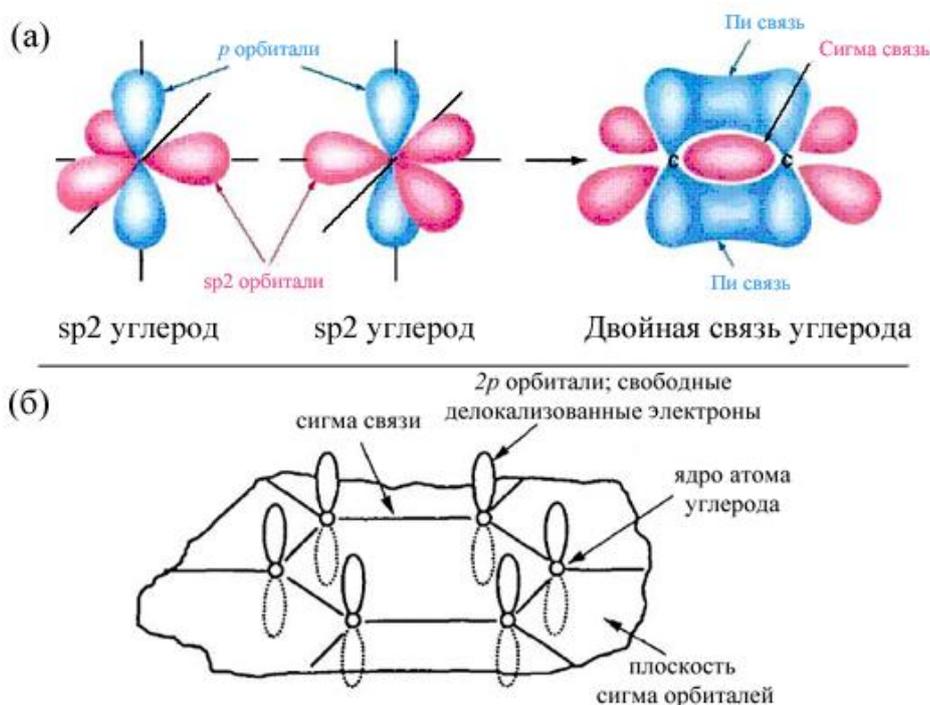


Рис. 1.3. Схематическая иллюстрация образования σ - и π -связей (а) и их пространственная конфигурация в моноатомном слое графита (б)

² Для справок - энергия Ван дер Ваальсова взаимодействия имеет порядок 0,01-0,05эВ, что много меньше энергии ковалентной связи $\sim 3-7$ эВ

Структурной единицей многих графитоподобных материалов является графитоподобный sp^2 гибридный углерод в виде моноатомного слоя, называемого также графеном. Как было показано выше, пространственная конфигурация атомов с σ -связями напоминает «пчелиные соты» - шестиугольники, в вершинах которых расположены атомы углерода. Стоит отметить, что пространственная структура в виде двумерных «пчелиных сот» не является решеткой Бравэ³, но может быть представлена в виде двумерной треугольной (тригональной, гексагональной) решетки Бравэ с базисом, состоящим из двух атомов (Рис. 1.4а-в). На рисунке 1.4а-б представлены основные структурные характеристики такой двумерной решетки. Изгиб двумерного графена и замещение части шестиугольников в его структуре пяти- и семи-угольниками позволяют получить структуры, характерные для ряда графитоподобных материалов, рассматриваемых в рамках этой работы. Так, расположенные параллельно друг к другу графеновые плоскости, представляют собой обычный графит; в тоже время, свернутый в цилиндрическую трубку графен, представляет собой одностенную углеродную нанотрубку (УНТ); несколько соосных УНТ, вставленных друг в друга, называются многостенной нанотрубкой (МУНТ); если при сворачивании графенового листа его края не соединяются, то получаемые структуры могут быть названы наносвитками. Аналогичными манипуляциями с графеном можно получить наноконусы, фуллерены и другие структуры, которые выходят за рамки рассмотрения данной работы.

³ Решеткой Бравэ называется бесконечная система точек, которая образуется трансляционным повторением одной точки $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a} + n_2\mathbf{b} + n_3\mathbf{c}$, где n_1, n_2, n_3 – целые числа; $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ – любые 3 вектора, не лежащие все в одной плоскости [14].

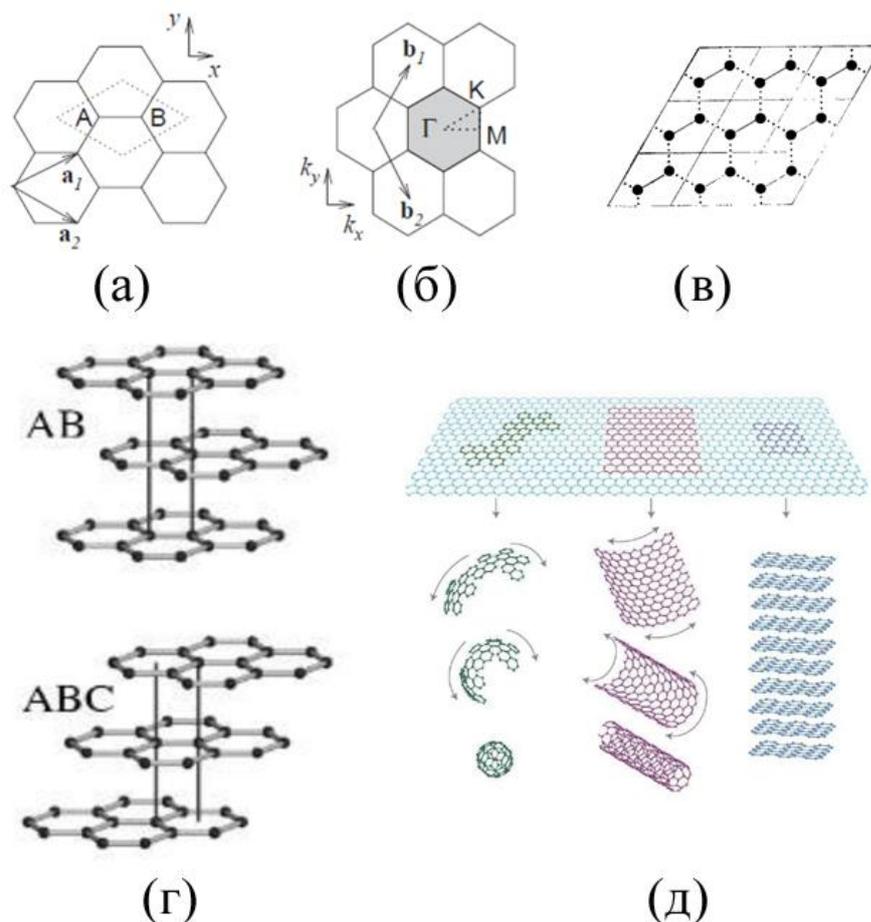


Рис. 1.4. Структурные особенности графитоподобного материала: (а) (узловая) плоскость графена, на которой пунктиром указана примитивная ячейка⁴ с атомами А и В, базисные вектора \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 (0,246 нм); (б) первая зона Бриллюэна графена (темный гексагон), вектора обратной решетки \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 ; (в) сеть «пчелиных сот», изображенная таким образом, чтобы подчеркнуть, что она представляет собой решетку Бравэ с двухточечным базисом; (г) α - и β -графит; (д) иллюстрация возможных манипуляций с графеном, приводящих к получению фуллерена, нанотрубки и графита.

Большую роль имеет взаимное расположение атомных слоев в графите и МУНТ и др. аналогичных структурах. Так для графита обычно выделяют две

⁴ На примитивную ячейку приходится только один узел кристаллической решетки (число атомов примитивной ячейки равно числу атомов базиса). Примитивной ячейкой называется такая элементарная ячейка, у которой объем минимален. Посредством соответствующих операций трансляции с помощью элементарной ячейки можно заполнить все пространство кристаллической структуры (= решетка + базис) [14]

модификации: гексагональная (α -графит, двухслойная структура) и ромбоэдрическая (β -графит, трехслойная структура). В гексагональной решетке часть атомов углерода каждого слоя расположена против центров шестиугольников, находящихся в соседних слоях (нижнем и верхнем). Чередование слоев можно представить как АВАВ, т.е. положение слоев повторяется через один (второй слой смещен относительно первого на длину С-С связи 0,142 нм; расстояние между слоями 0,335 нм). Чередование слоев в ромбоэдрической решетке – АВСАВС, т.е. положение слоев повторяется не через один слой, как в гексагональной, а через два (Рис. 1.4г). Наиболее распространенной в природе является гексагональная модификация графита. Ромбоэдрический графит, содержание которого в некоторых природных образцах достигает 30 %, при нагревании до 2000 – 3000° переходит в гексагональный. Примечательно, что ромбоэдрическая модификация графита может образоваться при небольших механических деформациях гексагональной формы. Известно, что физические и химические свойства обеих модификаций очень близки [3].

Среди различных тубулярных наноуглеродных материалов наиболее хорошо изучены одностенные УНТ. УНТ представляют собой протяженные структуры, состоящие из свернутых в однослойную трубку графитовых листов. Хотя отдельные сообщения о трубчатых углеродных структурах появлялись, начиная с 50-х годов прошлого века [4], обычно в качестве первооткрывателя УНТ указывается Сумио Ииджима, с публикации которого в 1991 году [5] начался бурный рост интереса к этому новому наноматериалу. Наименьший диаметр однослойной нанотрубки составляет 0,4 нм, что соответствует диаметру молекулы фуллерена C_{20} [6]. Расстояние между слоями в многослойных УНТ обычно равно 0,34 нм, что близко по величине к расстоянию между слоями в графите. Длина нанотрубок обычно достигает десятков микрон (в некоторых случаях она может достигать нескольких сантиметров) и на несколько порядков

превышает их диаметр [7]. Нанотрубки могут быть открытыми или заканчиваться полусферами, напоминающими половину молекулы фуллерена.

Кроме диаметра, свойства нанотрубок определяются также ориентацией графитовой плоскости относительно оси трубки (углом закрутки или хиральностью). На Рис. 1.5а приведены две возможные высокосимметричные структуры: типа “кресло” и “зигзаг”, а также хиральная⁵ нанотрубка. В хиральных нанотрубках линия, вдоль которой расположены гексагоны, закручивается по спирали вокруг оси цилиндра.

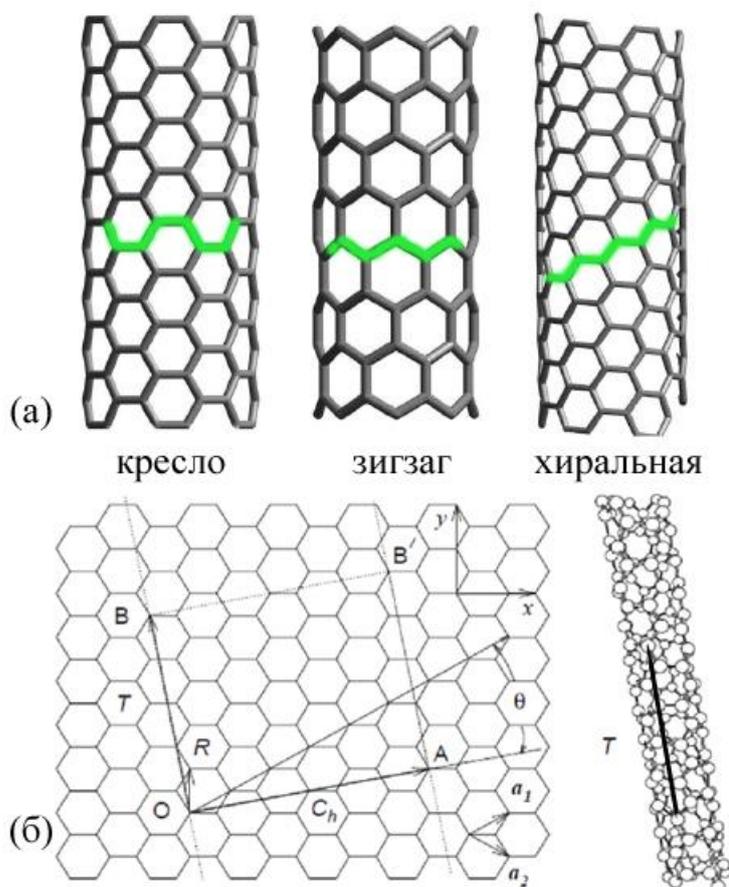


Рис. 1.5. (а) Модели одностенных нанотрубок: типа «кресло», типа «зигзаг», хиральная. (б) Структурные параметры одностенной нанотрубки: порождающие вектора a_1 , a_2 для графеновой плоскости; вектор хиральности C_h ; угол хиральности θ ; вектор трансляции T ; элементарная ячейка трубки $OBB'A$

⁵ Хиральность – свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отражением любой комбинацией вращений и перемещений в трехмерном пространстве

Структура одностенной углеродной нанотрубки удобно описывается в терминах векторов \mathbf{C}_h и \mathbf{T} [8]. Вектор хиральности $\mathbf{C}_h = n \cdot \mathbf{a}_1 + m \cdot \mathbf{a}_2$ (где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 – единичные вектора гексагональной решетки графенового листа) соединяет два кристаллографически эквивалентных атома нанотрубки (точки O и A). Пара целых чисел (n, m), определяющих вектор хиральности, называется индексами хиральности. Угол хиральности θ – это угол между вектором хиральности \mathbf{C}_h и “зигзагообразным” направлением ($\theta = 0^\circ$). Для зигзаго- и кресло-образных нанотрубок углы хиральности θ равны 0° и 30° , соответственно, хиральным нанотрубкам соответствуют $0^\circ < \theta < 30^\circ$. При $30^\circ < \theta < 60^\circ$ нанотрубки отличаются от нанотрубок с $0^\circ < \theta < 30^\circ$ только тем, что линия, вдоль которой расположены гексагоны, закручивается по спирали вокруг оси цилиндра в другую сторону (происходит только смена «направления резьбы», например, с правой на левую). Поэтому рассмотрение трубок с углами хиральности $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ охватывает все возможные реализации идеальных одностенных нанотрубок. Пересечение вектора \mathbf{OB} , являющегося нормальным к \mathbf{C}_h , с первым узлом решетки определяет элементарный одномерный вектор трансляции \mathbf{T} . Углеродная нанотрубка формируется в результате сворачивания графенового листа в направлении, задаваемом вектором \mathbf{C}_h , и сшивки в цилиндр по \mathbf{OB} и \mathbf{AB}' .

Диаметр нанотрубки D легко вычисляется по формуле:

$$D = \sqrt{3} \cdot a_{c-c} \cdot \frac{\sqrt{m^2 + mn + n^2}}{\pi} = \frac{C_h}{\pi}, \quad (1)$$

где C_h – длина вектора хиральности, a_{c-c} – длина C-C связи (1,42 Å), m и n – индексы хиральности.

Угол хиральности θ связан с индексами хиральности по формуле:

$$\theta = \arctan \frac{\sqrt{3} \cdot m}{2n + m}. \quad (2)$$

Различия в диаметрах нанотрубок и углах хиральности являются причиной различий в их свойствах. В частности, тип электронной проводимости (металлическая или полупроводниковая) определяется диаметром и

хиральностью нанотрубки. На рисунке 1.6 показана зависимость типа проводимости нанотрубки от ее индексов хиральности [9].

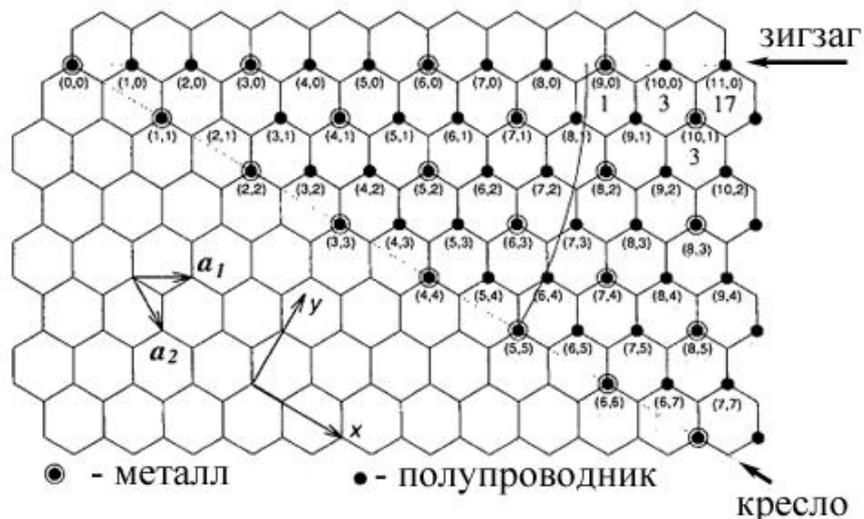


Рис. 1.6. Зависимость типа проводимости нанотрубки от хиральности.

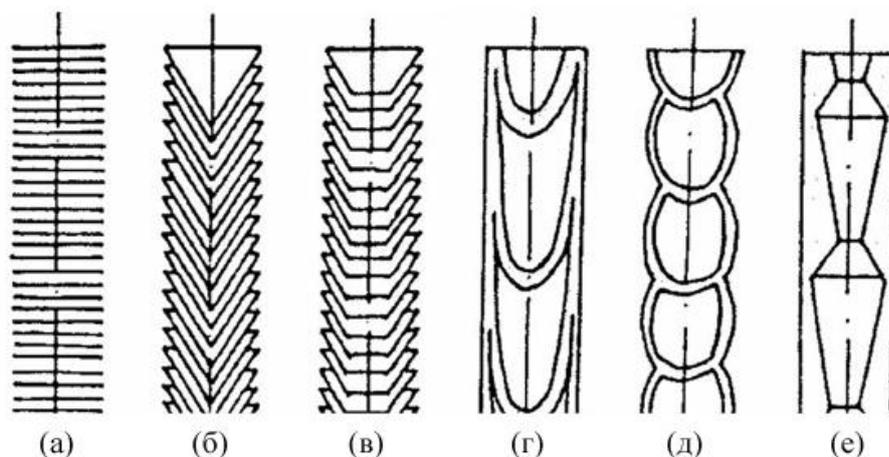


Рис. 1.7. Морфологические разновидности углеродных нановолокон: а – нановолокно «столбик монет»; б – нановолокно «елочной структуры» (стопка конусов, «рыбья кость»); в – нановолокно «стопка чашек»; г – бамбукообразное нановолокно; д – нановолокно со сферическими секциями; е – нановолокно с полиэдрическими секциями

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Стоит отметить, что, из-за отсутствия к настоящему времени строгой классификации, к многостенным

углеродным нанотрубкам иногда относят различные углеродные нановолокна. Структуры формы и порядок расположения графеновых листов в некоторых углеродных нановолокнах представлены на рисунке 1.7 [10]. В настоящей работе углеродные нановолокна в рассмотрение не были включены.

В настоящее время выделяют три типовые разновидности многослойных нанотрубок, которые представлены на рисунке 1.8: (а) коаксиальные прямые круговые цилиндры, (б) коаксиальные прямые призматические цилиндры (в) свиток [11]. Для всех приведенных структур характерно значение расстояния между соседними графитовыми слоями, близкое к величине 0,34 нм, что соответствует расстоянию между соседними атомными плоскостями в кристаллическом графите. Реализация той или иной структуры в конкретной экспериментальной ситуации зависит от условий синтеза нанотрубок.

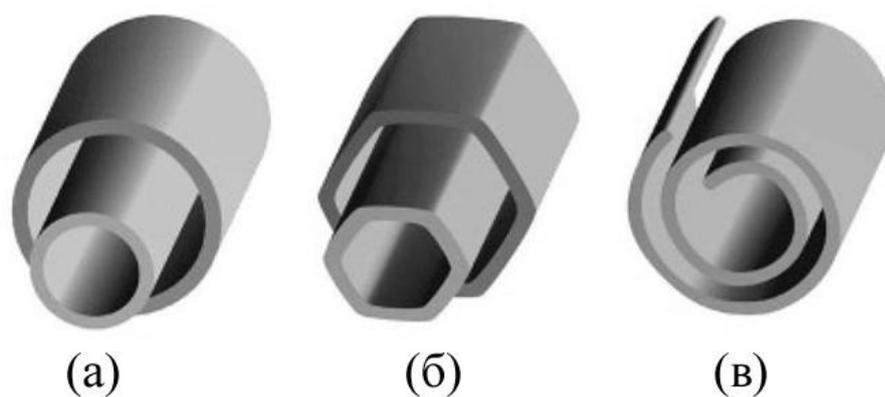


Рис. 1.8. Модели многослойных нанотрубок: (а) коаксиальные прямые круговые цилиндры, (б) коаксиальные прямые призматические цилиндры (в) свиток.

Перечисленные выше многостенные нанотрубки охватывают не все их многообразие. Так, например, в работе [12] были обнаружены уникальные скрученные призматические свитки. Упрощенная модель скрученного призматического углеродного наносвитка (СПУН) представлена на рисунке 1.9. Стоит отметить, что авторам работы [12] удалось построить модель на основе косвенных данных, исследуя изменение микроскопических изображений

(полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, включая дифракционные картины) при вращении нанотрубки вокруг своей оси. В данной диссертационной работе правомерность этой модели и проделанных в работе вычислений удалось экспериментально подтвердить с помощью прямого наблюдения, используя сканирующий электронный микроскоп (Глава 4).

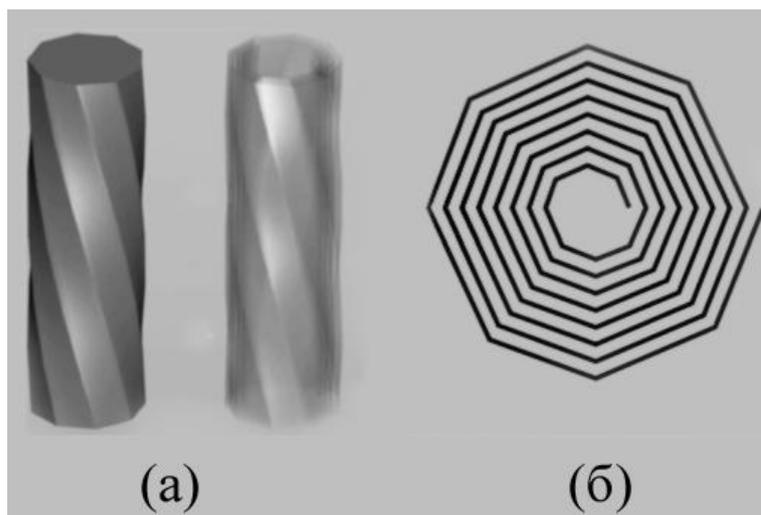


Рис. 1.9. (а) Трехмерная модель призматического углеродного наносвитка; (б) его поперечное сечение [12].

Исследования многослойных нанотрубок показали, что расстояния между слоями могут меняться от стандартной величины 0,34 нм до удвоенного значения 0,68 нм. Это указывает на наличие дефектов в нанотрубках, когда один из слоев частично отсутствует [13].

Другой тип дефектов, нередко встречающихся на графитовой поверхности многослойных нанотрубок, связан с внедрением в поверхность, состоящую преимущественно из гексагонов, некоторого количества пентагонов или гептагонов (иногда – тетрагонов и октагонов). Наличие таких дефектов в структуре нанотрубок приводит к нарушению их цилиндрической формы, причем внедрение пентагона вызывает выпуклый изгиб, а одновременное внедрение гептагона создает вогнутый изгиб (Рис. 1.10). Таким образом,

подобные дефекты приводят к формированию изогнутых и спиралевидных нанотрубок, причем наличие спиралей с постоянным шагом свидетельствует о более или менее регулярном расположении дефектов на поверхности нанотрубки.

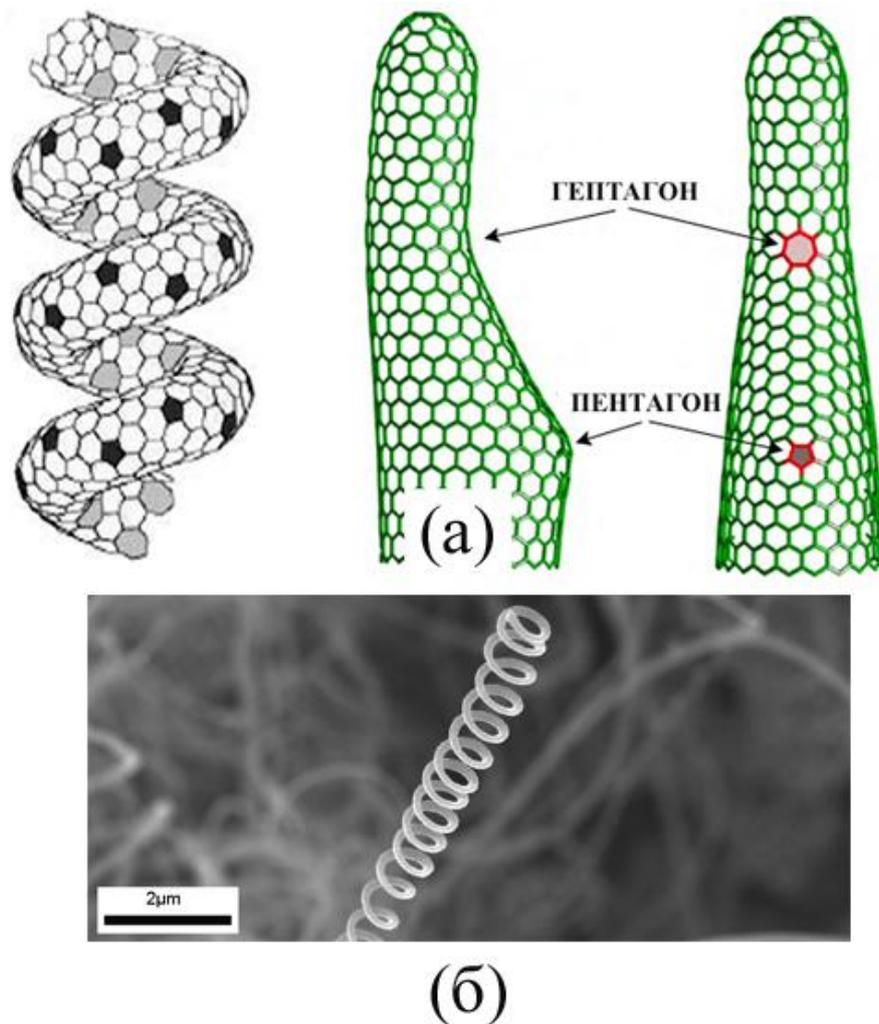


Рис. 1.10. (а) Модели трубок, поясняющие влияние внедрения пентагона и гептагона в гексагональную структуру нанотрубки [9]. (б) Полученная с помощью растрового электронного микроскопа фотография спиралевидной нанотрубки.

1.1.3. Аллотропные формы углерода на основе sp^3 -гибридизации

sp^3 -гибридизация – смешивание одной $2s$ орбитали и трех $2p$ орбиталей, с образованием четырех sp^3 - орбиталей. Пространственное расположение

орбиталей при sp^3 -гибридизации реализуется таким образом, что угол между осями симметрии орбиталей оказывается равным $109^\circ 28'$ (Рис. 1.2). sp^3 -орбитали перекрываясь с такими же орбиталями других атомов углерода, образуют ковалентные σ -связи, энергия которой равна 355 кДж/моль, длина – 0,154 нм (ср. для графита: 472 кДж/моль; 0,142 нм). Данный тип гибридизации атома углерода приводит к образованию структуры алмаза и лонсдейлита (Рис. 1.11).

Алмаз и гексагональный алмаз (лонсдейлит) имеют одинаковые углы и длины валентных связей, а также координационные числа – четыре. Однако элементарная ячейка алмаза содержит восемь атомов углерода, а лонсдейлита – четыре. Решетки алмаза и лонсдейлита отличаются способом упаковки атомных слоев. Для лонсдейлита характерна двухслойная упаковка типа АВАВ, где каждый последующий тетраэдрический слой повернут на 60° по отношению к предыдущему. Для алмаза – трехслойная, типа АВСАВС, где все слои построены из одинаковых координационных тетраэдров. Последний в этом плане аналогичен β -графиту (см. Рис. 1.4г), однако атомный слой в алмазе не плоский, как у графита, а «гофрированный».

Решеткой аналогичной алмазу, состоящей из двух взаимопроникающих гранецентрированных кубических (ГЦК) решеток Бравэ, смещенных вдоль пространственной диагонали кубической решетки на четверть длины этой диагонали, обладают кремний Si, германий Ge, серое олово α -Sn. Кубическая решетка алмаза не является решеткой Бравэ, но ее можно рассматривать как ГЦК решетку, базисом которой являются два узла (Рис. 1.11).

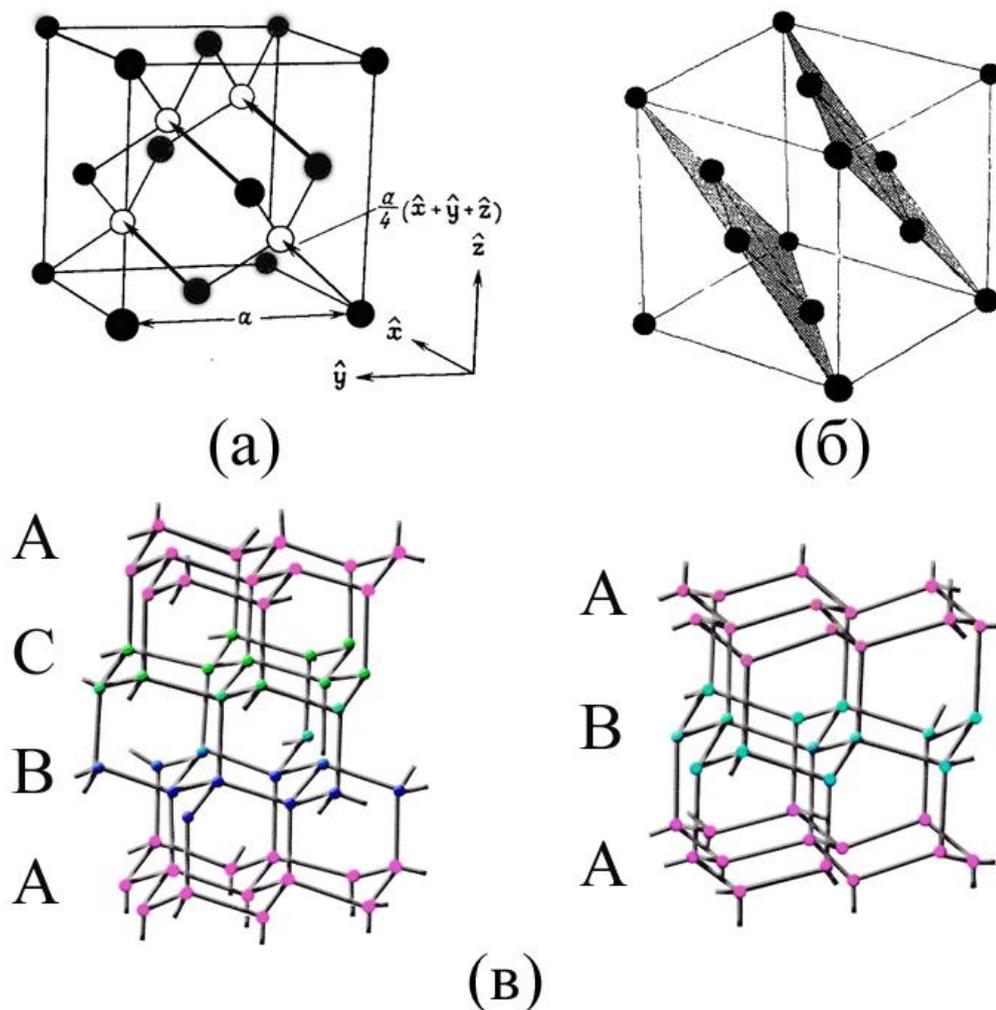


Рис. 1.11. (а) условная кубическая ячейка для решетки алмаза: постоянная гранецентрированной кубической решетки $a = 0,357$ нм; два атома, образующие базис с координатами $(0; 0; 0)$ и $(a/4; a/4; a/4)$, соединены условным вектором [14]. (б) сечение гранецентрированной кубической решетки Бравэ, дающее слои. (в) слоистое представление решеток алмаза (слева) и лонсдейлита (справа), объясняющее их различие [15].

В настоящее время особый интерес привлекают наноалмазные материалы (Рис. 1.12), состоящие из кристаллитов алмаза нанометровых размеров (наноалмазные пленки, ультрадисперсные порошки алмаза - УДА), либо из кристаллитов алмаза микронных размеров, некоторые области которых имеют нанометровые размеры (например, заостренные концы монокристаллов алмаза

пирамидальной формы [16]). Значительную долю нанокристаллического алмаза составляют поверхностные атомы, поэтому они рассматриваются, как особый тип материала, свойства которого в наибольшей степени определяются состоянием его поверхности. Хорошо известно, что наноалмаз представляет собой кластерный наноматериал с характерным размером отдельных кристаллитов 4-5 нм. Центральная часть отдельного кристаллического кластера представляет собой ядро со структурой алмаза. Ядро окружено оболочкой, содержащей преимущественно неалмазные формы углерода со смешанным типом гибридизации атомных связей [17].

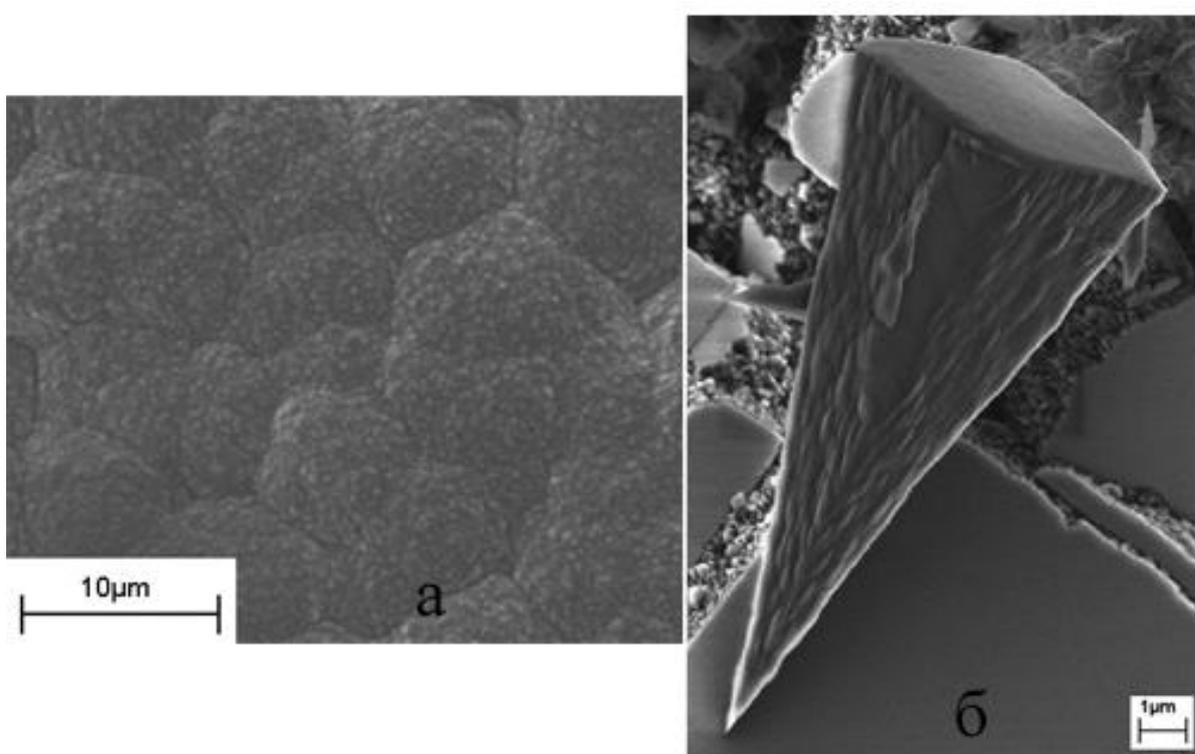


Рис. 1.12. РЭМ изображения (а) наноалмазной пленки, (б) монокристалла алмаза пирамидальной формы.

Замечание. Стоит отметить, что рассмотренные sp -, sp^2 -, sp^3 - гибридизации являются идеальными, предельными случаями. Так, например, при сворачивании графитовых листов угол связи атомов углерода могут претерпевать значительные изменения, в частности, до появления sp^3 – состояния [18]. Фуллерены и УНТ характеризуются наличием гибридных

орбиталей, промежуточных между sp^2 и sp^3 , причем у каждого фуллерена своя строго определенная доля sp^3 -связей. Углеродные нанотрубки в этом отношении ближе к графиту [2].

1.2. Получение нанокуглеродных материалов

Согласно фазовой диаграмме состояния углерода при нормальных условиях термодинамически стабильной фазой является графит [19] (Рис. 1.13). Тем не менее, некоторые формы углерода, относящиеся к его метастабильному состоянию, могут быть получены и находиться бесконечно долго при нормальных условиях [20]. Кроме этого, из рисунка 1.13 видно, что прямой перевод одной кристаллической фазы в другую требует высоких значений температуры и/или давления. В частности, на этом основан метод получения наноалмазного порошка с помощью взрыва, где достигаются высокие значения давления и температуры.

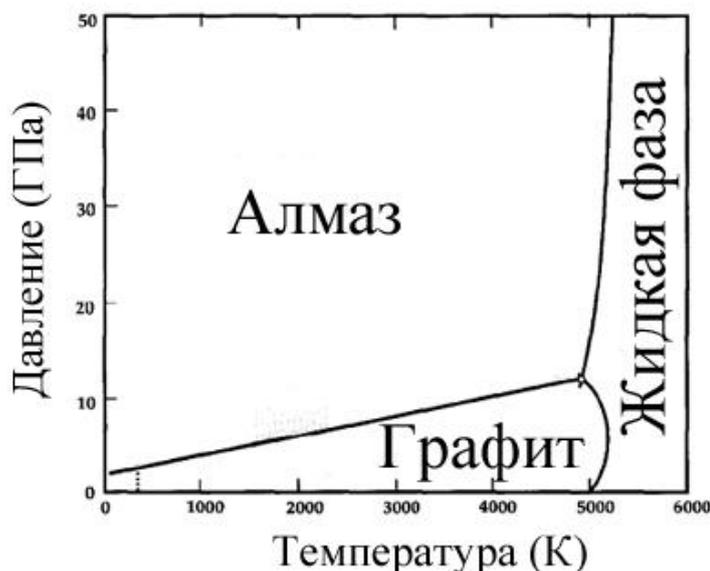


Рис. 1.13. Фазовая P - T диаграмма состояния углерода

Для значительной части потенциальных областей применения наиболее удобной формой углеродных материалов являются тонкие пленки на подложках. Одним из методов, используемых для получения пленочных материалов, в настоящее время является газофазное физическое и химическое

осаждения (ГФФО и ГФХО). Разделение методов на физическое (в англоязычной литературе – *physical vapor deposition, PVD*) и химическое (в англоязычной литературе – *chemical vapor deposition, CVD*) осаждение из газовой фазы условное. В основе этих методов лежит реакционная активность углеродосодержащей газовой фазы: радикалов (CH^* , CH_3^* и др.) для случая химического осаждения и активных углеродных кластеров – для физического. Классификацию таких технологий обычно производят по способу активации газовой среды (испарения/распыления для PVD случая). Обычно выделяют термическую активацию, активацию плазмой и/или активацию электромагнитным полем (например, CVD, активированная разрядом постоянного тока, или дуговое распыление графитовой мишени).

Расчеты показывают, что изменение свободной энергии процессов « $\text{C}_{\text{газ}} \rightarrow$ графит» и « $\text{C}_{\text{газ}} \rightarrow$ алмаз» равны -671.26 и -668.36 кДж/моль при 298 К, соответственно [20]. Указанные значения свободных энергий свидетельствуют о том, что формирование графита и алмаза из газовой фазы термодинамически имеет близкие вероятности. Это подтверждается многочисленными экспериментами по синтезу углеродного материала. Возможна вариация относительного количества углерода с sp^2 и sp^3 связями в осаждаемом материале за счет неконтролируемого изменения состояния активированной газовой среды в процессе синтеза [20]. Для контроля за процессом синтеза, при использовании перечисленных методов осаждения, используются различные методы, среди которых наиболее удобными являются различные оптические методы диагностики активированной газовой среды (см. параграф 1.5).

В этой работе особое внимание уделялось разработке метода получения углеродных нанотрубок. По этой причине в следующих разделах представлен краткий обзор способов их получения. Информация по синтезу других углеродных материалов, рассматриваемых в настоящей работе как неосновные (дополнительные), может быть найдена, например, в работах [15, 16, 21].

1.2.1. Каталитический синтез углеродных нанотрубок

В настоящее время можно выделить три основных метода получения углеродных нанотрубок: электро-дуговое распыление графита, метод лазерной абляции, метод химического осаждения из газовой фазы с использованием катализатора. Существует широкий набор их модификаций, также возможно сочетание нескольких методов в одном процессе.

Электро-дуговое распыление углерода – широкораспространенный и, возможно, наиболее простой метод синтеза углеродных нанотрубок, впервые предложенный Сумио Ииджима (S. Iijima) [22] и Бетюне (Bethune) [23] в 1993 году. Однако он требует тщательной очистки полученного продукта, поскольку в ходе синтеза помимо нанотрубок образуются фуллерены, наночастицы катализатора, частицы сажи и другие побочные продукты [24].

Схематическое изображение установки для получения нанотрубок методом дугового распыления углерода приведен на рисунке 1.14 [25]. В реакционной камере на расстоянии в несколько миллиметров друг от друга расположены два графитовых стержня, служащих анодом и катодом. Камера обычно наполняется инертным газом при низком давлении (чаще всего используется гелий с давлением около 500 Торр). Также продемонстрирована возможность использования водорода при давлении 50-400 Торр или аргон-водородной смеси [26]. Через электроды пропускается постоянный ток (50-200 А, 10-20 В), который создает высокотемпературный дуговой разряд между электродами. Разряд распыляет материал одного из электродов, который затем частично осаждается на поверхности другого электрода, частично конденсируется в окружающем пространстве в виде саже-подобного материала.

Этот способ аналогичен применявшемуся ранее для синтеза фуллеренов. При наличии в распыляемых графитных электродах примесей в виде одного или нескольких металлов Fe, Co, Ni, Cd и др. в составе продуктов синтеза обнаруживаются одно- и многостенные УНТ. Их количество в продукте синтеза составляет обычно несколько процентов. При этом основная часть полученного

углеродного материала представляет собой фрагменты фуллеренов, сажу, аморфный углерод [13].

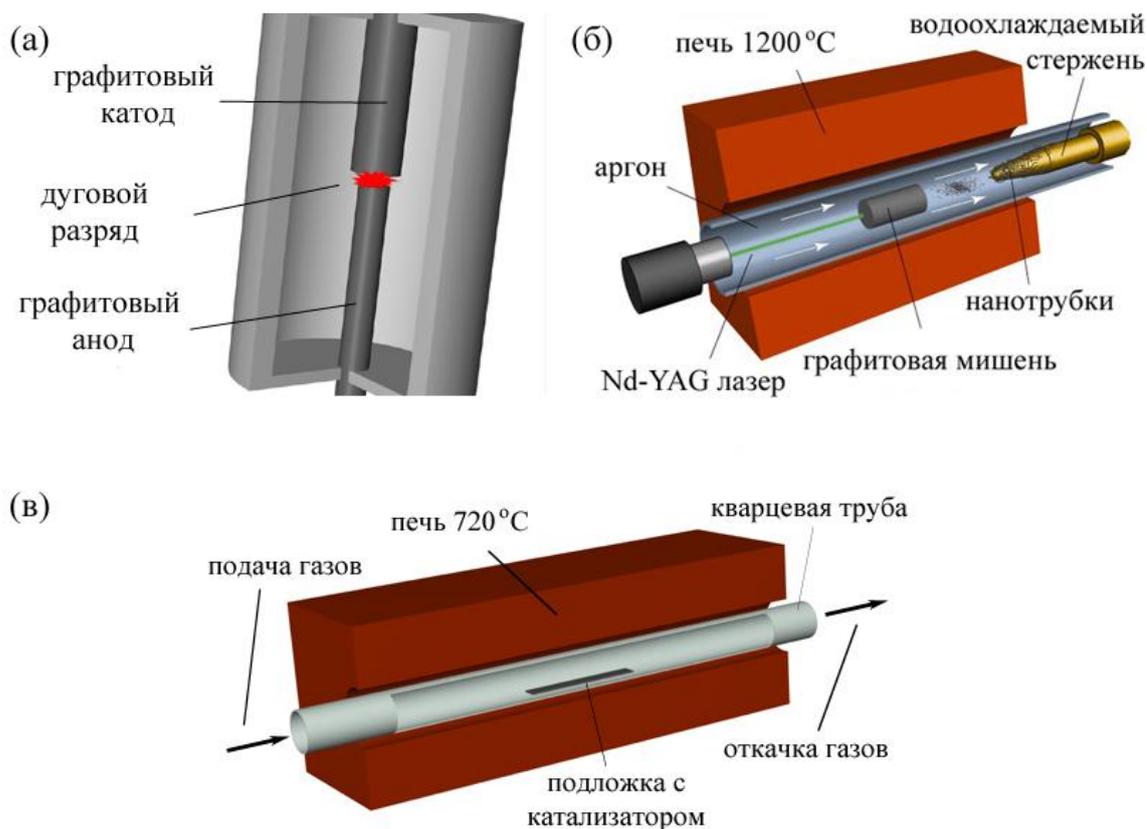


Рис. 1.14. Схематические изображения методов получения УНТ: (а) электро-дуговое распыление графита; (б) лазерная абляция; (в) газофазное химическое осаждение

Метод лазерной абляции используется в основном для синтеза одностенных углеродных нанотрубок. Получение УНТ происходит при испарении лазерным пучком материала мишени, состоящей из смеси металлов (указанного выше типа) и графита. Метод был предложен в 1996 году Смолли (Smalley) и его группой [27]. Упрощенная схема их установки приведена на рисунке 1.14б.

Лазерный луч фокусируется в 6-7 мм пятно на мишень, содержащую графит и металлический катализатор (например, смесь кобальта и никеля). Мишень помещается в наполненную (при повышенном давлении) аргоном и нагретую до 1200°C трубу. Материал мишени, испаренный лазером, уносится потоком аргона из зоны высокой температуры и осаждается на охлаждаемой водой

медный коллектор, находящийся на выходе из трубы. Далее собранный осадок отжигается в вакууме при температуре 1000°C для удаления фуллеренов и сажи. Таким образом, получаются волокна диаметром 10-20 нм и длиной около 100 мкм, состоящие из пучка спутанных одностенных углеродных нанотрубок. Выход нанотрубок при этом методе синтеза может достигать 70 весовых процентов. Варьируя температуру, состав катализатора и ряд других параметров можно изменять геометрические характеристики полученных нанотрубок.

Метод химического осаждения из газовой фазы основан на том, что газообразный источник углерода (чаще всего метан, ацетилен или монооксид углерода) подвергают высокоэнергетическому воздействию (нагрев или электромагнитные поля) для того, чтобы расщепить молекулу на реакционно-активные радикалы. Полученные углеродсодержащие радикалы вступают в химическую реакцию на поверхности подложки, в результате чего происходит формирование углеродной пленки. Для синтеза углеродных нанотрубок на подложку наносится катализатор (обычно это металлы из группы переходных, например, Fe, Co, Ni и др.). С помощью данного метода возможно получение нанотрубок с заданным диаметром и скоростью роста. В зависимости от диаметра и состава частиц катализатора могут расти исключительно одностенные либо многостенные нанотрубки [13].

Впервые методом газофазного химического осаждения углеродные нанотрубки получил Якаман (Yacaman) и его группа [28]. Схематическое изображение одного из вариантов CVD установки приведено на рисунке 1.14в. Интересно отметить, что аналогичная технология используется для получения водорода, в котором разложение метана на углерод и водород происходит на металлах [29] (так называемая конверсия метана).

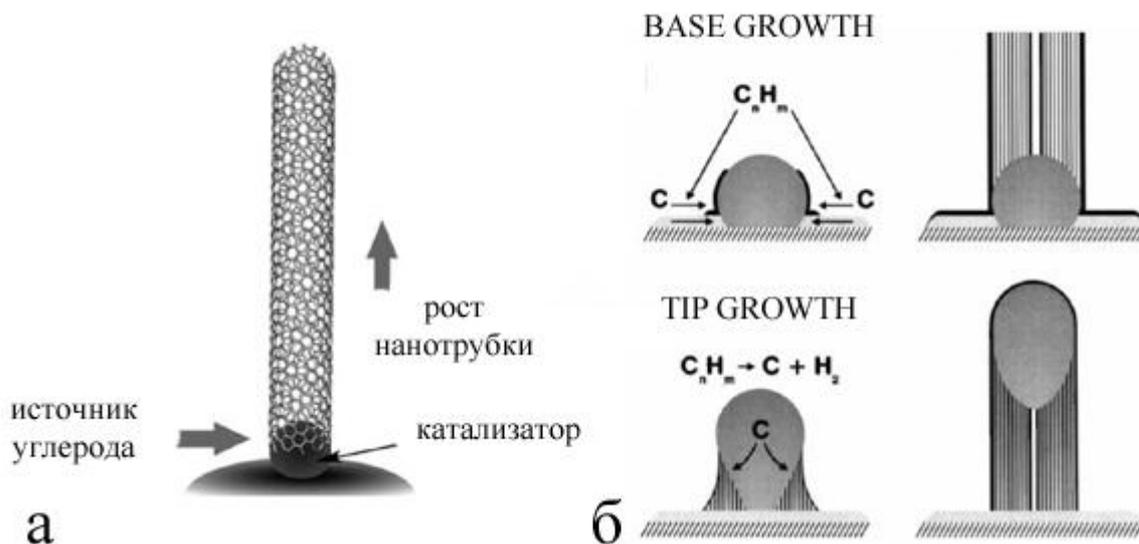


Рис. 1.15. (а) Схематическое представление механизма каталитического роста. (б) Два типа каталитического роста: «базовый рост» (base-growth) и «рост с кончика» (tip-growth) [31].

В настоящее время механизм формирования углеродных нанотрубок до конца неясен. Исследования и дискуссии в этом направлении продолжаются. Тем не менее, существует одна доминирующая модель механизма роста углеродных нанотрубок. Эта общепринятая модель каталитического синтеза УНТ заключается в том, что поверхностные атомы углерода, C_2 , образующиеся при разложении метана, растворяются в частице металла и затем выделяются на наиболее «холодной» ее части (см. Рис. 1.15а) [30]. В зависимости от того, с какого конца происходит рост нанотрубок, т.е. от расположения катализатора в трубке, выделяют процесс «базового роста» (base-growth) и «роста с кончика» [31] (tip-growth) (Рис. 1.15б). Детальное обсуждение процесса показало, что в металле образуется перенасыщенный раствор углерода. Наиболее активен в процессах растворения углерода проявляет Ni, карбид которого (Ni_3C) разлагается при температуре $< 400^\circ C$. В тоже время Co_3C существует при $500-800^\circ C$, а Fe_3C устойчив до $1050^\circ C$. Для стабильно работающего катализатора необходимо, чтобы температура реакции была бы вне области существования стабильного карбида. Поэтому обычно используют никель [29]. Описанный

механизм формирования, в частности, базируется на выводах, сделанных при *in-situ* наблюдении с помощью просвечивающего электронного микроскопа за ростом нанотрубок, выращенных при химическом осаждении из газовой фазы. Скорее всего, похожий механизм реализуется и при использовании других методик синтеза.

1.2.2. Безкаталитический синтез углеродных нанотрубок

Во всех рассмотренных выше методах синтеза углеродных нанотрубок ключевую роль играет добавление металлического катализатора, образующего в ходе синтеза наночастицы. Эти частицы служат центрами, на которых происходит нуклеация и рост нанотрубок, и они неизбежно присутствуют в конечном продукте. Наличие металлических частиц изменяет химические, электронные и магнитные свойства получаемых нанотрубок и затрудняет их использование в ряде приложений. В настоящее время ведется активный поиск методов безкаталитического синтеза углеродных нанотрубок. Появляются отдельные работы, демонстрирующие возможность такого синтеза, однако получаемые результаты пока не удовлетворяют предъявляемым требованиям с точки зрения параметров получаемых с их помощью УНТ.

В работе [32] продемонстрирована возможность образования одностенных углеродных нанотрубок 1,2-1,6 нм в диаметре методом CVD (метан-водородная смесь) на nanoостровках SiGe(C), нанесенных на кремниевую подложку. Ни кремний, ни германий не обладают каталитической активностью при образовании углеродных материалов. Получаемые этим методом отдельные нанотрубки, выходящие из наночастиц SiGe(C), не содержат металлических включений (Рис. 1.16а).

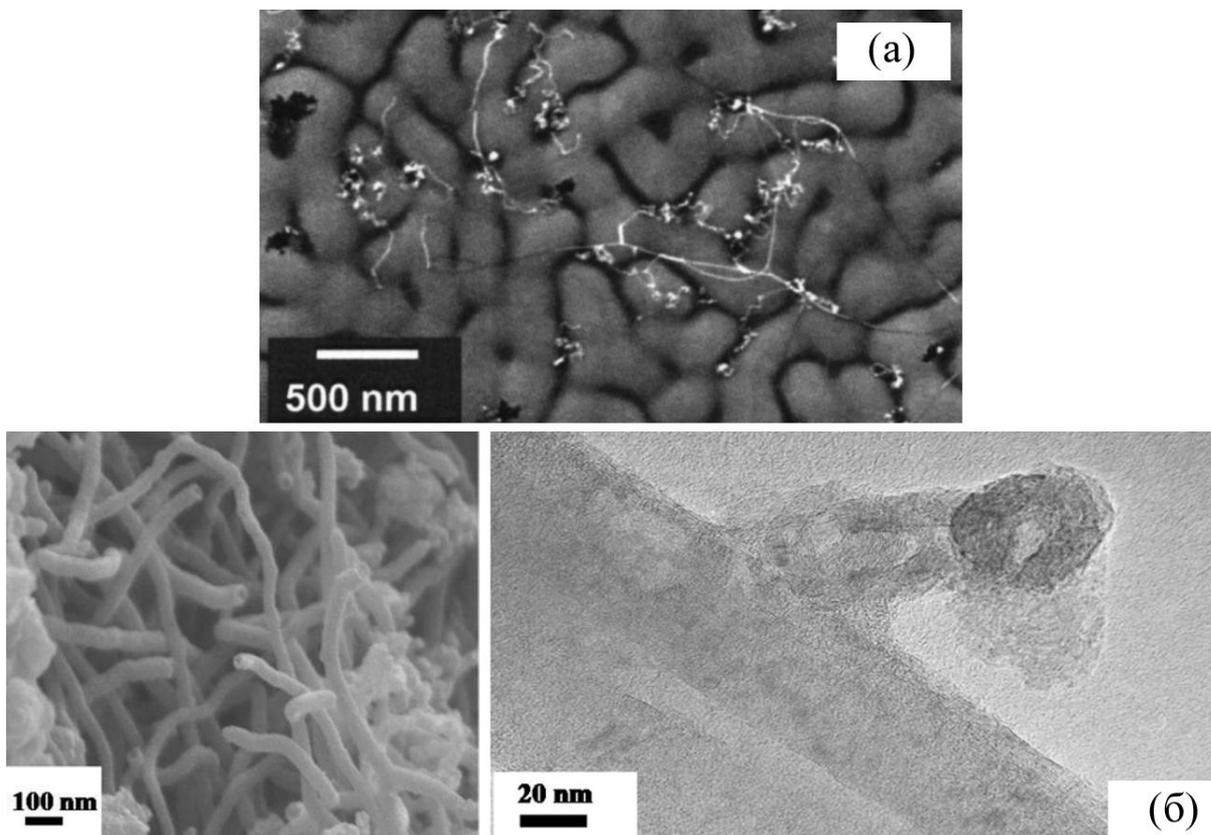


Рис. 1.16. (а) РЭМ фотография нанотрубок на островках SiGe(C)[32]; (б) нанотрубки на нанопорах (РЭМ и ПЭМ фотографии) [33]

В работе [33] углеродные нанотрубки синтезировались методом CVD (использовалась аргон-этиленовая смесь) на пористой углеродной подложке СВ-ВР2000, а также на порах, образованных в заранее подготовленных углеродных нанотрубках большего диаметра путем их умеренного окисления. При этом образовывались многостенные нанотрубки с диаметром, равным диаметру пор (Рис. 1.16б).

В работе [34] углеродные нанотрубки синтезировались с помощью отжига подложек 6H-SiC в вакууме при температурах более 1500°C. При этом образовывались одностенные нанотрубки, ориентированные параллельно подложке (Рис. 1.17а).

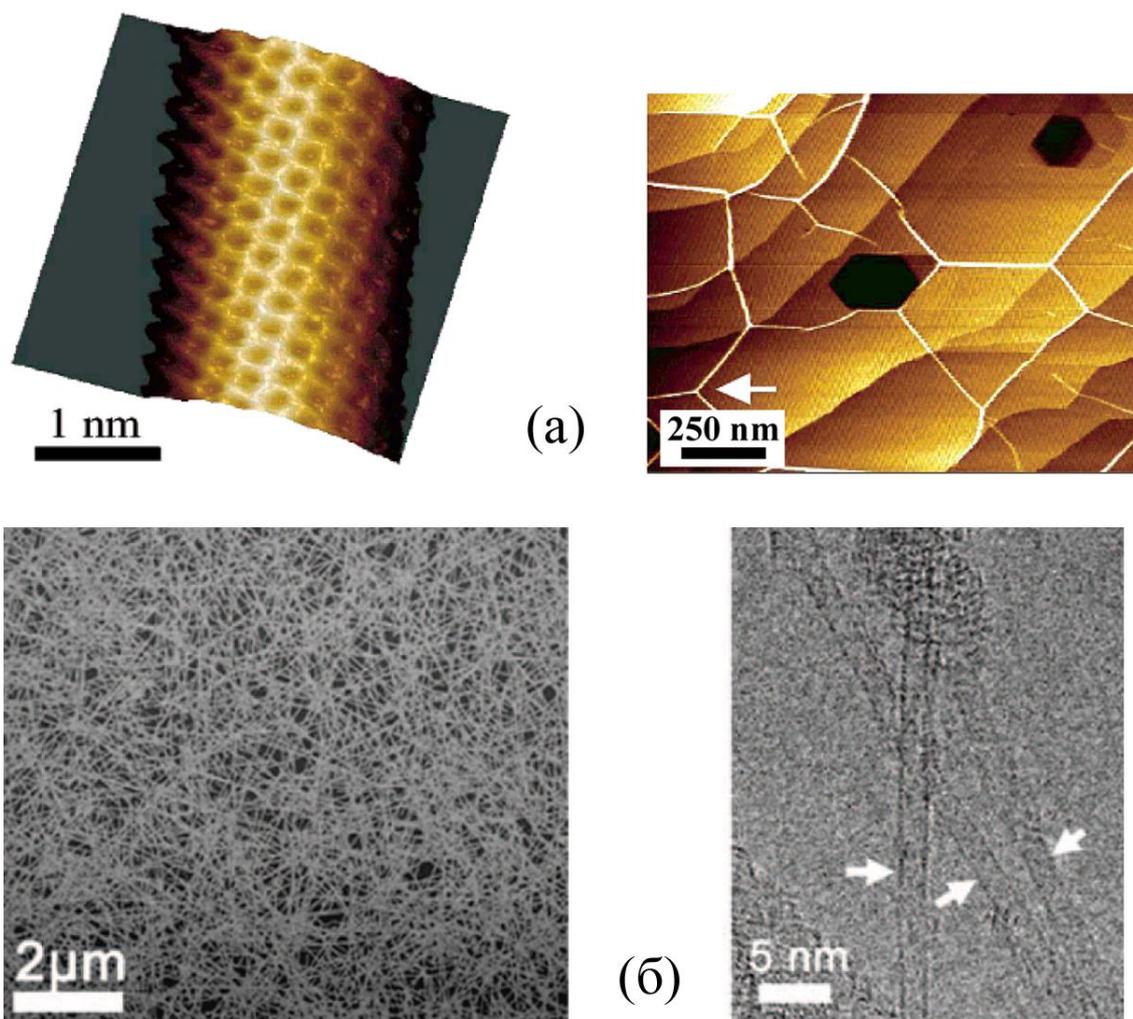


Рис. 1.17 (а) Нанотрубки на отожженном карбиде кремния (АСМ фотография)[34]; (б) сеть нанотрубок (РЭМ и ПЭМ фотографии)[35]

В работе [35] одностенные углеродные нанотрубки синтезировались методом CVD на кремниевых подложках с нанесенным на них тонким (30 нм) слоем SiO_2 . При этом была получена сплошная однородная сеть нанотрубок (Рис. 1.17б). В этой же работе показана возможность синтеза одностенных углеродных нанотрубок на механически поврежденных участках кремниевой подложки (поцарапанных острым краем другой кремниевой подложки). При этом показано, что нанотрубки образуются около царапин, а на гладких участках ничего не осаждается.

В работе [36] одностенные углеродные нанотрубки синтезировались методом CVD на кремниевых и кварцевых подложках, поверхность которых была

механически повреждена (поцарапанных алмазом) или обработана плавиковой кислотой (HF) с последующим нагревом до 1000°C. Нанотрубки формировались именно на поврежденной поверхности (Рис. 1.18). В данной работе высказано предположение, что нанотрубки синтезируются на наночастицах SiO₂ (с размером до 2 нм), образующихся при указанной обработке подложки.

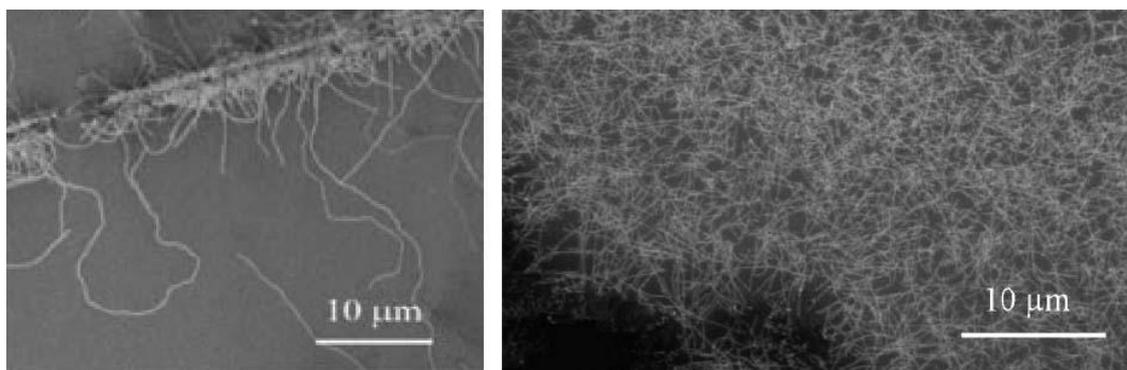


Рис. 1.18. Нанотрубки на поврежденной поверхности (РЭМ фотографии).

В настоящее время механизм безкаталитического формирования нанотрубок остается невыясненным. Наименее ясными являются первые этапы синтеза – процессы возникновения нуклеационных центров. Предполагается, в частности, что при безкаталитическом синтезе МУНТ с помощью электро-дугового метода, формирование нанотрубки из нуклеационного центра осуществляется посредством последовательных присоединений C₂ димеров к краю свернутого в трубку графенового листа [37]. Влияние димеров на рост нанотрубок экспериментально было подтверждено на основании измерений концентрации C₂ оптическими методами в той области плазмы, в которой происходит формирование нанотрубок. Стоит отметить, что в приведенных выше примерах ключевую роль в формировании УНТ играла не каталитическая активность используемых материалов, а их топологические особенности, обеспечивающие наноразмерные шаблоны для осаждения углерода из газовой фазы и роста углеродных нанотрубок.

1.3. Методы исследования наноуглеродных материалов

При изучении процессов формирования наноуглеродных материалов важным источником информации являются данные о структурно-морфологических характеристиках материала, полученные при разных условиях. Кроме этого, в ряде случаев, полезным является знание точного элементного состава материала. Это необходимо, в частности, чтобы исключить случаи неконтролируемого проникновения примесей в процессе осаждения, которые, как известно, сильно влияют на физико-химические свойства материала. Для этих целей обычно используют методы оптической спектроскопии (например, ИК- и КРС-спектроскопии) и электронной спектроскопии и микроскопии (например, Оже-спектроскопии и растровой электронной микроскопии). В настоящее время, подавляющее большинство статей на тему углеродных материалов, обязательно содержат, по крайней мере, один КРС спектр и изображения, полученные с помощью электронных микроскопов. Ниже кратко рассматриваются некоторые особенности основных методов исследования наноуглеродных материалов, которые использовались в этой работе.

1.3.1. Комбинационное рассеяние света

В основе явления комбинационного рассеяния света (КРС, в англоязычной литературе – Raman scattering) лежит неупругое взаимодействие падающего электромагнитного излучения (света) с колебаниями решетки исследуемого кристаллического материала. В результате в спектре рассеянного света, кроме падающего излучения на определенной частоте ω_0 , появляются линии на частотах, которые являются комбинацией ω_0 и собственных частот $\omega(\mathbf{k})$ колебаний решетки. Индивидуальность фононного $\omega(\mathbf{k})$ спектра для каждого кристалла (молекулы), определяемая, в частности, симметрией структуры, силами межатомного взаимодействия, позволяет идентифицировать его (ее) структурные характеристики и состав по полученному КРС спектру.

Эффективность КРС, как правило, невелика ($\sim 10^{-8}$ от интенсивности возбуждающего света) [38], и для его наблюдения требуется достаточно

мощный источник монохроматического излучения. Обычно в экспериментах по КРС используется аргоновый лазер, излучающий на длинах волн 514.5 нм, 488.0 нм и 457.9 нм, криптоновый (647.1 нм), гелий-неоновый (632.8 нм) [39].

Характерные спектры для различных углеродных материалов представлены на рисунке 1.19. Основная полоса КРС спектра первого порядка алмаза (Рис. 1.19а) проявляется в виде характерной узкой линии на частоте $\omega_{\text{алмаз}} = 1333 \text{ см}^{-1}$ и шириной $1,5 - 2 \text{ см}^{-1}$ (для кристаллов с совершенной структурой). Характерный КРС спектр поликристаллического графита, имеющего относительно низкую дефектность, представлен на рисунке 1.19б. Примечательно, что теоретический расчет для спектра КРС идеального монокристалла графита предсказывает существование единственного пика на частоте около 1580 см^{-1} (его называют **G**-линией от слова *graphite*). Однако в спектре КРС поликристаллического графита появляется дополнительный **D**-пик (от слова *defect* или *disorder*) на частоте около 1350 см^{-1} , свидетельствующий о дефектности и разупорядоченности графитного материала. Такими же особенностями обладают массивы многостенных углеродных нанотрубок [40, 41], углеродная сажа и другие графитоподобные материалы [15] (Рис. 1,19г, д).

Для нанокристаллических алмазных материалов с характерными размерами кристаллитов около 2 нм или меньше в спектрах КРС отмечается присутствие, помимо пиков 1333 , 1350 и 1580 см^{-1} , характерных дополнительных спектральных особенностей в области 1140 и 1470 см^{-1} (Рис.1.19в). Линии 1350 и 1580 см^{-1} соответствуют наличию в структуре материала графитоподобных включений. Пик 1333 см^{-1} соответствует алмазной фазе углерода. Появление линий 1140 и 1470 см^{-1} в спектре может быть объяснено формированием на поверхности кристаллита алмаза цепочек атомов со структурой, подобной транс-полиацетилену ($\text{trans}-(\text{CH})_n$) [42-44].

Стоит отметить, что положения линий КРС и их ширины зависят от внешних факторов. В частности, на величину сдвига линии КРС могут оказывать существенное влияние внутренние или внешние механические напряжения в

кристаллах. Для алмаза эта зависимость была определена, например, в [45], где исследовались положение и форма линии КРС от приложенного внешнего давления. Используя эти данные и зная значение смещения линии в спектре КРС относительно несмещенного значения ω_0 , можно оценить величину внутренних напряжений в алмазных пленках. Эта задача была выполнена, например, в [46], где представлены результаты исследований положения линии КРС и ее ширины для серии различных алмазных пленок. Изменение положения линии КРС наблюдается также при варьировании температуры исследуемого объекта [47]. Таким образом, при использовании метода КРС для исследования поликристаллических алмазных пленок следует иметь в виду, что одно и то же видимое изменение спектров может быть обусловлено совершенно разными причинами (механическое напряжение или температура). На ширину линии КРС оказывает влияние также ряд других факторов, наиболее существенный из которых - степень разупорядоченности кристаллической структуры. КРС-спектроскопия позволяет изучать также и более сложные процессы происходящие в твердом теле, включая, например, фотон-электрон-фононные взаимодействия. Для получения дополнительной информации о таких процессах изучаются КРС спектры, полученные при использовании зондирующих излучений на различных длинах волн (см. например, [48]).

Несмотря на кажущуюся простоту метода КРС, при анализе данных следует обращать внимание на специфику полученных результатов. Во-первых: этим методом невозможно определять локальную структуру отдельных образований. Данные метода КРС представляют собой усредненный сигнал, несущий информацию об области образца, облучаемой лазером (более ~ 1 мкм). Во-вторых: обсуждаемый метод носит косвенный характер, так как он не позволяет непосредственно исследовать кристаллическую структуру образца и определять межплоскостные расстояния. По этой причине в настоящее время, как правило, дополнительно к КРС исследованию образцов применяют методы электронной микроскопии и спектроскопии.

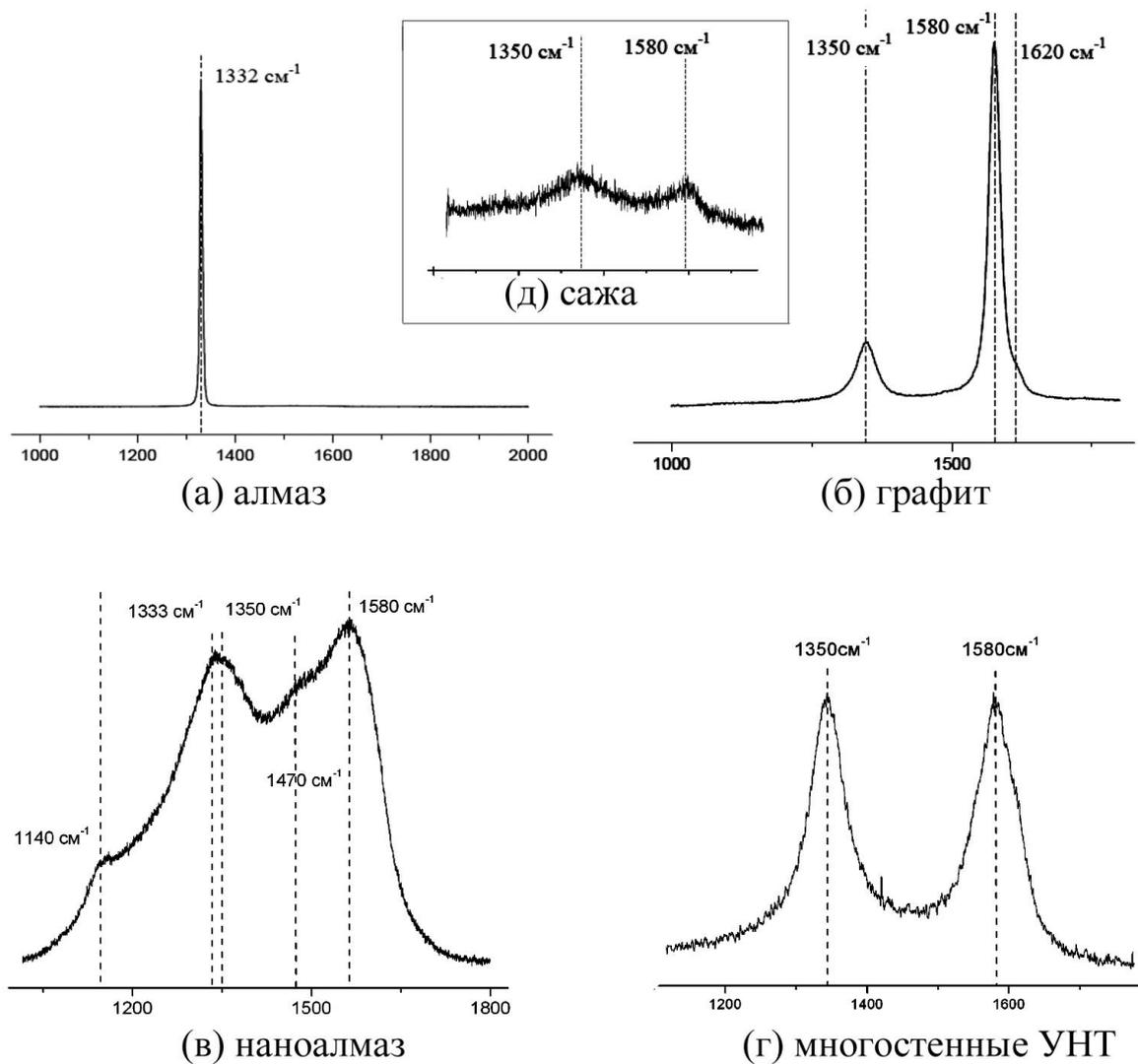


Рис. 1.19. Характерные КРС спектры для (а) микрокристаллического алмаза, (б) дефектного графита, (в) наноалмаза, (г) упорядоченного массива многостенных УНТ, (д) углеродной сажи. По оси абсцисс на всех графиках - КРС смещение, см^{-1} ; по отсутствующей оси ординат – относительная интенсивность, от. ед. (общая нормировка графиков не производилась).

1.3.2. Методы электронной микроскопии и спектроскопии

Эффективными экспериментальными методиками исследования морфологических и структурных особенностей материалов являются методы,

основанные на явлениях, происходящих при взаимодействии пучка электронов с веществом. Например, испускание электронов из исследуемого материала, происходящее в результате воздействия на него электронов зондирующего пучка, используется для создания топографического контраста в растровых электронных микроскопах (РЭМ). Определяя энергии испущенных вторичных электронов, можно установить элементный состав исследуемой структуры (электронная спектроскопия) [49]. Также, определяя энергии рентгеновских квантов, испущенных образцом в результате воздействия электронным пучком, можно определить его элементный состав (рентгеновская спектроскопия). Для реализации последнего, например, используется специальная приставка для энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭРА, в англоязычной литературе – energy dispersive X-ray analysis, EDX analysis) к растровому электронному микроскопу.

Другой возможностью исследования материалов является анализ электронов зондирующего пучка просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), прошедших через исследуемый образец. Взаимодействие указанных электронов с электронными оболочками атомов материала может происходить без потери энергии. Такие электроны в дальнейшем используются для получения электронно-микроскопических изображений и электроннограмм исследуемых участков, так как именно они позволяют добиться наилучшей контрастности и четкости микрофотографий [50, 51].

Некоторые электроны испытывают неупругие взаимодействия со структурными элементами материала. Следствием такого процесса является потеря свойства моноэнергетичности электронным пучком, прошедшим через образец. В дальнейшем оказывается возможным модифицирование аппаратными методами траектории движения электронов с целью разделения в пространстве электронов с различными энергиями. Таким образом, может быть определена доля электронов, энергия которых уменьшилась на определенную величину. Группировка данных по всем возможным энергиям потерь

представляет собой характеристический спектр потерь энергии электронов. На этом основана спектроскопия потерь энергии электронов (СЭПЭ, в англоязычной литературе – electron energy loss spectrometry, EELS), которая аналогично ЭРА приборно реализуется в виде приставки к ПЭМ.

Спектр СЭПЭ имеет определенную информационную ценность для исследователя благодаря наличию характерных пиков, положение и вид которых уникально для каждого материала. Используя информацию, представленную на СЭПЭ, оказывается возможным определить структуру и элементный состав исследуемого материала [52-54].

На рисунке 1.20, в качестве примера, представлены спектры СЭПЭ углеродных пленок в диапазоне энергий, соответствующих энергетическим потерям при взаимодействии зондирующего пучка с электронами внутренних оболочек (К – оболочек) связанных атомов углерода. Этот диапазон энергий особенно важен для структурного и элементного анализа образцов, так как содержит полную информацию об энергиях возбуждения и ионизации атомов, составляющих изучаемый материал. Например, резкий спад интенсивности около 280 эВ соответствует краю полосы поглощения атомов углерода, при которой происходит резонансное поглощение энергии электронов атомами, приводящее к электронным переходам из внутренней К на более высокоэнергетические оболочки. Особенности тонкой структуры спектра в этом диапазоне позволяют определить характерный для данного вида углерода тип межатомной связи. Тонкая структура представленного спектра (Рис. 1.20, а) аналогична спектрам углеродных материалов с графитоподобным типом межатомных связей, включая многостенные углеродные нанотрубки [40].

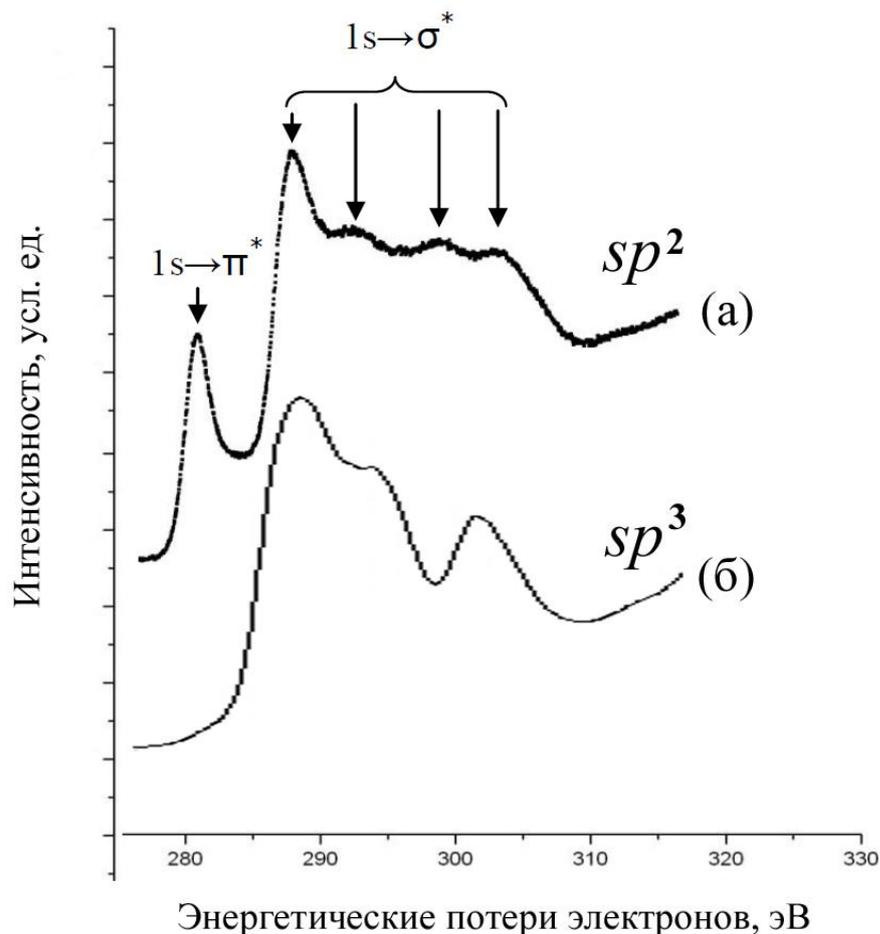
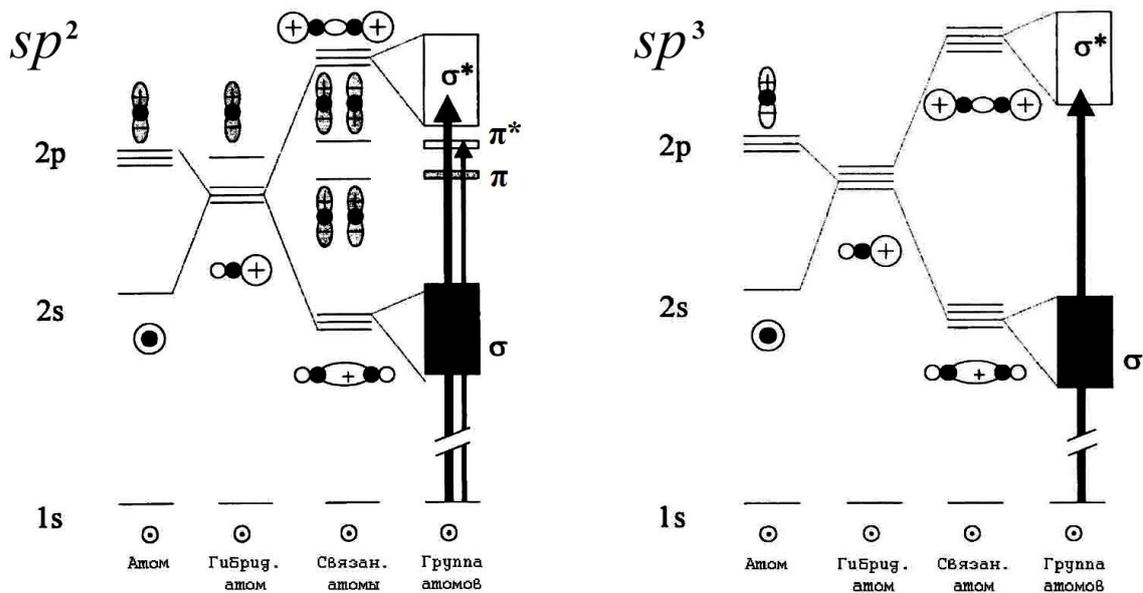


Рис. 1.20. Характерный спектр энергетических потерь электронов для графитоподобной пленки (а) и алмазоподобной пленки (б) [55].

Физической причиной возникновения специально указанных на рисунке 1.20 максимумов в характерном СЭПЭ углеродных материалов является гибридизация атома углерода и образование молекулярных орбиталей, о которых подробно говорилось в подразделе 1.1 настоящей главы. Рассмотрим физическую природу этого явления подробнее.

Схематическое изображение уровней энергии атомных и молекулярных орбиталей атома углерода в случае sp^2 -, sp^3 -гибридизации представлено на рисунке 1.21.



(а) графитоподобный материал

(б) алмазоподобный материал

Рис. 1.21. Схема энергетических уровней (а) sp^2 -гибридизованного атома углерода; (б) sp^3 -гибридизованного атома углерода;

Схема энергетических уровней орбиталей свободного атома углерода представлена на рисунке 1.21а слева. Гибридизация электронных орбиталей приводит к изменению системы уровней. Как отмечалось ранее, видоизменению подвергаются $2s$ -орбиталь и две $2p$ -орбитали. Энергетический уровень $2p$ -орбитали, не участвующей в гибридизации, остается неизменным. Образование связей с другими гибридизованными атомами углерода вызывает расщепление энергетических уровней электронов каждого из них. Перекрывание гибридных атомных орбиталей, а также орбиталей $2p$, приводит к образованию двух типов молекулярных орбиталей (связывающей и разрыхляющей), различающихся по энергиям [1]. В первом случае σ -связь образуется в результате перекрывания частей sp^2 -гибридизованных орбиталей, соответствующими положительному значению фазы волновой функции. Электрон, находящийся на связывающей молекулярной орбитали, большую часть времени находится в области перекрывания атомных орбиталей, т.е. в области между положительно заряженными ядрами. В этой области

пространства энергия связи электрона с ядрами максимальна, и поэтому уровни энергий связывающих σ -орбиталей находятся ниже уровня энергии электронов в изолированном атоме. Эта группа энергии обозначена как σ (Рис.1.21а). Второй тип σ -связи возникает при перекрывании гибридных орбиталей меньшими частями, соответствующими отрицательному значению фазы волновой функции. Образуется разрыхляющая молекулярная σ -орбиталь. Электрон, находящийся на этой орбитали, имеет очень малую вероятность находиться в области перекрытия волновых функций и большую часть времени проводит вне этой области на периферии молекулы. По указанным причинам энергия связи электрона меньше, чем в изолированном атоме, и соответствующая группа уровней лежит выше на схеме. Эта группа энергетических уровней обозначена σ^* . Наличие негибридной $2p$ орбитали приводит к образованию молекулярных π -орбиталей при образовании π -связей с атомами углерода. Энергетические уровни данных орбиталей расщеплены аналогичным образом и обозначены, как π и π^* (Рис.1.21а).

Связанный атом углерода в основном состоянии имеет заполненные электронами энергетические уровни $1s$, σ и π . При воздействии зондирующего пучка на образец происходит возбуждение атома. Рассматривая случай взаимодействия зондирующих электронов с электронами внутренней оболочки, приходим к выводу, что возможными переходами между энергетическими уровнями для электронов являются процессы $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$. Исходя из закона сохранения энергии, можно утверждать, что величина потерь энергии зондирующих электронов в точности равна разности между энергиями указанных уровней. По этой причине, приведенное на рисунке 1.21а разделение максимумов СЭПЭ на две группы пиков оправдано.

Рассуждая аналогично, рассмотрим схему энергетических уровней sp^3 -гибридизованного атома углерода (Рис.1.21б). В этом случае все четыре орбитали атома углерода участвуют в гибридизации, что в конечном итоге приводит к образованию двух групп уровней, содержащих по четыре

энергетических уровня. Группа уровней, соответствующих основному состоянию связанного атома углерода, обозначена σ . В основном состоянии связанного атома эти уровни полностью заполнены. Вторая группа, как и прежде, обозначена σ^* . Наличие четырех пиков в серии $1s \rightarrow \sigma^*$ на рисунке 1.20а характерно для данного типа углеродного материала и является следствием специфического распределения плотности электронных состояний в зоне проводимости [56].

Приведенные выше рассуждения делают возможным анализ СЭПЭ с целью определения элементного состава углеродного материала. Действительно, сопоставление СЭПЭ нанографитного образца с эталонным спектром может дать информацию о содержании sp^2 - sp^3 -гибридизованных связях углерода. Теоретические обоснования метода анализа фазового состава углеродных материалов с помощью СЭПЭ содержится в работах [52-54]. При использовании основанного на изучении СЭПЭ метода анализа углеродных материалов в качестве эталона используется графит, в котором предполагается наличие только sp^2 -гибридизованных атомов углерода [52].

1.4. Использование углеродных тубулярных наноструктур

Важность и актуальность реализации поставленных в работе целей определяется потенциальными возможностями для использования УНТ. Одним из первых коммерческих применений нанотрубок стало их использование в качестве добавок к полимерным материалам. Как наполнители полимеров, углеродные нанотрубки способны повысить электропроводность, увеличить теплопроводность, теплостойкость, температуру воспламенения, улучшить механические характеристики, изменить структуру полимера, повысить степень его кристалличности, увеличить температуру стеклования, придать композитам те или иные функциональные свойства (способность снимать статические заряды, рассеивать и поглощать радиоизлучение, рассеивать и поглощать лазерное излучение, усиливать электролюминесценцию и др.) [57]. Например, добавление в пластмассу 5% нанотрубок приводит к возникновению

проводимости от 0,01 до 0,1 сим/см, что облегчает покраску пластиковых частей автомобилей [57]. Добавление всего 1% многостенных трубок в полистирол увеличивает его модуль Юнга и предел прочности на 42% и 25% соответственно [58]. Подобное влияние на свойства полимеров рассматривается сегодня как основа для создания уникальных по прочности и функциональным возможностям материалов и изделий, таких как ответственные детали летательных аппаратов и механических устройств, бронежилеты и каски, костюмы специального назначения со встроенными (вплетенными в ткань) нагревателями, сенсорами и т.п. Обеспечение требуемых функциональных характеристик с помощью нанотрубок позволяет также снизить удельный вес используемых материалов. Примечательно, что в ближайшем будущем ожидается появление нанолазеров, основным активным элементом которых будут углеродные нанотрубки [59].

Каждая отдельно взятая нанотрубка имеет высокое аспектное отношение (отношение длины к диаметру), что позволяет создавать из их массивов слои с высокой удельной поверхностью, которые могут быть привлекательны для использования в аккумуляторах (батареях) и конденсаторах высокой емкости, а также в электрохимических устройствах и в качестве основы для каталитически активных слоев. В частности, в работе [60] было показано, что при добавлении в графитовый анод небольшого количества многостенных углеродных нанотрубок может значительно увеличиться ресурс работы батареи. При добавлении 10 весовых процентов нанотрубок на протяжении 50 циклов заряда/разряда не было отмечено потерь емкости. При этом модификация анода аккумулятора не повлияла на его емкость. В работах [61, 62] показана возможность создания суперконденсаторов с электродами из нанотрубок. Емкость созданных устройств составила 180 и 102 Ф/г для одностенных и многостенных углеродных трубок соответственно. Удельная мощность – 20 кВт/кг при удельной энергии ~ 7 Вт·ч/кг была получена для приборов с электродами из одностенных трубок. Дальнейшее совершенствование

конденсаторов высокой емкости может быть перспективным для создания электродвигателей для автомобилей. Примечательно, что одним из многочисленных возможных приложений тубулярных наноуглеродных материалов является использование их в устройствах для хранения водорода, который считается самым перспективным синтетическим топливом (энергоемкий, легкий, доступный, экологически чистый: при его сжигании образуются только пары воды) [63, 64].

Нанотрубки обладают высокой электропроводностью в сочетании с термической стойкостью, что делает перспективным также их использование в качестве интерконнекторов электронных микросхем. В теоретической работе [65] показано, что рабочие параметры идеальной многостенной нанотрубки размером 30×30 нм ($R=660$ Ом, $\tau=3.3$ пс) или пучка одностенных трубок (30×60 нм, $R=160$ Ом, $\tau=0.8$ пс) могут превосходить параметры медных проводов ($R=390$ Ом, $\tau=1.9$ пс) тех же размеров (30×60 нм) [66]. Однако реально реализованные устройства [67] пока обладают значительно более скромными характеристиками (примерно на 2 порядка хуже теоретических), что в первую очередь связано с сильной дефектностью использованных нанотрубок.

Стоит отметить, что углеродные тубулярные наноструктуры возможно найдут применение в медицине. В частности, в работе [68] указывается, что многостенные углеродные нанотрубки потенциально пригодны для борьбы с раковыми клетками печени.

Таким образом, углеродные тубулярные структуры представляют собой чрезвычайно привлекательный с практической точки зрения наноматериал. Очевидно, их использование во многом определяется возможностью разработки методов их легкого синтеза.

1.5. Экспериментальное изучение процесса ГФХО

Одной из основных составляющих процесса химического осаждения углерода из газовой фазы является активация газовой смеси, благодаря которой становится возможной химическая реакция между активированными

компонентами газовой среды. При определенных условиях продуктами такой реакции является осаждающийся на подложке углерод. Теоретическое описание процесса плазмохимического осаждения является чрезвычайно сложным, поскольку оно должно включать в себя анализ большого количества разнообразных процессов. В частности, при плазмохимическом осаждении углеродного материала из метан-водородной смеси, активированной разрядом постоянного тока, следует учитывать множество процессов, включая [16]:

- диффузию газов в объеме камеры;
- газовый разряд: форму разряда, объемную плотность тока;
- активацию газов в разряде;
- диффузию частиц в плазме;
- химические реакции между частицами в плазме;
- диффузию продуктов реакции в объеме камеры;
- осаждение твердого вещества на подложке: механизмы кристаллизации;
- химические реакции между осаждающимся веществом и частицами в плазме;
- фазовые переходы в осаждающихся кристаллах.

Тем не менее, за последние 20 лет достигнут существенный прогресс в понимании процессов осаждения углеродного материала из газовой фазы. Создаются теоретические модели, которые описывают, выделяют наиболее существенные процессы, протекающие в ГФХО системе, от несущественных, незначительных. Такие теоретические модели, как и любые другие, должны быть подтверждены экспериментально. Это может быть достигнуто путем аккуратного мониторинга за параметрами процесса во время осаждения. Такими параметрами процесса являются [69]: *температура газа, химический состав газовой смеси* и различные *потоки* (массовые, тепловые, электрические и т.д.). Очевидно, что накопление экспериментальных данных будет только способствовать оптимизации условий осаждения и улучшения

воспроизводимости, кроме того, позволит лучше понять основы механизмов ГФХО.

Методы диагностики процессов осаждения условно можно поделить на «физические зонды» и «оптические устройства». Первые, как правило, легкодоступны, но являются инвазивными (возмущающими) по отношению к системе и дают только локальную информацию. В отличие от зондов, оптические методы не являются инвазивными и имеют высокое пространственное разрешение, даже в быстро меняющихся условиях (например, температуры и химически-активных соединений, и т.д.). Кроме того, оптические методы дают возможность селективного обнаружения желаемого вида частиц. Однако, использование оптических аналитических методов требует некоторой модификации установок ГФХО с целью обеспечения необходимого доступа для оптических приборов. Также, оптические методики диагностики являются более дорогими, сложными в использовании и интерпретации результатов.

Для определения температуры подложки обычно используют термопару и оптические пирометры, в то время как *температуру газа* оценивают такими способами, как, например, спектроскопия КРС [70] и интерференционная голография [71], а также с помощью зондов (подобно термопарам [72]).

Для исследования *потоков* газа обычно используют трассирующие методы [72, 73], которые требуют внедрения в систему дополнительного трассирующего вещества (например, белый дым TiO_2), методы интерференционной голографии [74] и лазерной доплеровской велосиметрии [75, 76].

Как было описано выше, кинетика процесса ГФХО включает в себя реакции в газовой фазе, на поверхности подложки, хемосорбции и десорбции. В настоящее время диагностические инструменты позволяют выявить химические вещества и их концентрации. Это, в свою очередь, дает информацию о распаде газовой фазы, поверхностных реакциях, также о

влиянии технологических параметров на активированные химические частицы, об истощении реагентов и, следовательно, об эффективности осаждения. Кроме того, анализ *химического состава газовой смеси* позволяет определить возможные пути реакции, включая последовательные и конкурирующие химические реакции.

Аналогично определению температуры газа, диагностические устройства для анализа химического состава газовой фазы можно поделить на те, в основе действия которых лежит использование физические зондов (например, газовая хроматография [77, 78], масс-спектропия [79]), и на оптические (КРС [80], когерентное антистоксовое рассеяние света – КАРС (в англоязычной литературе – CARS, coherent anti-Stokes Raman spectroscopy) [81], инфракрасную спектроскопию [82], УФ/видимую абсорбционную спектроскопию [83], лазерно-индуцированную флуоресцентную спектроскопию [84, 85], оптическую эмиссионную спектроскопию [86]).

Остановимся более подробно на одном из оптических методов анализа химического состава газа, который использовался в этой работе. Речь идет об оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) плазмы.

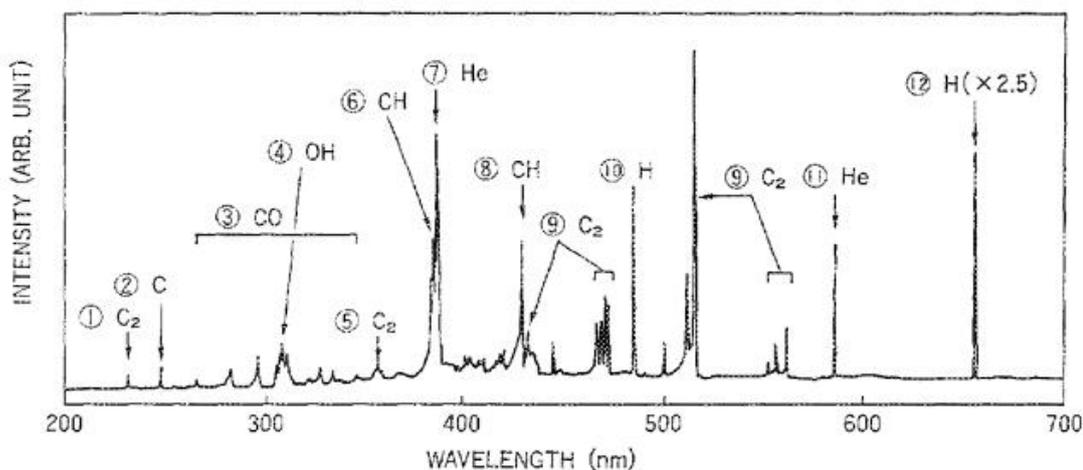
1.5.1. ОЭС для различных ГФХО углеродных материалов

Среди различных методов, используемых для изучения плазмы в процессе ГФХО [69], одним из самых информативных является оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС). В этом методе сочетаются высокая информативность и отсутствие воздействия на исследуемую среду, что представляется исключительно важным при изучении плазмы газовых разрядов.

Литературные данные по ОЭС углеводородной плазмы для различных типов разряда довольно многочисленны, однако их подавляющее большинство относится к процессам ГФХО, использующим для возбуждения газовой фазы способы, отличные от применявшегося в данной работе тлеющего разряда постоянного тока. Тем не менее, анализ литературных данных показывает, что

в подавляющем большинстве случаев в спектрах углеводородной плазмы регистрируются линии, соответствующие относительно небольшому количеству соединений. Наиболее типичными из них являются соединения C_2 , CH , CN , атомарный и молекулярный водород.

В работе [87] проводилась диагностика плазмы СВЧ разряда в ходе осаждения углеродных материалов из CO/H_2 газовой смеси, с добавлением в некоторых случаях He . Исследовалось влияние газового состава и относительных концентрации компонент газовой смеси на осаждение алмазных пленок. Давление в камере 120 Па и полный поток газовой смеси $113 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($\sim 6,78 \text{ л/ч}$) поддерживали постоянными. Особое внимание уделялось пленкам, полученным при различных условиях: (А) $CO (5\%)/ H_2(30\%)/ He(65\%)$, (В) $CO (5\%)/ H_2(95\%)$, (С) $CO (5\%)/ He(95\%)$. В случае (А) пленка имела сложный структурный состав, включая алмазные фракции кубической и гексагональной структуры, графитоподобный углерод. Материал (В) представлял собой хорошо кристаллизованную алмазную пленку с кубической структурой без графитоподобных включений. В случае (С) синтезировался только графитоподобный материал. Для объяснения такой структурной вариации пленок использовался метод ОЭС. В эмиссионном спектре плазмы в интервале от 200 до 700 нм были зарегистрированы линии, соответствующие соединениям C_2 , C , CO , OH и др. (Рис. 1.22).



Peak no.	Chemical species	Electronic transition	Band system
1	C ₂	$d^1\Sigma_u^+ - x^1\Sigma_g^+$	Mulliken
2	C	$2^1S_0 - 3s^1P_1^0$	
3	CO	$b^3\Sigma^- - a^3\Pi$	The third positive and 5B bands
4	OH	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	3064 Å
5	C ₂	$C^1\Pi_g - b^1\Pi_u'$	Deslandres-D'Azambuja
6	CH	$B^2\Sigma^- - X^2\Pi$	3900 Å
7	He	$2^3S - 3^3P$	
8	CH	$A^2\Delta - X^2\Pi$	4300 Å
9	C ₂	$A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$	Swan
10	H	$2P - 4S$	
11	He	$2^3P - 3^3D$	
12	H	$2P - 3D$	

Рис. 1.22. Характерный эмиссионный спектр СВЧ плазмы при CO(5%)/H₂(5%)/He (90%) и таблица идентификации ОЭС линий [87].

В работе обсуждается возможная взаимосвязь между концентрациями водорода, C₂, C, процессами нуклеации и роста алмазных пленок, а также выдвигается предположение о роли указанных соединений в данных процессах. Так, например, увеличивая молярную долю водорода в газовой смеси, авторы обнаружили, что водород способствует понижению образования C и C₂ в газовой смеси и, в результате его участия в химической реакции, улучшает качество алмазной пленки (Рис. 1.23). Авторы работы заключили, что образование определенного количества C₂ в СВЧ плазме ведет к образованию графитоподобного материала и блокируют нуклеационные центры роста

алмаза. Водород, в свою очередь, предохраняет эти нуклеационные центры, путем подавления формирования димеров C_2 в газовой фазе. Кроме того, водород ускоряет процесс роста путем травления аморфного углерода.

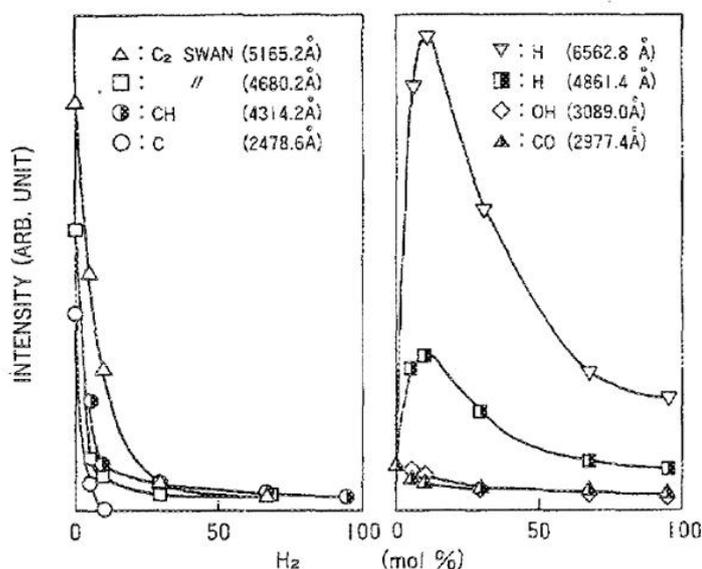


Рис. 1.23. Интенсивность наблюдаемых ОЭС линий в зависимости от относительной концентрации водорода. Состав газовой смеси $CO(5\%)/H_2/He$.

В работе [88] обсуждается влияние кислорода на ОЭС спектры и на осаждаемую из метан-водородной газовой смеси углеродную пленку. Оказалось, что увеличение CH_4 уменьшает относительную концентрацию атомарного водорода в плазме, но небольшое добавление кислорода приводит к пятикратному увеличению концентрации атомарного водорода. Авторы заключили, что кислород увеличивает количество атомарного водорода, который стравливает неалмазный углерод в процессе роста, ускоряет рост алмазной пленки и может участвовать в химических реакциях, активно стравливая неалмазную фракцию. По заявлению авторов, они достигли высокой скорости роста алмазной пленки – порядка $50 \mu\text{m}/\text{час}$, что на порядок выше результатов, полученных в других работах. Интересным является тот факт, что незначительное добавление кислорода в реакционную смесь CH_4 и H_2

увеличивает интенсивности эмиссионных линий, соответствующих CH и C_2 , в то время как дополнительное добавление H_2 приводит к их ослаблению.

В работе [89] приведены результаты систематических исследований эмиссионных спектров плазмы при осаждении алмазных пленок из газовых смесей состава $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2\text{-CO}_2$, активированных СВЧ разрядом. Представленные результаты в целом подтверждают выводы о важности роли линий рекомбинационного излучения радикалов CH и C_2 , как индикаторов роста алмазного материала и неалмазных фаз углерода соответственно. Аналогичное заключение сделано и для смеси $\text{C}_2\text{H}_2\text{-CO}_2$ с той лишь разницей, что диапазон составов, в котором наблюдается рост алмазных пленок значительно уже.

В работе [90] показано, что если во время роста микрокристаллического алмаза изменить состав газовой смеси так, чтобы интенсивность эмиссии углеродных димеров C_2 увеличилась, то в результате осаждается наноалмазная пленка. Авторы работы очередной раз указали на влияние димеров C_2 на синтез углеродных материалов. А.Н. Гойетте (A.N. Goyette) и др. в своей работе [91] указали на линейную зависимость интенсивности излучения радикала C_2 линии (0,0) системы Свана в метан-водородной плазме от абсолютной её концентрации. Это обстоятельство позволяет получить косвенную оценку абсолютной концентрации радикалов C_2 по интенсивности эмиссионной линии на длине волны равной 516,5 нм.

Таким образом, согласно литературным данным, включая представленные в этой главе, можно заключить, что соединения C_2 играют ключевую роль при формировании неалмазного углерода, а для формирования алмаза важным является наличие большого количества атомов водорода и радикалов CH .

Стоит отметить, что в некоторых особых случаях при формировании неалмазного углерода в спектре ОЭС отсутствуют линии, соответствующие димерам C_2 . Это может быть вызвано неудовлетворительными характеристиками оборудования или спецификой химических реакций,

происходящих при синтезе углеродного материала. Так, например, в работе [92], в которой изучался механизм каталитического роста углеродных нанотрубок, в спектрах ОЭС ожидаемые линии, соответствующие димерам C_2 , отсутствовали (Рис. 1.24). Такое отсутствие, скорее всего, связано с особенностью химических реакций на поверхности каталитически активной металлической частицы, которые не требуют наличия углеродных димеров в газовой смеси.

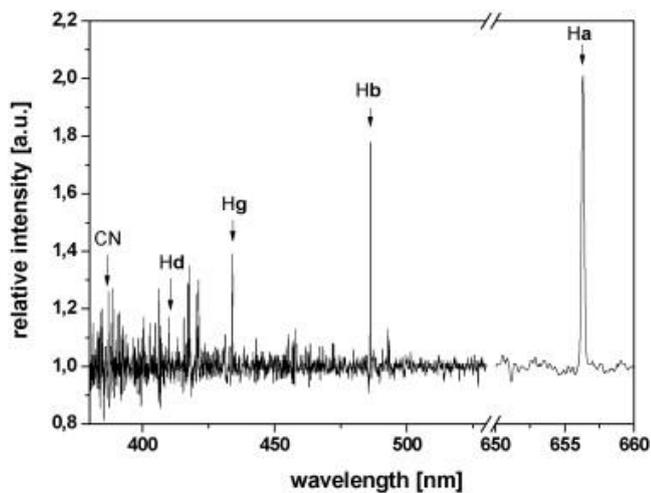


Рис. 1.24. Характерный ОЭС спектр для ГФХО активированной горячей нитью при синтезе углеродных нанотрубок [92].

Резюмируя рассмотренные литературные данные необходимо отметить, что, несмотря на многочисленные исследования, многие аспекты газофазного химического осаждения остаются малоизученными. Из-за большого числа модификаций метода в литературе не сложилось единой точки зрения на механизмы процессов, приводящих к формированию углеродных материалов того или иного типа.

Глава 2. Методика и техника эксперимента

Глава посвящена описанию экспериментальных методик, которые использовались в работе. Представлены методы получения углеродных материалов и изучения их структурно-морфологических свойств, а также методика *in-situ* спектроскопического исследования плазмы.

2.1. Получение углеродных материалов

В данной работе для получения углеродных пленок использовались методики и оборудование по плазмохимическому осаждению из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока, описанные в [15, 16, 21]. Как уже отмечалось ранее, решающее влияние на структурные характеристики наноуглеродных пленок оказывают параметры процесса осаждения, в ходе которого они синтезируются. Ранее полученные результаты, а также исследования, проведенные в данной работе, показали, что варьирование параметров процесса осаждения позволяет получать на использовавшейся установке углеродные пленки, различающиеся составом (от чистого алмаза до графита) и структурными характеристиками (от микро- до нанокристаллического алмаза, от аморфной сажи до высокоупорядоченных наноразмерных кристаллитов графита или углеродных нанотрубок). В ходе данной работы была проведена техническая модернизация установки, а также разработана новая методика осаждения, позволившая получать углеродные пленки нового типа.



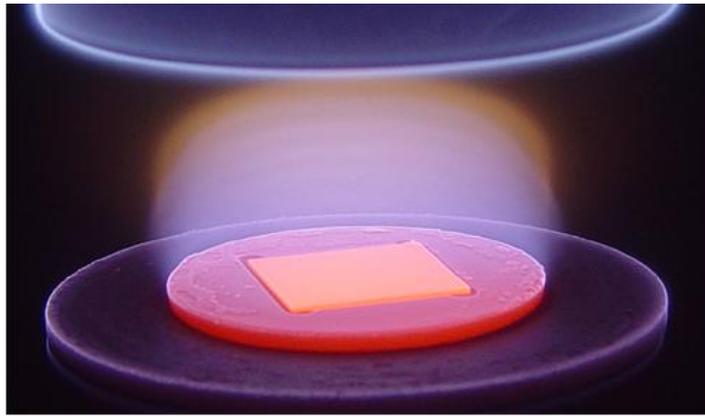
Рис. 2.1. Изображение экспериментальной плазмохимической установки для осаждения углеродных пленок

Фотография использовавшейся установки представлена на рисунке 2.1. Установка состоит из камеры для осаждения, изготовленной из нержавеющей стали, которая имеет водоохлаждаемые стенки и тепловой экран, изолирующий зону, активированную разрядом, от стенок. Рабочий объем реакционной камеры составляет около $0,1 \text{ м}^3$. Осаждение углеродных пленок проводилось в реакционной камере, которая предварительно откачивалась форвакуумным насосом до давления 10^{-3} мбар, и затем наполнялась смесью водорода и метана в различных соотношениях. Активация газовой смеси производилась разрядом

постоянного тока. Углеродный материал осаждался на стандартных кремниевых пластинах (базовая плоскость (100), обычный размер 20 мм × 20 мм × 500 мкм), которые устанавливались на нижнем электроде (аноде) (Рис. 2.2). В работе для осаждения углеродных материалов использовались две конфигурации электродов, которые представлены на рисунке 2.2. В отличие от стандартной конфигурации (Рис. 2.2а), которая обычно использовалась для синтеза углеродных материалов [15, 16, 21], при осаждении многостенных углеродных нанотрубок подложка была отделена от непосредственного контакта с плазмой газового разряда. Для этого над подложкой, расположенной на водоохлаждаемом основании (см. Рис. 2.2б), размещалась металлическая пластина со сквозными отверстиями. Пластина толщиной 4 мм была изготовлена из ниобия. Диаметр отверстий составлял 3 мм. Пластина с отверстиями имела электрический контакт с основанием, на котором располагалась подложка. Такая конструкция обеспечивала возбуждение и поддержание газового разряда в пространстве между верхним водоохлаждаемым электродом (катодом) и ниобиевой пластиной (анодом).

Типичные значения параметров в ходе осаждения пленок составляли: давление газовой смеси около 9.5 кПа; концентрация метана в диапазоне от 1% до 15%; ток разряда 6 – 10 А, полный поток газовой смеси 30 л/час. Температура подложки при стандартной конфигурации, определяемая с помощью оптического пирометра, составляла 800 – 1000°С. При нестандартной конфигурации, в результате отсутствия прямого контакта с плазмой, температура подложки в процессе осаждения существенно снижалась и составляла, по результатам измерений с помощью термопары, 650°С. При этом, определяемая с помощью оптического пирометра, температура ниобиевой пластины составляла 1100°С.

(a)



(б)

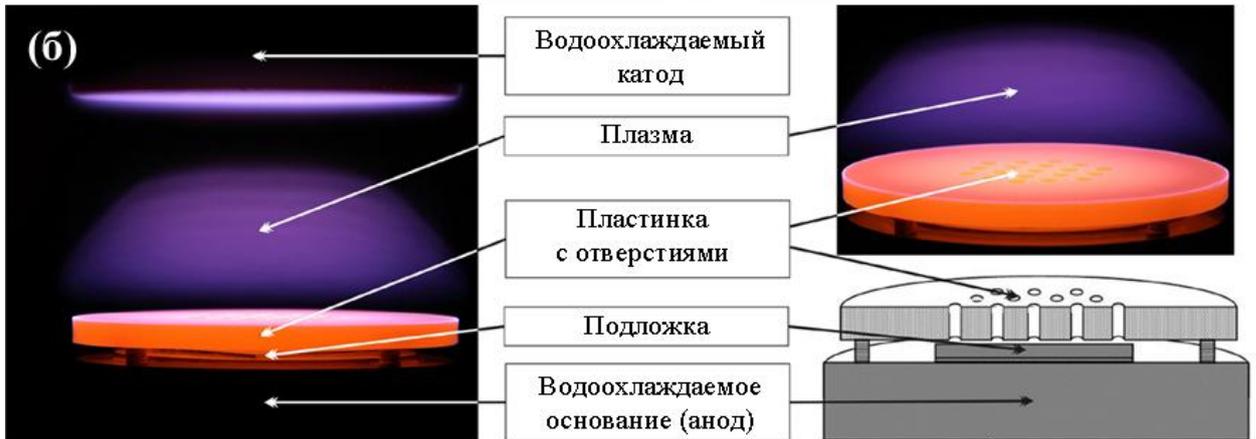


Рис. 2.2. Фотографии, показывающие различные конфигурации электродов установки: (а) стандартная конфигурация; (б) конфигурация, использовавшаяся для осаждения многостенных углеродных нанотрубок

Процесс осаждения включает достаточно продолжительный начальный период (10-30 мин), в течение которого происходит установление заданных параметров. В связи с этим не исключена возможность влияния особенностей начальной стадии на формирование кристаллического материала. Ниже изложена процедура запуска процесса, установленная эмпирическим путем:

1. откачка камеры до давления 10^{-3} мбар;
2. напуск и непрерывная прокачка водорода при давления около 6 мбар;
3. поджиг разряда при малых давлениях водорода (10 мбар);
4. подъем тока разряда с ростом давления в камере;
5. напуск метана после выхода давления на заданный уровень ~ 100 мбар;
6. вывод тока на установленное значение.

После вывода всех параметров процесса на установленные значения производится осаждение углеродной пленки в течение заданного периода времени. По завершению этого времени источник питания выключали, откачивали объем реакционной камеры и после остывания подложки до комнатной температуры производили напуск атмосферы и доставали изготовленные материалы.

2.2. Изучение структурно-морфологических свойств углеродных материалов

Структурно-морфологические исследования образцов проводились самостоятельно автором с использованием спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Ramanor U1000 фирмы Jobin Yvon, растрового электронного микроскопа (РЭМ) Leo 1550 и Leo Supra 50 VP (Zeiss), и при непосредственном участии автора на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) (модели ПЭМ микроскопов см. ниже). Элементный состав образцов определялся с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭРА), используя приставку INCA 300 для РЭМ Leo 1550 Gemini, и спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ), используя ПЭМ Leo 912 AB Omega.

КРС-спектрометр Ramanor U1000 (Jobin Yvon). Данный спектрометр представляет собой двойной монохроматор с фокусным расстоянием 1 метр и имеет дисперсию $9.2 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$ на длине волны 514.5 нм ($2.43 \text{ \AA}/\text{мм}$). Прибор содержит четыре регулируемые щели, четыре главных зеркала, две дифракционные решетки в качестве диспергирующих элементов, и промежуточное согласующее зеркало, помещенное в отдельный объем. Решетки имеют $1800 \text{ штрихов}/\text{мм}$ и расположены на общей горизонтальной оси вращения. Конструкция монохроматора обеспечивает высокое предельное разрешение 0.15 см^{-1} (0.05 \AA) и подавление возбуждающей линии в 10^{-14} раз на частоте 20 см^{-1} . Система регистрации позволяет работать как в моноканальном режиме, используя фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), так и в

многоканальном режиме, используя ПЗС-матрицу. В качестве источника возбуждающего излучения использовалась линия аргонового лазера 514,5 нм, мощность излучения на которой составляла 300 мВт. Минимальный размер пучка, сфокусированного на поверхность исследуемого образца, достигал 1 микрон в диаметре. Особое внимание уделялось обеспечению условий регистрации спектров КРС, при которых не происходит разогрева материала образца лазерным излучением. Выбор соответствующего уровня интенсивности проводился на основании визуальных наблюдений освещаемой лазером поверхности образца в микроскоп. При этом мощность уменьшалась до уровня, при котором никаких видимых изменений в изображении образца не происходит. Более точный подбор мощности проводился с помощью наблюдений за изменением формы и положения линий КРС со временем. В тех случаях, когда лазерное излучение приводит к избыточному нагреву поверхности, как правило, наблюдается изменение этих параметров (см. Глава 1).

РЭМ и ПЭМ микроскопы. В работе использовались несколько электронных микроскопов. В частности, LEO Supra 50 VP (Zeiss) – микроскоп, снабженный автоэмиссионным катодом в качестве источника электронов (что повышает пространственную и временную когерентность пучка и способствует улучшению разрешения). Прибор способен работать с ускоряющим напряжением от 0.5 до 30 кВ и имеет максимальное увеличение 6×10^5 раз. Максимальное разрешение составляет 1.2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ. При работе с образцами углеродных пленок использовался режим детектирования вторичных электронов. На этом же приборе производился рентген-анализ образцов (энергодисперсионный рентгеновский анализ). Исследования на указанном приборе проводились совместно с А.В. Гаршевым (Факультет наук о материалах МГУ). Микроскоп LEO 1550 (Zeiss) имеет аналогичные характеристики. Измерения на данном приборе проводились лично автором в Университете Восточной Финляндии, г. Йоенсуу.

Необходимые исследования были также проведены с использованием просвечивающей микроскопии. Для различных целей были использованы следующие приборы:

1. LEO 912 AB Omega (Zeiss) – измерения проводились совместно с Абрамчуком С.С. (Физический факультет, МГУ им. Ломоносова). На этом же приборе производился СЭПЭ анализ (спектроскопия энергетических потерь электронов).
2. JEM-2000 EX (Jeol) – измерения проводились совместно с Табачковой Н.Ю. (Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" – ЦКП МИСиС).
3. Philips CM200FEG – измерения проводились совместно с Хуа Джианг (Hua Jiang, Технический университет Хельсинки, Финляндия).
4. JEOL 3000f – измерения проводились совместно с Ляшенко С.А., И. Ямада (Dr. I. Yamada) в национальном институте для наук о материалах (NIMS), г. Цукуба (Япония).
5. TITAN 80-300 (FEI) – измерения выполнялись совместно с Чувилиным А.Л. (Университет Ульма, Германия).

Стоит отметить, что ускоряющее напряжение в 120, 200 кВ у первых из 4 перечисленных ПЭМ не позволяют получать изображения с устойчивым атомным разрешением. В отличие от них ПЭМ TITAN 80-300 (FEI) снабжен монохроматором и системой подавления сферических aberrаций (Cs-correction), что при ускоряющем напряжении 300 кВ, позволяет добиться латерального разрешения 80 пм.

2.3. Оптическая эмиссионная спектроскопия плазмы

Как было описано выше, метод осаждения пленок в газовой среде, активированной тлеющим разрядом постоянного тока, позволяет получать углеродные пленки (УП), различающиеся составом и структурными характеристиками. Как показывают многочисленные эксперименты, даже незначительная вариация параметров процесса плазмохимического осаждения

(ПХО) приводит к существенным отличиям в свойствах УП. Более того, свойства пленок, полученных при одних и тех же условиях, могут зависеть от начальных переходных процессов. Все это приводит к необходимости контроля *in situ* процессов, протекающих в газовой фазе и на поверхности.

Одним из наиболее простых и эффективных методов такого контроля является метод оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС), который заключается в регистрации спектра излучения плазмы в интересующем спектральном диапазоне (см. Главу 1). Особый интерес представляет получение количественной характеристики состава плазмы – определение концентрации атомов и радикалов, участвующих в плазмохимических реакциях при осаждении УП. Для определения абсолютной концентрации обычно используют технику для измерения слабого поглощения, основанную на измерении времени затухания излучения в ячейке с двумя высокоотражающими зеркалами при многократном прохождении света между ними. В зарубежной литературе она известна как CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) (подробности см., например, [93, 94]). Среди различных радикалов, имеющих в плазме, одним из значимых при осаждении УП является радикал C_2 (Глава 1). А.Н. Гойетте (A.N. Goyette) и др. в своей работе [91] указали на линейную зависимость интенсивности излучения радикала C_2 линии (0,0) системы Свана в метан-водородной плазме от абсолютной её концентрации. Это обстоятельство, которое главным образом учитывалось в данной работе, позволяет получить косвенную оценку абсолютной концентрации радикалов C_2 по эмиссионной линии на длине волны равной 516.5 нм.

Для регистрации спектров излучения газоразрядной плазмы была разработана установка, схема которой приведена на рисунке 2.3. Излучение плазмы, проходя сквозь кварцевое окно реакционной камеры, фокусировалось системой линз на экран, таким образом, что можно было наблюдать изображение (перевернутое) плазменного столба на экране. Экран,

установленный на столике с вертикальной и горизонтальной подачами, имел отверстие, с обратной стороны которого был закреплен оптоволоконный световод. По световоду излучение попадало на входную щель спектрометра. Таким образом, изменяя положение экрана с отверстием, можно было направлять в спектрометр и анализировать спектр излучения от различных областей плазменного столба в межэлектродном промежутке. В качестве спектрометра был использован малогабаритный быстродействующий спектрометр HR4000-UV-NIR фирмы Ocean Optics, обладающий удовлетворительным оптическим разрешением 0.7 нм, что позволяет проводить идентификацию линий в регистрируемых спектрах. Данный прибор способен регистрировать излучение в диапазоне 200-1100 нанометров. Кроме того, в некоторых случаях вместо спектрометра HR4000-UV-NIR использовался описанный выше КРС спектрометр Ramanor U1000. Аналогично, излучение плазмы подводилось на входную щель спектрометра по оптоволоконному световоду.

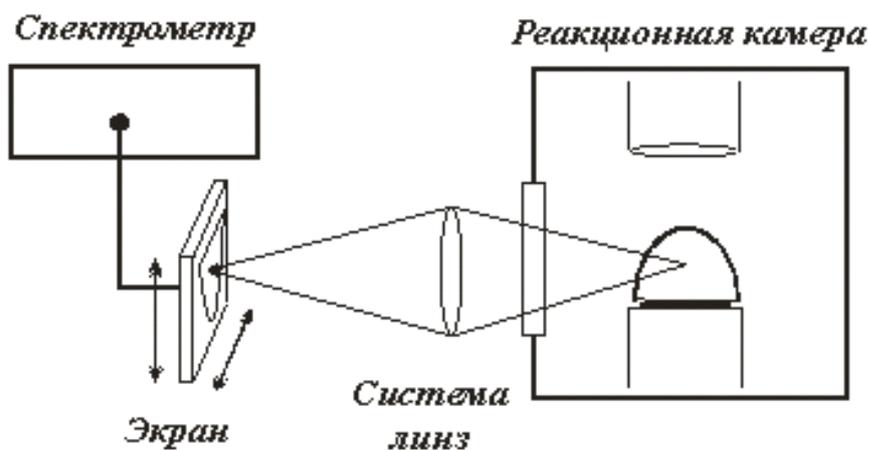


Рис. 2.3. Схема установки для регистрации эмиссионных спектров газоразрядной плазмы.

Характерный вид области изучения плазмы в межэлектродном пространстве представлен на рисунке 2.4. Для экспресс анализа пространственного распределения и динамики изменения излучения димеров C_2 в процессе синтеза использовалась цифровая видео камера с установленным стандартным

интерференционным фильтром для аргонового лазера (длина волны 514,5 нм, ширина на полувысоте FWHH 10 нм).

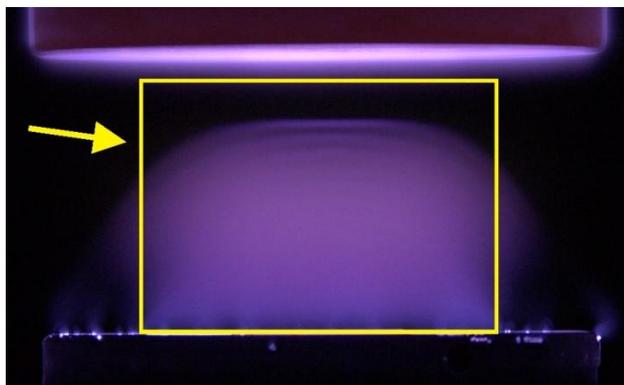


Рис. 2.4. Фотография плазмы, на которой указана прямоугольная область ее изучения с помощью ОЭС.

В этом параграфе представлены результаты работы по определению параметров процесса, обеспечивающие стабильность осаждения, исследованию оптических эмиссионных спектров тлеющего разряда постоянного тока в условиях роста различных УП, выявлению особенностей пространственного распределения углеродных димеров C_2 и электронной температуры.

2.3.1. Общая характеристика плазмы

С целью качественного ознакомления с типом плазмы, о которой ниже пойдет речь, в таблице 1 приведены некоторые ее общие характеристики. Располагая приведенными данными, можно оценить соотношение между потенциальной энергией взаимодействия частиц U и кинетической энергией частиц W (т.е. определить идеальность плазмы). Например, для того, чтобы $U \ll W$ достаточно выполнение неравенства [95]:

$$n_e [см^{-3}] \leq 3 \cdot 10^{16} \cdot T^3 [эВ], \quad (3)$$

где n_e – концентрация электронов. Подставляя значения из таблицы в неравенство (3), получаем, что $n_e \approx 10^{12} см^{-3} \ll 4 \cdot 10^{15} см^{-3} \approx 3 \cdot 10^{16} \cdot T^3 [эВ]$, т.е. в этом смысле плазму можно считать идеальной.

Таблица 1. Характерные значения параметров плазмы

Параметр	Способ определения	Значение
Температура электронов (T_e)	Оценка по отношению интенсивностей линий излучения атомарного водорода серии Бальмера [96]	5000 К \approx 0.5 эВ
Концентрация электронов (n_e)	Гидродинамическая модель плазмы [21, 97]	$\sim 10^{18} \text{ м}^{-3}$
Дебаевский радиус (r_D)	$r_D = \sqrt{\frac{kT_e}{4\pi e^2 n_e}} \text{ [97]}$	$\sim 20 \text{ мкм}$

В настоящей работе, как правило, при исследовании формирования тубулярных и других углеродных структур параллельно производилась оптическая диагностика состояния плазмы. На рисунке 2.5 представлены полученные типичные оптические эмиссионные спектры излучения тлеющего газового разряда. В спектре обычно хорошо различимы линии свечения атомарного водорода серии Бальмера H_α , H_β (656.2 и 486.1 нм, соответственно), широкая полоса колебательных переходов молекулы водорода 560-650 нм, молекулярная полоса излучения, соответствующая димерам C_2 (система Свана $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$, с максимально интенсивной линией (0,0) на длине волны равной 516,5 нм).

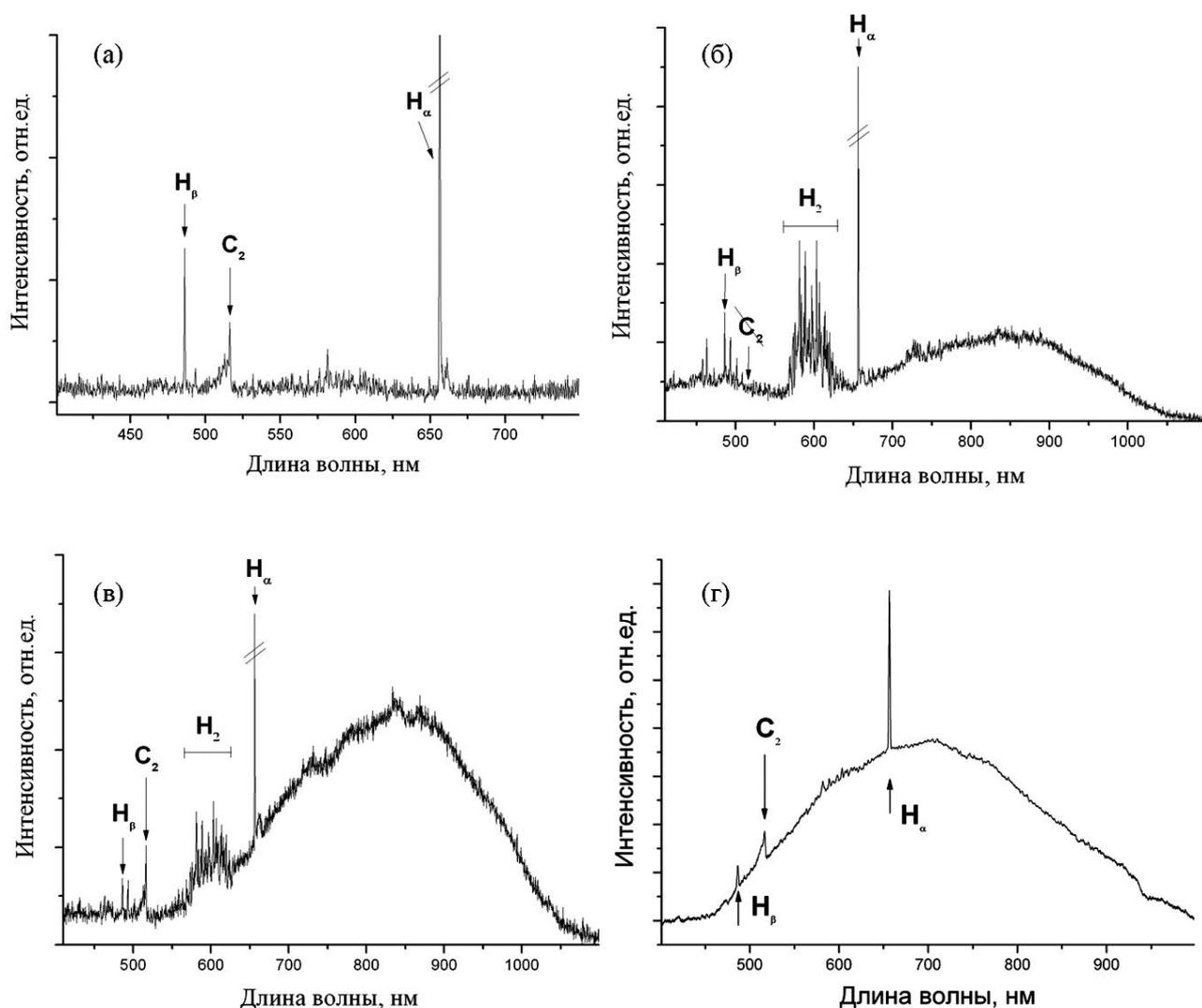


Рис. 2.5. Типичные оптические эмиссионные спектры излучения тлеющего газового разряда: (а) при отсутствии свечения молекулярного водорода и разогретых пылевых частиц; (б) при отсутствии свечения углеродных димеров C_2 ; (в) присутствие всех характерных источников излучения в исследуемой области спектра; (г) случай свечения более разогретого конденсированного углеродного материала.

Электронная температура плазмы определялась методом относительных интенсивностей эмиссионных линий атомарного водорода, соответствующих серии Бальмера H_α , H_β . Данный метод часто используется для определения электронной температуры плазмы, находящейся в условии локального термодинамического равновесия (ЛТР). Это условие ЛТР осуществляется в

случае, если заселенность верхних энергетических уровней возбужденного атома обеспечивается электронным ударом. Для существования такого локального термодинамического равновесия необходимо, чтобы концентрация электронов удовлетворяла следующему соотношению [96]:

$$n_e \gg 9 \times 10^{16} \left(\frac{\Delta E}{E_I}\right)^3 \left(\frac{kT_e}{E_I}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ см}^{-3} \quad (4)$$

где ΔE – энергия перехода между уровнями, E_I – энергия ионизация, T_e – температура электронов, k – постоянная Больцмана. Для перехода атомарного водорода H_β и температуры электронов порядка 1 эВ получаем условие на концентрацию электронов – $n_e \geq 10^{14} \text{ см}^3$.

При условиях плазмохимического осаждения углеродных материалов концентрация электронов может быть оценена из равенства

$$j = e \cdot n_e \cdot v_e \quad (5)$$

где j – плотность электрического тока, v_e – дрейфовая скорость электрона, которая была взята из работы [97] (в соответствии со значениями напряженности поля и давления газовой смеси, реализуемые при ПХО). Подстановка значений в (5) определила оценочную концентрацию электронов $n_e \cong 1.5 \cdot 10^{12} \text{ см}^3$, что согласуется с данными, представленными в таблице 1. Следовательно, в нашем случае локальное термодинамическое равновесие, строго говоря, не реализуется, поэтому значения электронной температуры, представленные в настоящей работе, являются только оценочными. Стоит отметить, что такое определение температуры имеет смысл для общей иллюстрации регулярности распределения температуры в реакционной камере и для определения ее поведения при каком-нибудь воздействии на газовую систему. Пространственное распределение электронной температуры при осаждении различных углеродных материалов будет рассмотрено ниже (раздел 2.3.2).

Как упоминалось ранее, при плазмохимическом осаждении следует учитывать множество начальных процессов (Глава 1). Зачастую, при исследовании механизмов формирования материалов необходимо знать, в

каком из двух состояний находится ростовая система: переходном или стационарном. Экспериментально установлено, что для определения характерного времени выхода ПХО на стационарный режим, выравнивание основных термодинамических макропараметров (температура подложки, давление газовой смеси, тока разряда) недостаточно. Обычно для определения этого времени используют оптические методы диагностики состояния системы, которые дают локальную и "мгновенную" информацию. В настоящей работе для оценки времени выхода системы на стационарный режим производилось исследование временного изменения интенсивности линии излучения, которая соответствовала углеродным димерам C_2 . Процедура запуска была изложена ранее. На рисунке 2.6 представлена временная зависимость интенсивности линии излучения, соответствующей углеродным димерам C_2 . Стоит отметить, эксперимент проводился несколько раз для определения среднего значения и дисперсии (точки и отрезки на графике). Стрелкой обозначен момент напуска метана в реакционную камеру. Таким образом, около одного часа после инициализации плазмы (или 20-30 минут после подачи метана) необходимо ПХО системе, чтобы выйти на стационарный режим роста.

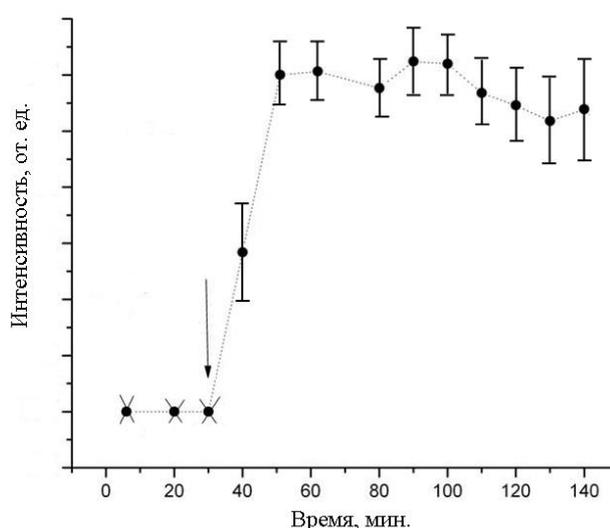


Рис. 2.6. Временная зависимость интенсивности линии излучения димеров C_2 . Стрелкой указан момент напуска метана (30 минут).

Как описывалось ранее (Главы 1), процесс плазмохимического синтеза углеродных материалов является многостадийным, в котором стадия инициации тлеющего разряда в атмосфере водорода имеет важное значение. Кроме того, как будет описано позже, нахождение подложки в плазме водорода играет ключевую роль в формировании леса многостенных нанотрубок (Глава 3), а также предшествует синтезу углеродных материалов, и, следовательно, существенно влияет на процесс их осаждения в течение нескольких долей минут, например, при синтезе графеновых пленок [15]. На данный момент, ввиду сложности происходящих приповерхностных процессов, количество вопросов относительно физико-химических механизмов избирательного водородного травления превышает количество ответов, тем самым, оставляя вопрос открытым и вызывая интерес исследователей [15, 21]. Так, например, в работе [15] (на стр. 104) при наблюдении с помощью оптического пирометра за поверхностью осаждаемого образца было зарегистрировано, кроме постепенного изменения его температуры во время процесса синтеза, "подвижность поверхности никеля" при осаждении графитовых пленок нанометровой толщины. Эта подвижность проявлялась в образовании волнообразного рельефа, "что может быть обусловлено достижением состояния никеля близкого к плавлению и началом насыщения приповерхностного слоя углеродом". Такое же явление наблюдалось при выполнении настоящей работы при исследовании плазмы во время травления стандартных кремниевых подложек в атмосфере водорода. На рисунке 2.7(a) представлена типичные фотографии поверхности кремниевой подложки, полученные в течение плазмохимического травления (2.7(a) сверху) и после выгрузки подложки из камеры (2.7(a) снизу). Такое состояние плазмы возможно вызвано не "подвижностью" поверхности, а установлением механических собственных колебаний прямоугольной подложки (стоячих волн), подобно, так называемым, хладниевым фигурам⁶.

⁶ Если возбудить колебания мембраны, посыпанной песком, то песок из пучностей будет сбрасываться к узловым линиям, образуя при этом, так называемые, хладниевы фигуры, воспроизводящие узловые линии

Предположение о таком характере плазмы было подтверждено экспериментальным наблюдением, повторяющий описанный процесс, в котором использовалась подложка круглой формы (эксперимент был мотивирован тем, что форма стоячих волн должна зависеть от геометрических характеристик подложки, см. например [98] стр. 450 – 460). Для визуального сравнения ожидаемых волн с наблюдаемыми было произведено моделирование стоячих волн с помощью математического пакета MatLab. В качестве примера на рисунке 2.7(б) представлена одна мода. Модельные и наблюдаемые стоячие волны плазменного объекта на поверхности как прямоугольной, так и круглой подложки действительно совпадали. Одно состояние плазмы визуально сменялось другим при незначительном воздействии на систему, например, при изменении силы тока, напуске метана. Последнее воздействие приводит к такой смене мод, в результате которой пространственная частота в двух направлениях неконтролируемо увеличивается до состояния, когда на поверхности не наблюдаются волны. При смене мод с помощью прикладываемого напряжения температура подложки, измеряемая с помощью оптического пирометра, изменялась скачкообразно, т.е. существовал диапазон температур, который нельзя было достигнуть (температура менялась скачком и составляла либо на 10 К выше желаемой, либо ниже). Если поддерживалась какая-то одна мода колебаний, то соответствующая ей форма плазмы оставляла "отпечаток" на поверхности кремниевой подложки. РЭМ исследование таких образцов показало, что морфология поверхности кремния как в светлых областях (на Рис. 2.7(а) обведено черным маркером), так и в темных идентичны.

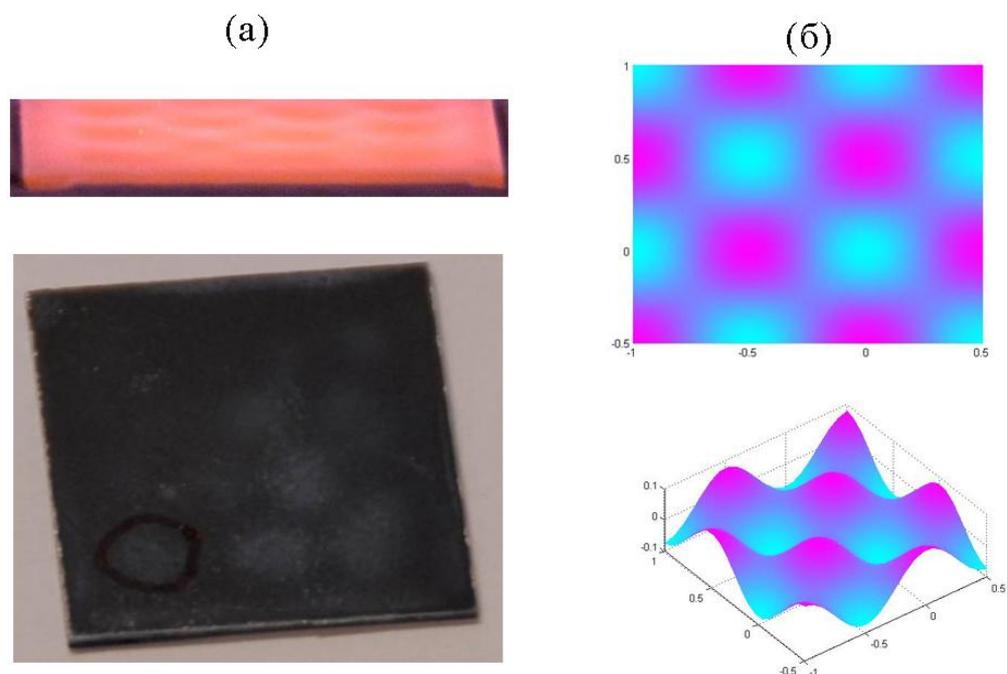


Рис. 2.7. (а) Фотографии поверхности кремниевой подложки, полученные в течение плазмохимического травления (сверху) и после выгрузки подложки из камеры (снизу). (б) Компьютерная модель, демонстрирующая этот процесс.

2.3.2. Пространственное распределение параметров плазмы

Напомним (Глава 1), что при ПХО для точного контроля уровня дефектности, скорости роста, структуры и морфологии получаемых материалов необходимо детализированное знание физических и химических процессов, происходящих на поверхности растущей пленки. В частности, в основу экспериментального исследования входят: идентификация химически активных компонент плазмы, определение их пространственного распределения, кроме того, мониторинг изменения температуры плазмы и подложки. В настоящей работе для этих целей использовалась методика ОЭС. Известно [97], что эмиссия в оптическом диапазоне плазмообразующей среды происходит в результате рекомбинации активированных элементов, составляющих плазму, и, следовательно, интенсивность излучения пропорциональна их пространственной плотности. Другим фактором, дающим вклад в результирующую интенсивность, является состояние электронов

слабоионизированной плазмы, т.е. вида функции распределения электронов по энергиям. Принимая во внимание нетривиальную связь между параметрами разряда (пространственной плотностью активированных радикалов и функцией распределения электронов по энергиям), ОЭС плазмы обычно используют только для определения качественного состава плазмообразующей среды, с помощью идентификации спектральных линий излучения, т.е. наличие частиц в плазме определяют по отсутствию или присутствию эмиссионных линий. Однако, А.Н. Гойетте и др. [91] показали, что интенсивность линии излучения, соответствующей переходу $d^3\Pi \rightarrow a^3\Pi (0, 0)$, колебательной полосы димеров C_2 (система Свана) в CH_4/H_2 плазме, линейно пропорциональна абсолютной концентрации C_2 . Это обстоятельство позволило в настоящей работе качественно получить картину пространственного распределения углеродных димеров в плазме, значение которых при формировании углеродных пленок описывалось ранее (Глава 1). Кроме того, одновременно производилось определение пространственного распределения электронной температуры плазмы, оцениваемой методом относительных интенсивностей эмиссионных линии атомарного водорода, соответствующих серии Бальмера H_α, H_β . Такая диагностика осуществлялась для двух характерных состояний плазмы, в результате действия которых в одном случае синтезировался лес МУНТ, а в другом – алмазные иглы пирамидальной формы. Общие детали эксперимента изложены во второй главе.

Определение пространственного распределения параметров плазмы в прямоугольной области сканирования (Рис. 2.4.) производилось путем записи характерных спектров (Рис. 2.5) с шагом равным 1.00 ± 0.05 мм. Такая диагностика осуществлялась после выхода системы на установившийся режим. Исследование плазмы выявило, что интенсивность линии свечения, соответствующая димерам C_2 , пространственно неоднородна. На рисунке 2.8(а) и 2.8(б) представлены полученные пространственные зависимости этих эмиссионных линий вдоль и перпендикулярно оси, соединяющие центры

электродов реакционной камеры. Зависимость, представленная на рисунке 2.8(а), относится к случаю, в результате которого происходит осаждение алмазной пленки, состоящей из игл пирамидальной формы, в то время как зависимость, представленная на рисунке 2.8(б), соответствует состоянию плазмы, в результате которого происходит осаждение графитоподобного материала (в том числе и леса МУНТ). Как видно из этих рисунков, максимальные значения интенсивностей линии излучения, соответствующие димерам C_2 , достигаются в приэлектродных областях и в центральной области на расстоянии от 5 до 25 мм над кремниевой подложкой (анодом). Примечательно, что осаждение графитоподобного материала происходит в условиях, когда концентрация димеров в указанных областях выше, чем при осаждении алмазоподобного материала (Рис. 2.8).

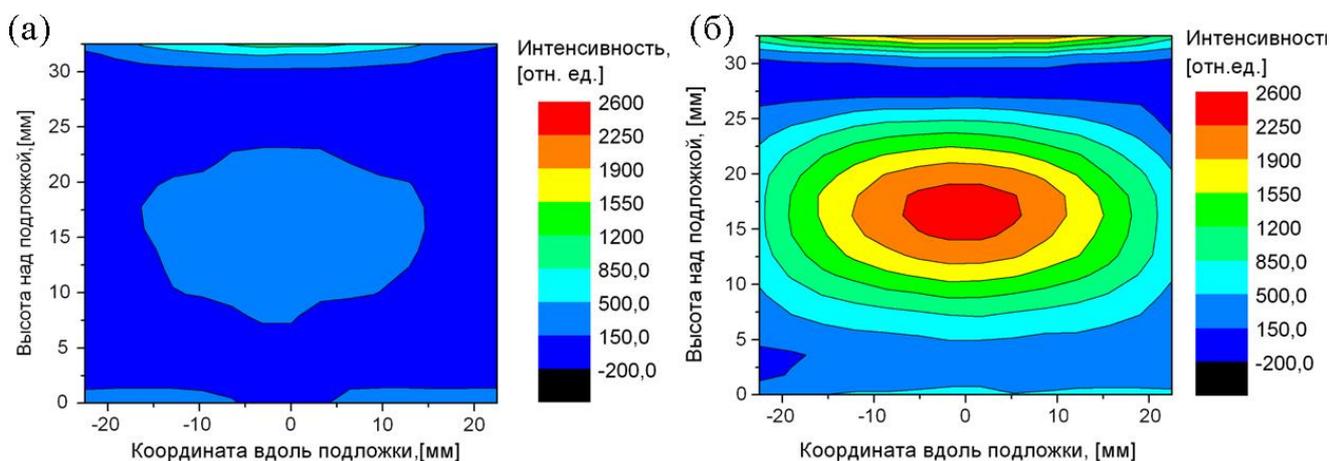


Рис. 2.8. Пространственные распределения интенсивности излучения линии, соответствующая димерам C_2 , для двух характерных состояний тлеющего разряда, обеспечивающие осаждение (а) алмазоподобного и (б) графитоподобного материалов.

Более быстрое, но грубое получение пространственного распределения димеров C_2 можно осуществить, используя видеокамеру с интерференционным светофильтром, установленным перед объективом. В качестве примера на рисунке 2.9 представлен видеоснимок, полученный для метан-водородной смеси с 3.7 % содержанием метана. Сравнивая рисунки 2.9 и 2.8, можно

заметить хорошее соответствие двух способов определения пространственного распределения компонент газовой смеси в плазме. Стоит отметить, что использование видеокамеры со встроенным светофильтром упрощает способ определения времени выхода системы на стационарный режим.

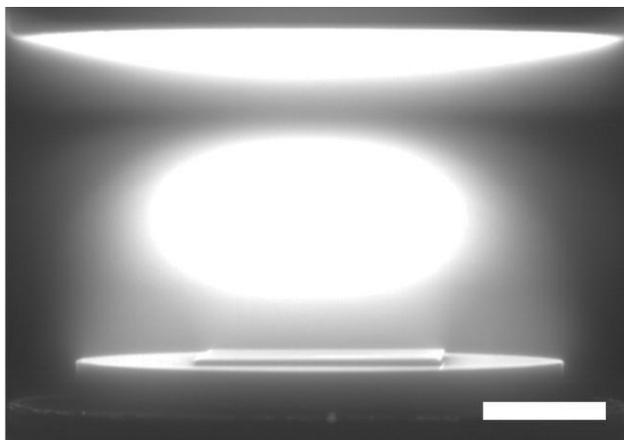


Рис. 2.9. Видеоснимок тлеющего разряда при использовании интерференционного светофильтра для качественной оценки пространственного распределения углеродных димеров C_2 . Масштабный маркер 10 мм

Используя те же спектроскопические данные, были оценены пространственные распределения электронной температуры. На рисунке 2.10 представлено вычисленное пространственное распределение электронной температуры для состояния плазмы, которое соответствует ПХО алмазоподобных пленок. Профиль электронной температуры похож на профиль пространственного распределения интенсивности линии, соответствующей димерам. Максимальные значения температуры достигаются около поверхности осаждаемого материала и в центральной области на расстоянии от 5 до 25 мм от кремниевой подложки (анода). Интересным является то обстоятельство, что температура электронов вдоль поверхности подложки меняется в диапазоне от нескольких единиц до десятков тысяч градусов по шкале Кельвина (от ~ 0.2 эВ до ~ 1.1 эВ). Такое необычное изменение электронной температуры вдоль подложки, скорее всего, является одной из

основных причин возможности одновременного получения на одной подложке (см. главу 4) графитоподобных и алмазоподобных структур.

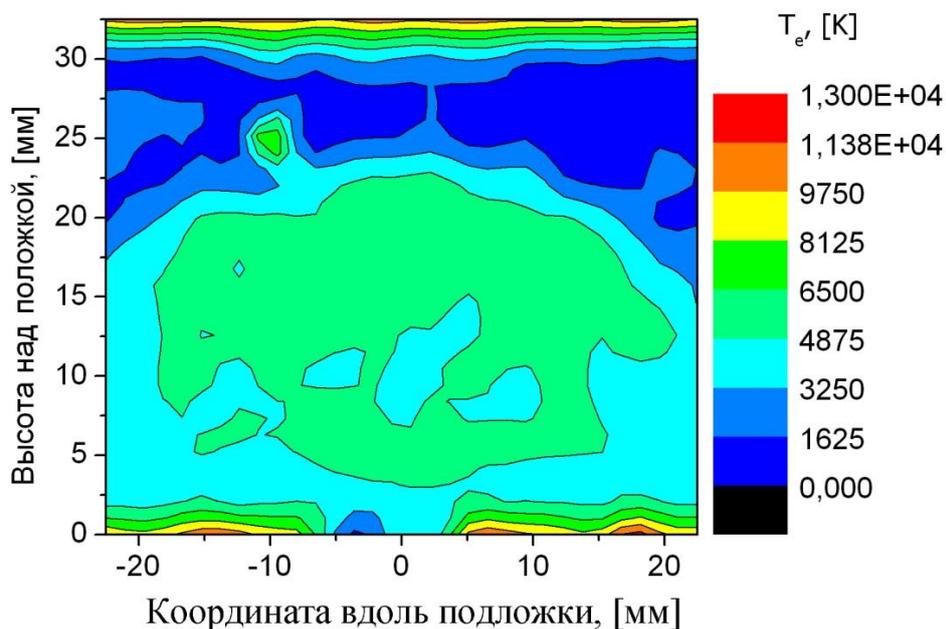


Рис. 2.10. Пространственное распределение электронной температуры для характерного состояния тлеющего разряда, обеспечивающее осаждение алмазоподобного материала.

На рисунке 2.11 представлено характерное пространственное распределение электронной температуры для состояния тлеющего разряда, обеспечивающее осаждение графитоподобного материала. В отличие от предыдущей картины распределения температуры (Рис. 2.10), на рисунке 2.11 отсутствует явно выраженный максимум в средней области между электродами реакционной камеры. Однако, наблюдается аналогичная вариация электронной температуры того же порядка вдоль подложки.

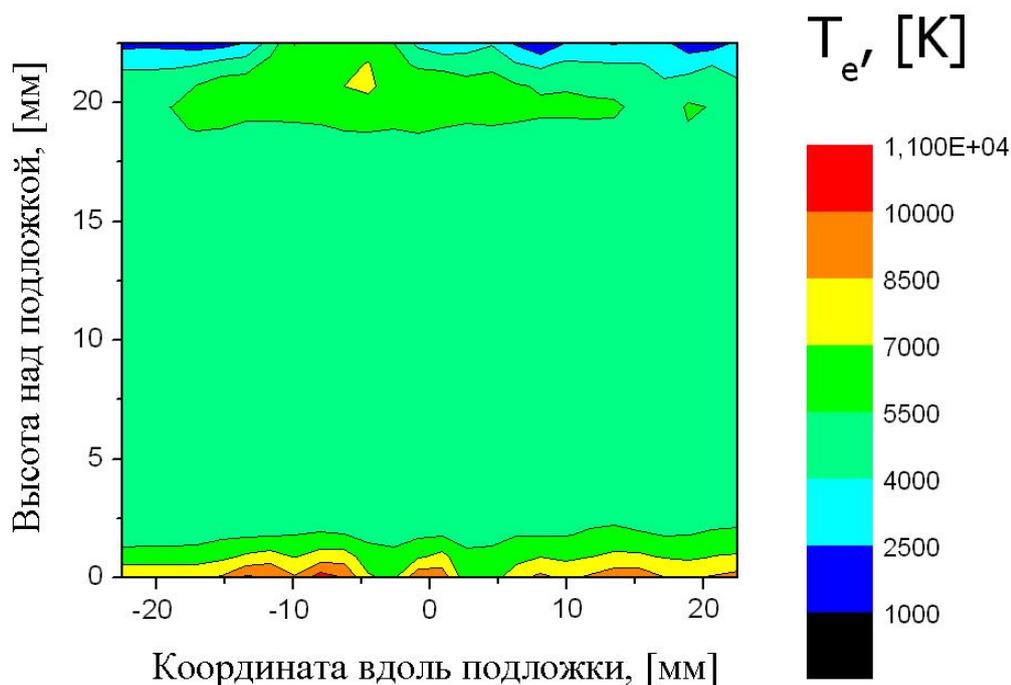


Рис. 2.11. Пространственное распределение электронной температуры для характерного состояния тлеющего разряда, обеспечивающее осаждение графитоподобного материала.

Таким образом, в настоящей работе было обнаружено, что активация метан-водородной газовой смеси приводит к образованию димеров C_2 . Кроме того, были получены пространственные и временные характеристики тлеющего разряда. Оказалось, что осаждение пленок при стандартной конфигурации электродов протекает в условиях высокой температурной неоднородности плазмы.

Полученная информация с помощью методики оптической эмиссионной спектроскопии плазмы использовалась для оптимизации процедуры синтеза и объяснения механизма формирования.

Глава 3. Многостенные углеродные нанотрубки

Хорошо известно (Глава 1), что существует множество способов классификации углеродных нанотрубок по различным признакам. Например, по числу слоев нанотрубки делятся на многостенные, одностенные, двустенные; свойствам симметрии – хиральные, ахиральные; способу получения – на каталитические и безкаталитические; электрическим свойствам – полупроводниковые и металлические и т.д. В настоящей работе, в виду специфики поставленной задачи, полученные углеродные нанотрубки классифицировались по способу их получения – каталитические и безкаталитические, механизмы формирования которых значительно отличались. В последующих двух параграфах обсуждаются результаты экспериментального исследования нанотрубок, полученных как с участием металлического катализатора, так и без специального катализатора введения в процессе синтеза.

3.1. Безкаталитический синтез

Как было описано ранее, в настоящее время разработано несколько методов получения массивов УНТ с использованием катализаторов. Эти методы, как правило, включают несколько технологических этапов: подготовка подложки; нанесение на подложку металлического катализатора; обеспечение условий синтеза нанотрубок; удаление частиц катализатора [99]. Многоступенчатость такого способа получения массивов нанотрубок, значительное различие используемых на разных этапах технологий, изменение структурно-морфологических характеристик получаемых материалов в процессе удаления катализаторов и другие проблемы существенно затрудняют использование таких методов для ряда потенциальных приложений. Одним из возможных способов решения этих проблем является разработка методов безкаталитического синтеза нанотрубок. Однако, известные примеры реализации таких безкаталитических процессов приводят к значительному

снижению степени упорядочения массивов и увеличению дефектности составляющих их нанотрубок [100]. Ниже представлен разработанный в данной работе новый метод получения массивов УНТ без использования катализаторов.

Образцы массивов УНТ изготавливались на квадратных $25 \times 25 \text{ мм}^2$ кремниевых подложках методом ПХО осаждением из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Подложка была отделена от непосредственного контакта с плазмой газового разряда (см. Рис. 2.2б, Глава 2). Конструкция обеспечивала возбуждение и поддержание газового разряда в пространстве между верхним водоохлаждаемым электродом (катодом) и ниобиевой пластиной (анодом). Параметры процесса осаждения были аналогичны использовавшимся нами ранее для осаждения углеродных пленок при непосредственном контакте подложки с плазмой: давление газовой смеси около 9.5 кПа; концентрация метана в диапазоне от 1% до 15%; плотность тока разряда около 0.3 А/см^2 . Однако в результате отсутствия прямого контакта с плазмой температура подложки в процессе осаждения существенно снижалась и составляла около 650°C .

Процесс осаждения происходил в два этапа. На первом этапе реакционная камера заполнялась чистым водородом, в котором поджигался разряд. Параметры разряда выводились на заданный уровень давления газа (9.5 кПа), тока разряда (9 А) и температуры подложки (650°C). При этом определяемая с помощью оптического пирометра температура ниобиевой пластины составляла 1100°C . В этих условиях система выдерживалась в течении 15 мин. После этого в состав газа вводился метан в заданной пропорции и производилось осаждение пленки в течении 10 мин. По завершению этого времени источник питания выключали, откачивали объем реакционной камеры и после остывания подложки и ниобиевой пластины до комнатной температуры производили напуск атмосферы и доставали изготовленные пленки из камеры.

Структурно-морфологические исследования образцов, исследования элементного состава массива УНТ проводились методиками, которые были описаны ранее (Глава 2). Отметим, что образцы для ПЭМ изготавливались посредством нанесения фрагментов углеродного материала, механически отделенных от пленок, на медную сетку.

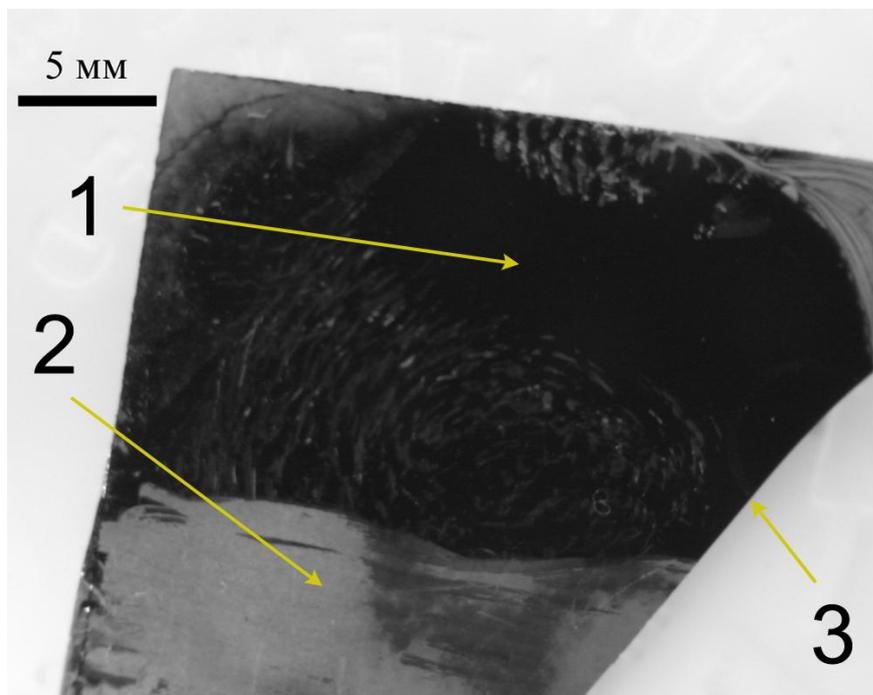


Рис. 3.1. Типичная фотография полученного образца. 1 – поверхность кремниевой подложки с углеродным материалом; 2 – область кремниевой подложки, с поверхности которой механически отделена углеродная пленка (лезвием); 3 – "грань скола" подложки, изготовленного с целью изучения методом РЭМ структурно-морфологических особенностей углеродного материала в поперечной проекции

В ходе исследований было установлено, что при указанных выше условиях в зависимости от концентрации метана могут быть получены различные типы углеродных материалов, в том числе наноалмазные и графитные пленки. В рамках данной работы получение и исследование этих материалов обсуждаться не будут. При концентрациях метана в газовой смеси в пределах 6-7% были получены однородные пленки матово-черного цвета (Рис. 3.1).

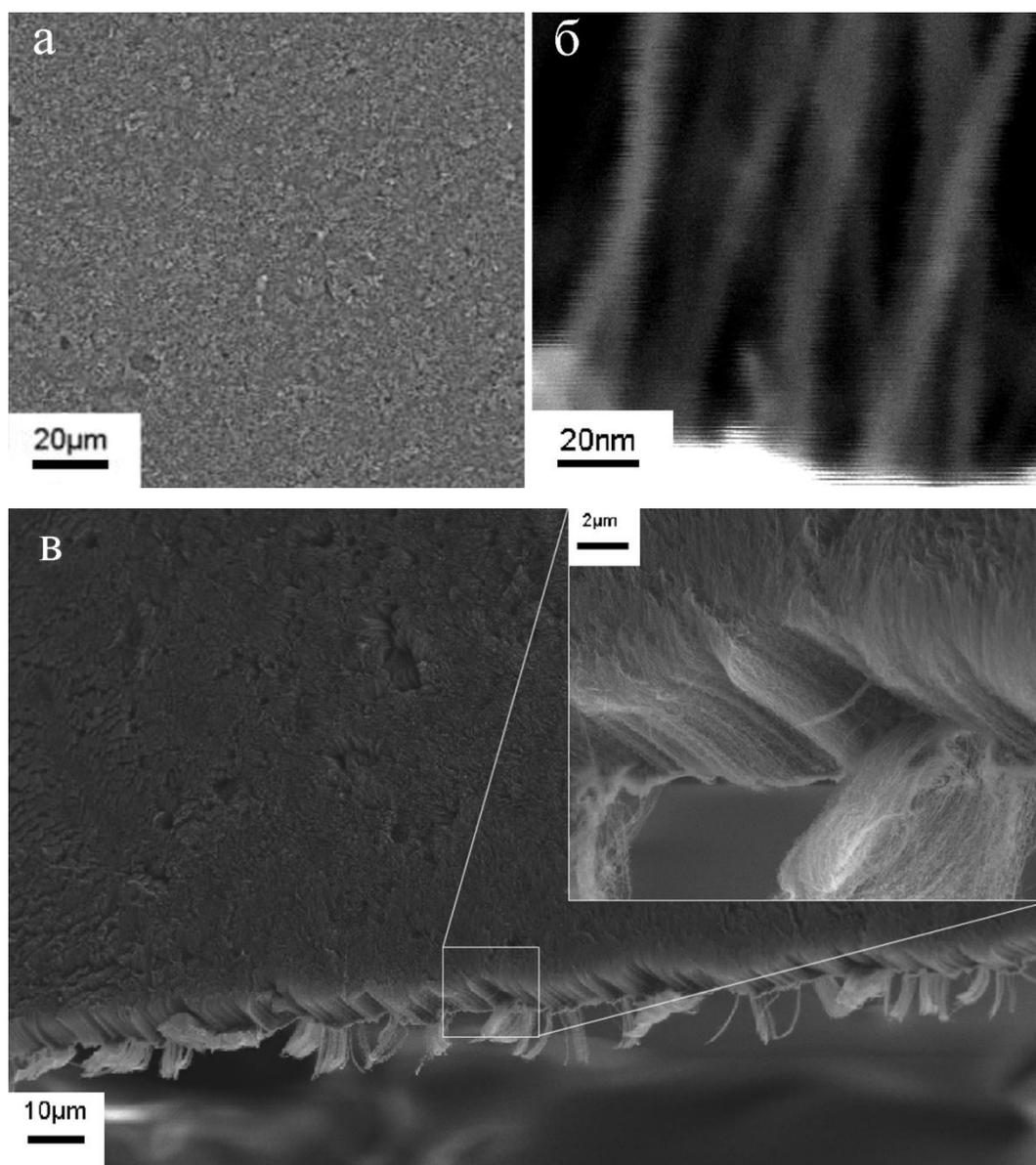


Рис. 3.2. РЭМ изображения упорядоченного массива УНТ показывающие: а – равномерное покрытие поверхности кремниевой подложки; б, в – преимущественно перпендикулярную ориентацию нанотрубок относительно плоскости подложки.

При их исследовании с помощью РЭМ было обнаружено, что эти пленки представляют собой массивы УНТ, равномерно покрывающие всю поверхность кремниевой подложки. На рисунке 3.2 представлены характерные РЭМ изображения этих пленок. Как видно из рисунка, нанотрубки, образующие пленку, имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно поверхности подложки. Толщина массива УНТ, определенная по РЭМ изображениям

поперечных сколов, составляла около 15 мкм. При максимально достижимом разрешении РЭМ (Рис. 3.2б) можно было определить, что нанотрубки располагаются на расстоянии около 20 нм друг от друга, и их диаметр составляет около 5 нм. В литературе такой тип упорядоченного массива УНТ часто называется «лесом УНТ».

Характерный КРС спектр образцов УНТ представлен на рисунке 3.3. Линии на частоте 1580 см^{-1} (G – линия, соответствующая колебательной моде атомов в гексагональной графитовой плоскости) и на частоте 1350 см^{-1} (D – линия, указывающая на наличие частиц с графитным типом атомной структуры нанометрового размера) соответствуют графитоподобному углеродному материалу и типичны для многостенных углеродных нанотрубок [40, 101].

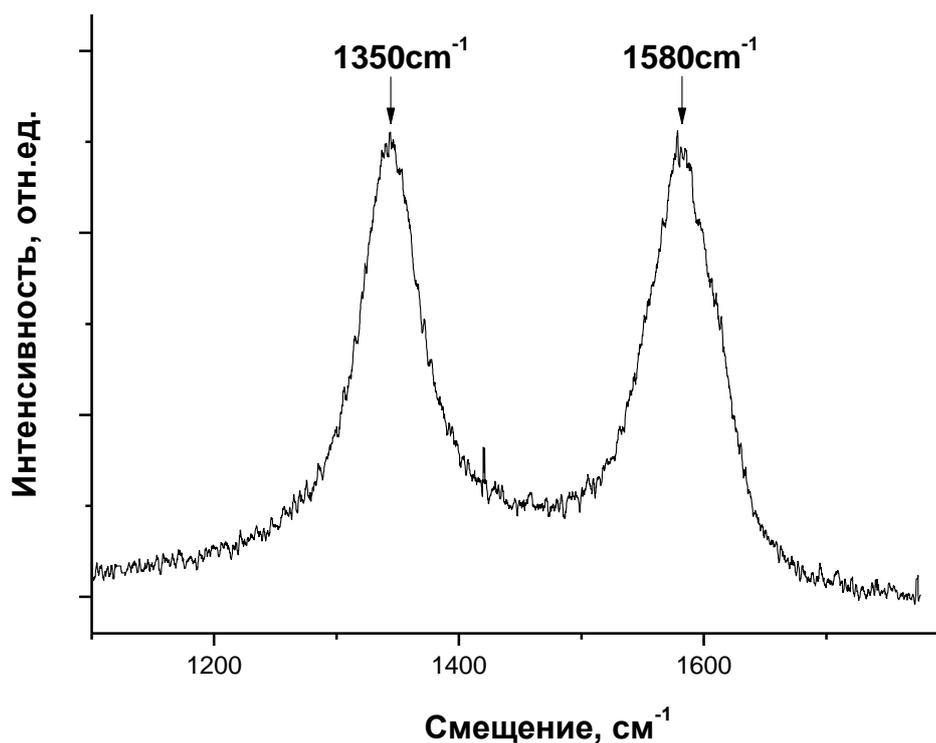


Рис. 3.3. Характерный КРС спектр упорядоченного массива УНТ.

Для определения структурных особенностей отдельных нанотрубок образцы УНТ были исследованы с помощью ПЭМ. В частности, анализ ПЭМ изображений свидетельствует, что полученные углеродные нанотрубки имеют

цилиндрическую форму с открытым концом, состоят из хорошо упорядоченных атомных слоев (только на внешней поверхности некоторых нанотрубок отмечается небольшое количество разупорядоченного углерода). Одно из характерных изображений таких нанотрубок представлено на рисунке 3.4. По результатам ПЭМ исследований было установлено, что внешний диаметр нанотрубок варьирует от 4 до 6 нм, в то время как число цилиндрических слоев, расположенных на расстоянии 0.34 нм друг за другом как в обычном графите, изменяется от 4 до 7.

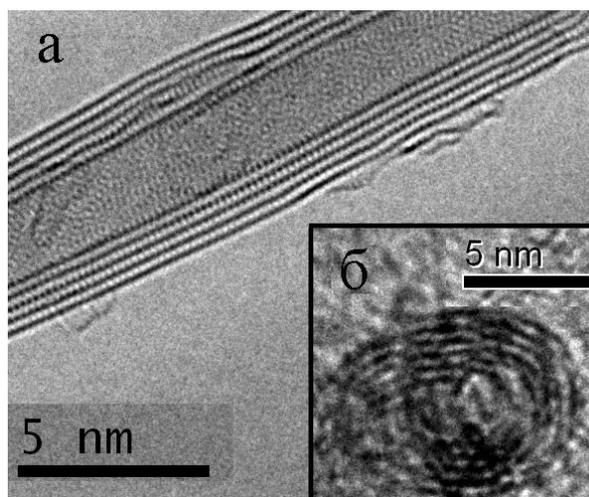


Рис. 3.4. ПЭМ изображение отдельной многостенной УНТ: а – продольная проекция, б – поперечная проекция.

Поскольку в ходе процесса синтеза никаких катализаторов не использовалось, то особое внимание в ходе исследований уделялось обнаружению в составе нанотрубок неуглеродных примесей, которые могли быть внесены неконтролируемым образом. Подробный анализ ПЭМ изображений полученных УНТ выявил только несколько отдельных характерных для металлических частиц объектов (см. Рис. 3.5). Однако, концентрация⁷ обнаруженных отдельных наночастиц (предположительно кремния и железа) указывают на отсутствие взаимосвязи с процессом

⁷ Можно показать, что в случае каталитического роста металлические частицы должны быть легко обнаружены с помощью метода химического анализа, например, ЭРА. Зная характерные размеры наночастиц и нанотрубок, можно оценить количество катализатора и сравнить его с пределом чувствительности метода ЭРА. Оценка значения концентрации дает ~ 0.5-0.8 весовых %. Предел чувствительности ЭРА ~0.1 %.

формирования тубулярной структуры. Эти выводы были подтверждены с помощью методов энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭРА) и спектроскопии энергетических потерь электронов (СЭПЭ). Стоит отметить, что методы ЭРА и СЭПЭ позволяют легко обнаружить частицы катализаторов в составе коммерческих образцов нанотрубок, получаемых стандартными каталитическими методами. Так, например, в многостенных нанотрубках фирмы Nanostructured & Amorphous Materials (www.nanoamor.com) (1228NMG) обнаруживается 0,12 % никеля, в УНТ фирмы Cheap Tubes (www.cheaptubesinc.com) (sku-030104) присутствует 0,26 % железа и 0,94 % никеля, фирма NanoLab (www.nano-lab.com) предлагает УНТ с 0,2 % примесей железа (PD15L520).

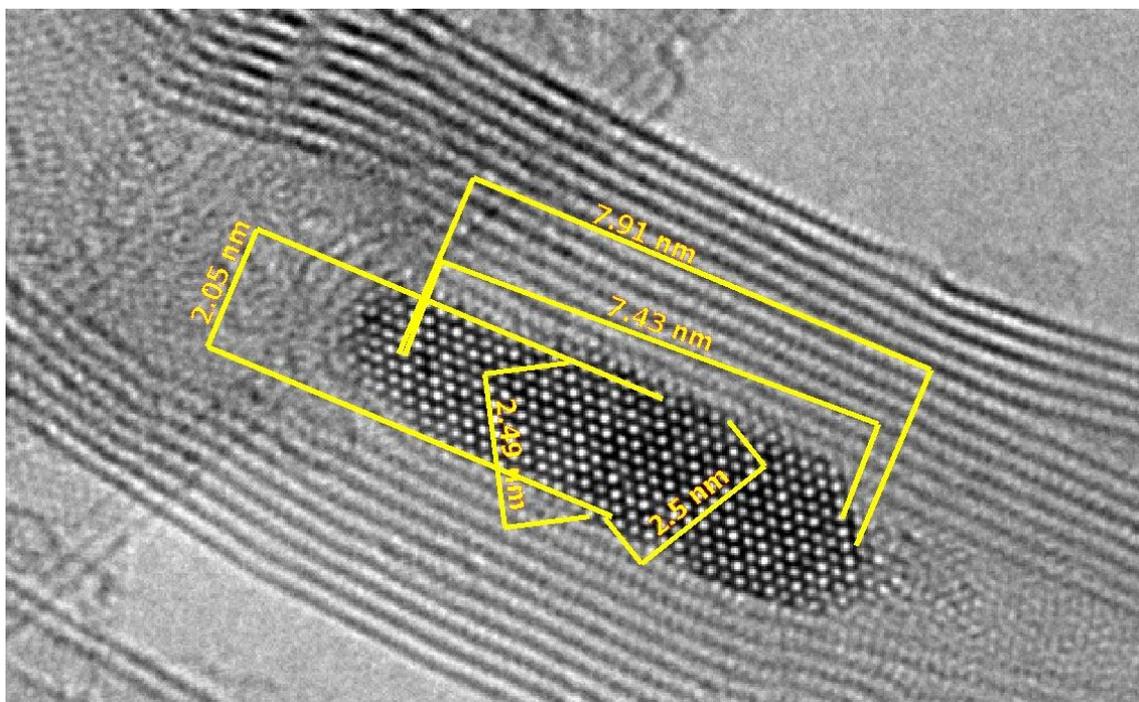


Рис. 3.5. Пример кристаллического объекта, обнаруженного с помощью ПЭМ в составе только нескольких нанотрубок.

На рисунке 3.6 представлен типичный спектр ЭРА для полученных образцов УНТ. Спектры представляли собой суперпозицию только ожидаемых пиков: интенсивного углеродного пика (0.277 кэВ), который соответствует углеродной природе нанотрубок; интенсивного пика, соответствующего кремнию (1.74-1.84

кэВ), который является следствием использования в качестве подложки пластин кремния; слабого пика, соответствующего кислороду (0.525 кэВ), который может быть обусловлен присутствием частиц кремния с естественным окислом или адсорбцией молекул газа при хранении образца на воздухе (концентрация кислорода, определенная по интенсивности этого пика, не превышала нескольких весовых процентов). Примесей, которые могли бы соответствовать каталитически активным металлам, в полученных образцах методом дисперсионного рентгеновского элементного анализа найдено не было.

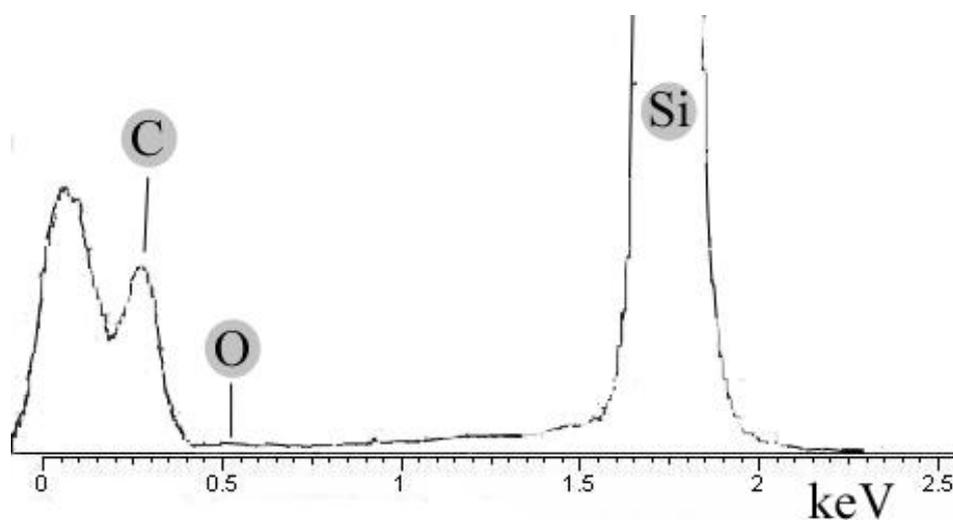


Рис. 3.6. Типичный спектр ЭРА для образца пленки из многослойных УНТ.

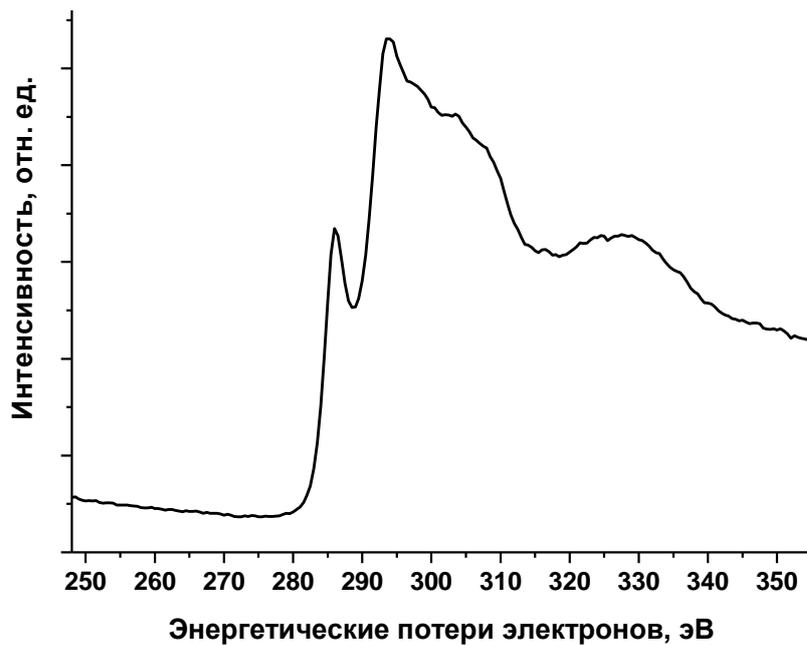


Рис. 3.7. Характерный спектр энергетических потерь электронов для полученного образца многостенных УНТ.

Характерный спектр СЭПЭ полученных образцов в диапазоне энергий от 250 до 350 эВ приведен на рисунке 3.7. Резкий спад интенсивности около 280 эВ соответствует краю полосы поглощения атомов углерода, при которой происходит резонансное поглощение энергии электронов атомами, приводящее к электронным переходам из внутренней К на более высокоэнергетические оболочки. Особенности тонкой структуры спектра в этом диапазоне позволяют определить характерный для данного вида углерода тип межатомной связи. Тонкая структура полученных спектров аналогична спектрам других углеродных материалов с графитоподобным типом межатомных связей, включая многостенные углеродные нанотрубки [40]. Отметим, что детальный анализ спектров в указанном диапазоне потерь энергий электронов, а также в других областях, включающих области межзонных переходов и плазмонных пиков, указал на отсутствие в полученных образцах каких-либо неуглеродных примесей.

Механизм формирования углеродных нанотрубок, полученных описанным выше методом, до конца неясен. Однако некоторые полученные нами экспериментальные результаты, а также результаты, представленные другими авторами, позволяют высказать определенные предположения о возможном механизме роста. Так, в работе [33] была показана возможность синтеза многостенных УНТ методом ПХО на пористом углеродном материале СВ-ВР2000, а также на порах, образовавшихся в заранее приготовленных углеродных нанотрубках путем их умеренного окисления. При этом происходил рост углеродных нанотрубок с диаметрами, равными диаметру пор. В [102] были синтезированы УНТ на наночастицах кремния и германия, нанесенных на подложку из кремния. При этом диаметр нанотрубок оказался близким к диаметру наночастиц. В приведенных выше примерах, включая те, которые подробно описаны в первой главе, ключевую роль в формировании УНТ играла не каталитическая активность используемых материалов, а их топологические особенности, обеспечивающие наноразмерные шаблоны для осаждения углерода из газовой фазы и роста углеродных нанотрубок.

3.2. Механизм безкаталитического формирования нанотрубок

Для более детального изучения процесса формирования упорядоченного массива многостенных УНТ была получена серия образцов подложек, подвергшихся обработке в водородной плазме. Полученные образцы отличались величиной силы тока разряда, изменявшейся около значения, соответствующего получению УНТ. При этом остальные параметры процесса (поток газа, давление и т.д.) оставались неизменными. Основные результаты РЭМ исследования этой серии образцов представлены на рисунках 3.8 и 3.9. Выяснилось, что незначительное изменение всего лишь одного параметра (силы тока разряда) приводит к значительному изменению морфологии кремниевой подложки на первой стадии осаждения, которая в итоге и определяет тип получаемого углеродного материала. Было обнаружено, что однородный массив УНТ образуется только в том случае, если в результате

контакта с водородной плазмой на поверхности подложки образуются поры нанометрового размера высокой плотности (Рис. 3.8). При тех параметрах процесса, при которых поры на подложке не образуются, наблюдается формирование графитных или (реже) алмазных пленок (Рис. 3.9). Аналогичный результат достигается также и в случае, если поры образуются, но плотность их расположения заметно ниже или их размер заметно больше оптимальных величин, соответствующих росту УНТ и представленных на рисунке 3.8.

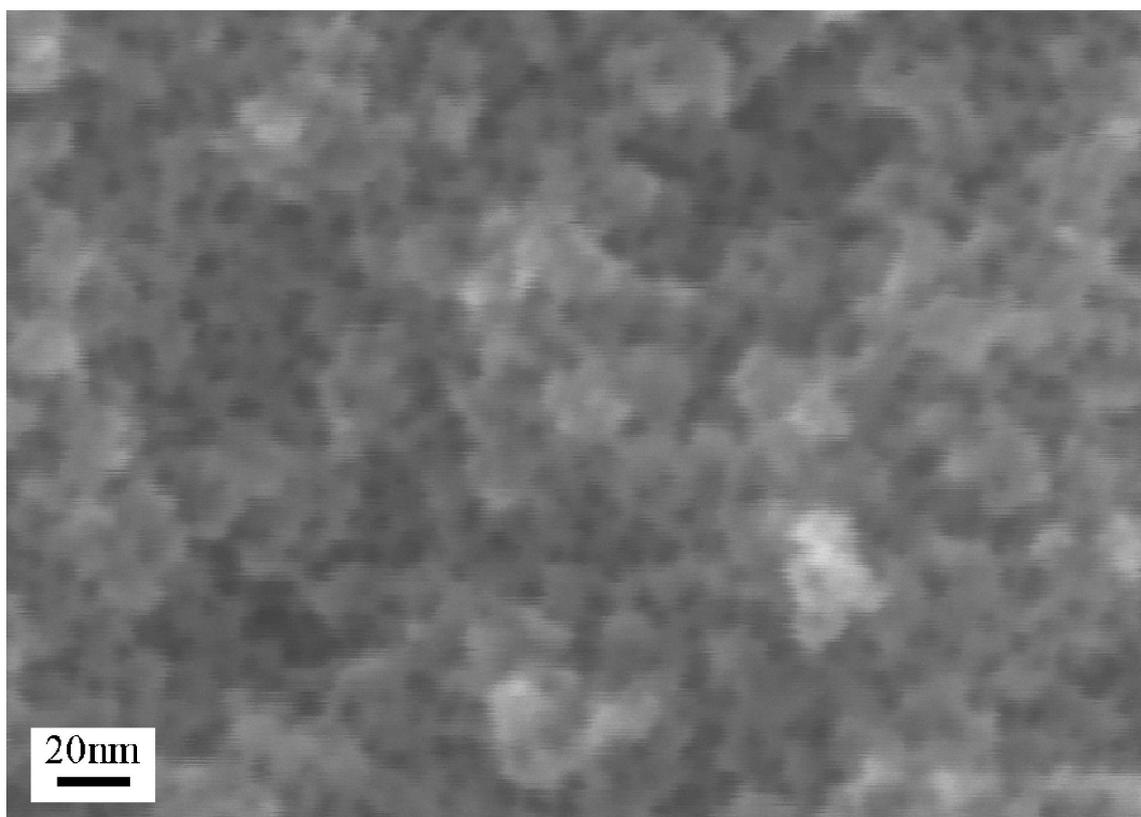


Рис. 3.8. РЭМ изображение пор высокой плотности, формируемых на кремниевой подложке в результате взаимодействия с водородной плазмой при токе разряда 9 А. Плотность расположения и размер пор соответствуют параметрам ПХО процессов, в которых наблюдается синтез упорядоченного массива многостенных УНТ.

Полученные данные позволяют предположить, что наблюдаемый безкаталитический синтез УНТ связан с формированием на подложке

наноразмерных пор высокой плотности. При наличии метана в газовой смеси, активированной плазмой, возникают химически активные димеры углерода [21], которые затем конденсируются на поверхности подложки. При наличии наноразмерных пор конденсация углерода происходит на их внутренней поверхности, в результате чего образуются кольцеобразные углеродные структуры, из которых постепенно формируются вертикально ориентированные многостенные УНТ. Описанный механизм роста схематически представлен на рисунке 3.10. В соответствии с этим механизмом диаметр и плотность расположения пор должны соответствовать диаметру и плотности наблюдаемых нанотрубок. Такое соответствие действительно наблюдается (сравните рисунки 3.2б и 3.8).

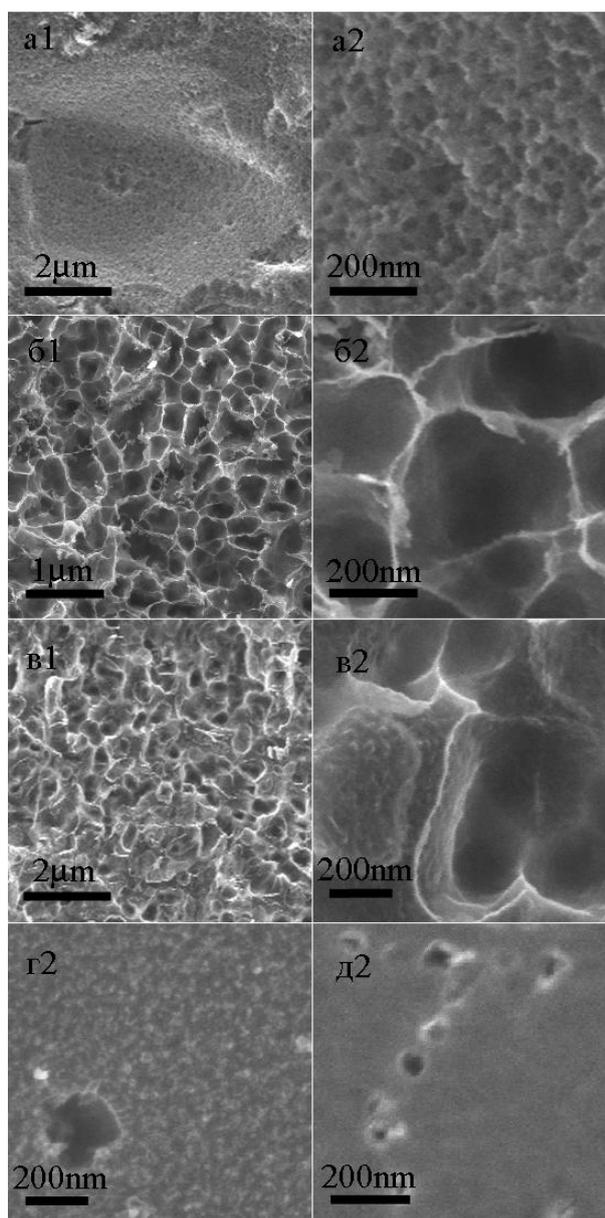


Рис. 3.9. РЭМ изображения поверхностей кремниевых подложек после обработки водородной плазмой при различных значениях силы тока разряда: 9.2 А для а1, а2; 9.4 А для б1, б2; 8.8 А для в1, в2; 8.6 А для г2; 8.4 А для д2. Остальные параметры процесса поддерживались на том же уровне, что и в случае, представленном на рисунке 3.7. На подложках с такой морфологией наблюдалось формирование углеродного материала в виде нанографитных или наноалмазных пленок.

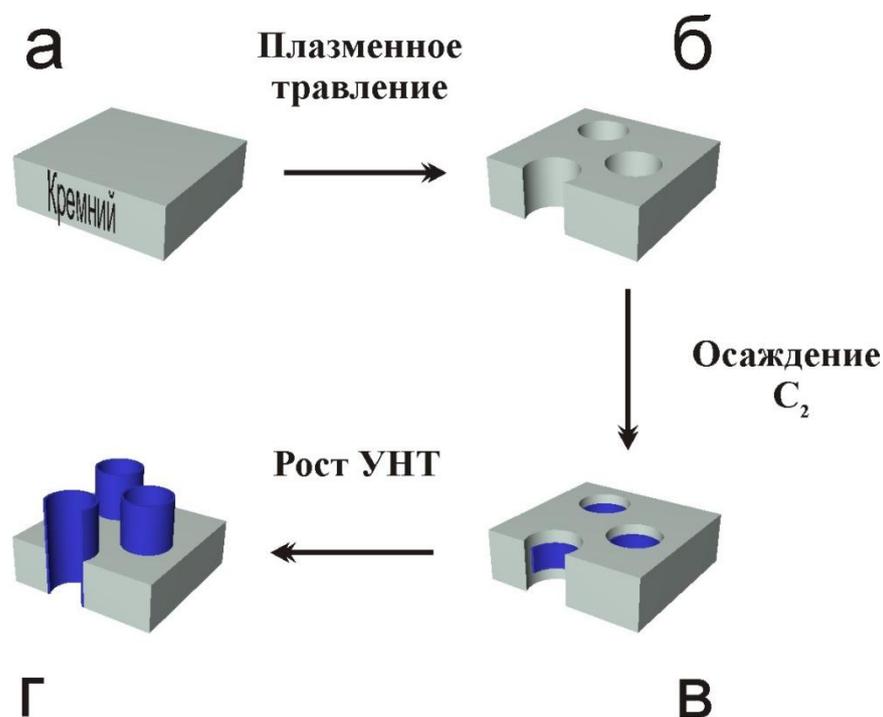


Рис. 3.10. Схема формирования, объясняющая безкаталитический рост многостенных углеродных нанотрубок.

Дополнительный пример, подтверждающий предложенную схему формирования и экспериментально доказывающий влияние пор на синтез УНТ, представлен на рисунке 3.11. Эти РЭМ изображения демонстрируют образование нанотрубок из пор в первые минуты синтеза. Следует отметить, что если на поверхности кремния на первой стадии ПХО образуются нанопоры низкой плотности, и кроме этого во время второй стадии ПХО созданы условия, способствующие синтезу УНТ, то в результате наблюдается образование массива разупорядоченных УНТ (Рис. 3.12). Этот процесс который сильно отличается от процесса роста ориентированного леса УНТ (Рис. 3.2).

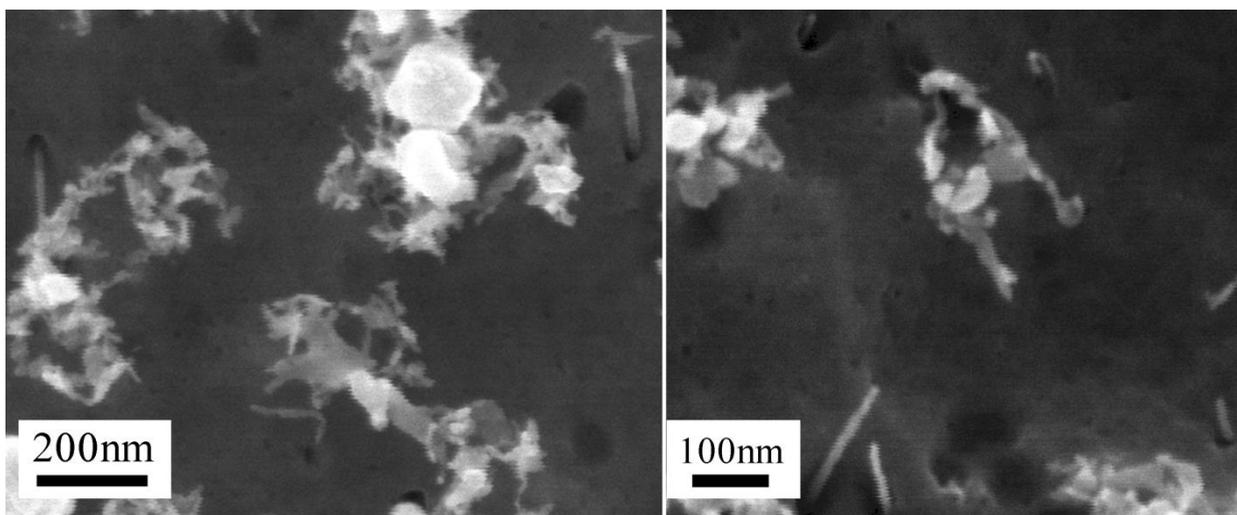


Рис. 3.11. РЭМ микрофотография поверхности кремния с углеродным материалом, полученным при силе тока 8.4А.

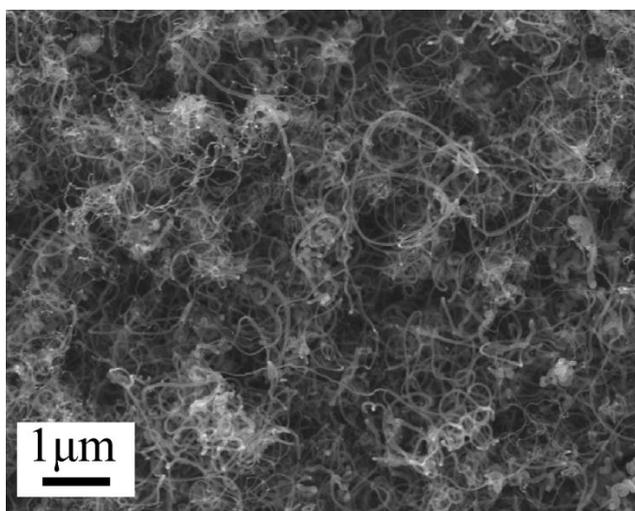


Рис. 3.12. РЭМ микрофотография массива УНТ для случая низкой плотности пор на поверхности кремния.

Следует отметить, что появление замкнутых кольцеобразных углеродных структур на поверхности кремниевых пор является нетривиальным. Однако такой процесс удалось экспериментально наблюдать с помощью ПЭМ на кремниевых нанопорах в работе [103]. Авторы работы обнаружили углеродный атомный порядок на расстоянии нескольких нанометров от края кремниевой поры (Рис. 3.13). Аналогичное формирование таких структур, возможно, реализуется в случае безкаталитического синтеза МУНТ.

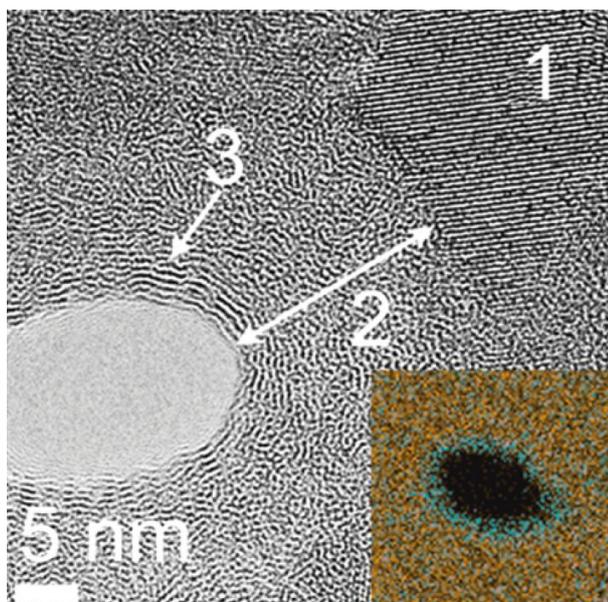


Рис. 3.13. ПЭМ изображение науглероженной (carbonized) поры. Вставка - скан-изображение одной поры, полученное методом энергодисперсионного рентгеновского анализа. Красно-желтые области на этом изображении соответствуют кремнию, синие – углероду. 1 – область ориентированного (111) нанокристалла кремния у периметра поры. 2 – углеродный слой в поре. 3 – область упорядоченного в слои атомов углерода, расстояние между слоями которого 0,36 нм [103].

3.3. Каталитический синтез

Как было описано выше, в настоящее время разработано несколько методов получения массивов УНТ с использованием катализаторов. В данной работе также были предприняты попытки получения каталитическим способом массивов, состоящих из высокоупорядоченных углеродных нанотрубок. Целью исследования было проведение сравнительного анализа с массивом нанотрубок, которые были впервые получены безкаталитическим способом. В отличие от стандартных методов, специальное нанесение каталитически активных наночастиц на подложку не производилось. Удалось избежать этой технологической ступени, благодаря использованию подложек из каталитически активного поликристаллического никеля.

Образцы массивов УНТ изготавливались на квадратных $25 \times 25 \text{ мм}^2$ никелевых подложках методом ПХО из метан-водородной газовой смеси, активированной разрядом постоянного тока. Как и в случае безкаталитического синтеза, в данной работе подложка была отделена от непосредственного контакта с плазмой газового разряда (см. Рис. 2.2б, Глава 2). Параметры процесса осаждения были аналогичны использовавшимся нами ранее: давление газовой смеси около 9.5 кПа; концентрация метана в диапазоне от 6% до 7%; ток разряда около 9 А. В процессе осаждения температура подложки составляла 650°C (по результатам измерений с помощью термопары).

Характерные РЭМ изображения пленок представлены на рисунке 3.14.

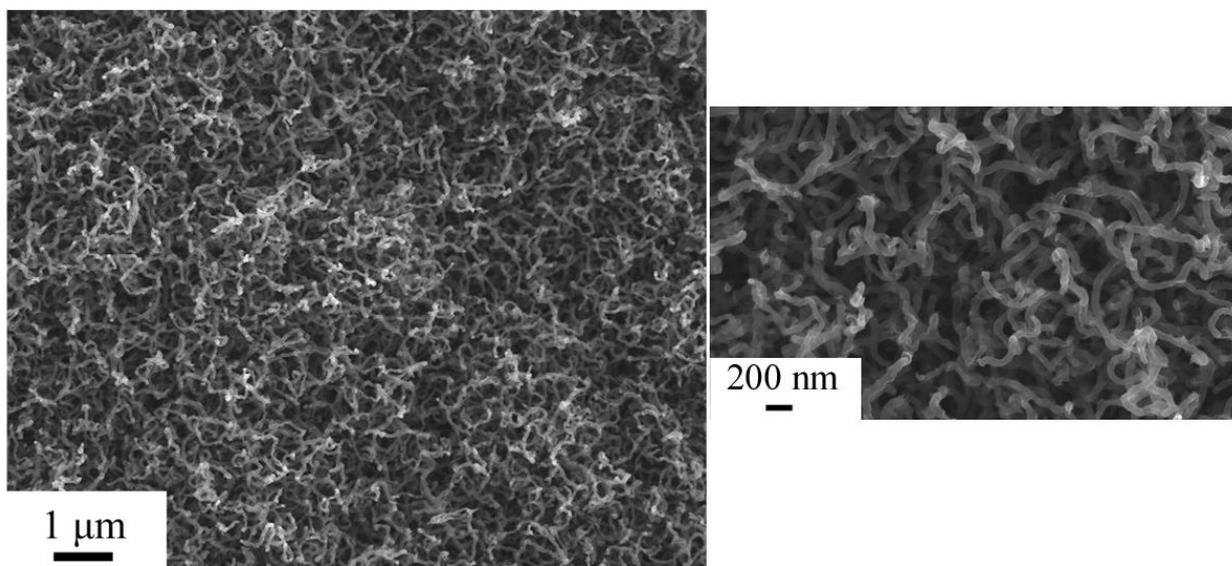


Рис. 3.14. РЭМ изображения массива УНТ, полученного каталитическим способом.

Исходя из результатов РЭМ исследования, удалось заключить, что:

- упорядоченность массива УНТ, полученного каталитическим способом ПХО, уступает "идеальному" массиву УНТ, полученному безкаталитическим способом ПХО. Не удалось синтезировать каталитические УНТ в виде упорядоченного и вертикально ориентированного леса, как было сделано для безкаталитически синтезированных УНТ.

- диаметр каталитически полученных УНТ, как правило, превосходит диаметр УНТ, полученных без участия катализатора.

Таким образом, в работе показана возможность безкаталитического и каталитического получения массивов углеродных нанотрубок из газовой смеси водорода и метана, активированной разрядом постоянного тока. Для случая безкаталитического синтеза:

- методами энергодисперсионного рентгеновского анализа и спектроскопии энергетических потерь электронов показано отсутствие неуглеродных (металлических) примесей в количестве, соответствующем наличию каталитически активных частиц.

- предложен механизм, объясняющий безкаталитический рост многостенных углеродных нанотрубок. В соответствии с данным механизмом существенную роль в формировании нанотрубок играет формирование нанопор в кремниевой подложке в результате воздействия водородной плазмы. Внутренняя поверхность формирующихся пор служит шаблоном при росте нанотрубок в результате конденсации углерода из газовой фазы.

Механизм каталитического формирования УНТ полагается таким же, как в стандартном каталитическом случае, т.е. реализуется общепринятый механизм формирования, описанный в главе 1.

Глава 4. Призматические углеродные наносвитки

В этой главе обсуждается получение нового типа тубулярных углеродных наноструктур – призматических углеродных наносвитков. Описанию наносвитков посвящена отдельная глава, ввиду значительных отличий в структуре и в условиях их формирования от «обычных» цилиндрических углеродных многостенных нанотрубок. В последующих параграфах обсуждаются результаты экспериментального исследования наносвитков, включая схему одновременного их роста с наноалмазом.

4.1. Особенности формирования призматических наносвитков

Как было описано выше (Глава 1, параграф 1.1.2), впервые уникальные скрученные призматические углеродные наносвитки (СПУН) были получены и исследованы в работе [12]. Авторам работы удалось построить морфологическую модель таких образований (Рис. 1.9), основываясь на косвенных экспериментальных данных, полученных при исследовании стандартных образцов тонкопленочного нанографита. Под таким образцом (Рис. 4.1а,г) понимается пористый пленочный материал, состоящий из пластинчатых структур, имеющих преимущественную ориентацию их протяженной части в направлении, перпендикулярном плоскости подложки (в продольном направлении, размер пластинчатых образований составляет от долей до единиц микрона, в поперечном – несколько нанометров) [21]. В таком материале среди пластинчатых структур были обнаружены иглоподобные образования (Рис. 4.1б), которые, по результатам косвенных измерений с помощью ПЭМ, были идентифицированы и названы СПУН [12]. Такая же процедура косвенных измерений для полученных иглоподобных образований проводилась в настоящей работе и будет описана ниже.

Формирование стандартного нанографитного образца на поверхности кремниевой подложки в ходе ПХО процесса подробно описано в работе [21]. Схема, иллюстрирующая механизм образования пластинчатого

наноуглеродного материала представлена на рисунке 4.1в. Предполагается, что, "... осаждаясь, димеры C_2 образуют на поверхности преимущественно атомные цепочки. Происходит образование небольших кристаллитов графита. Формирование нанотрубки может быть инициировано изгибанием графитового листа в начальной стадии или при достижении некоторой критической высоты..."[21]

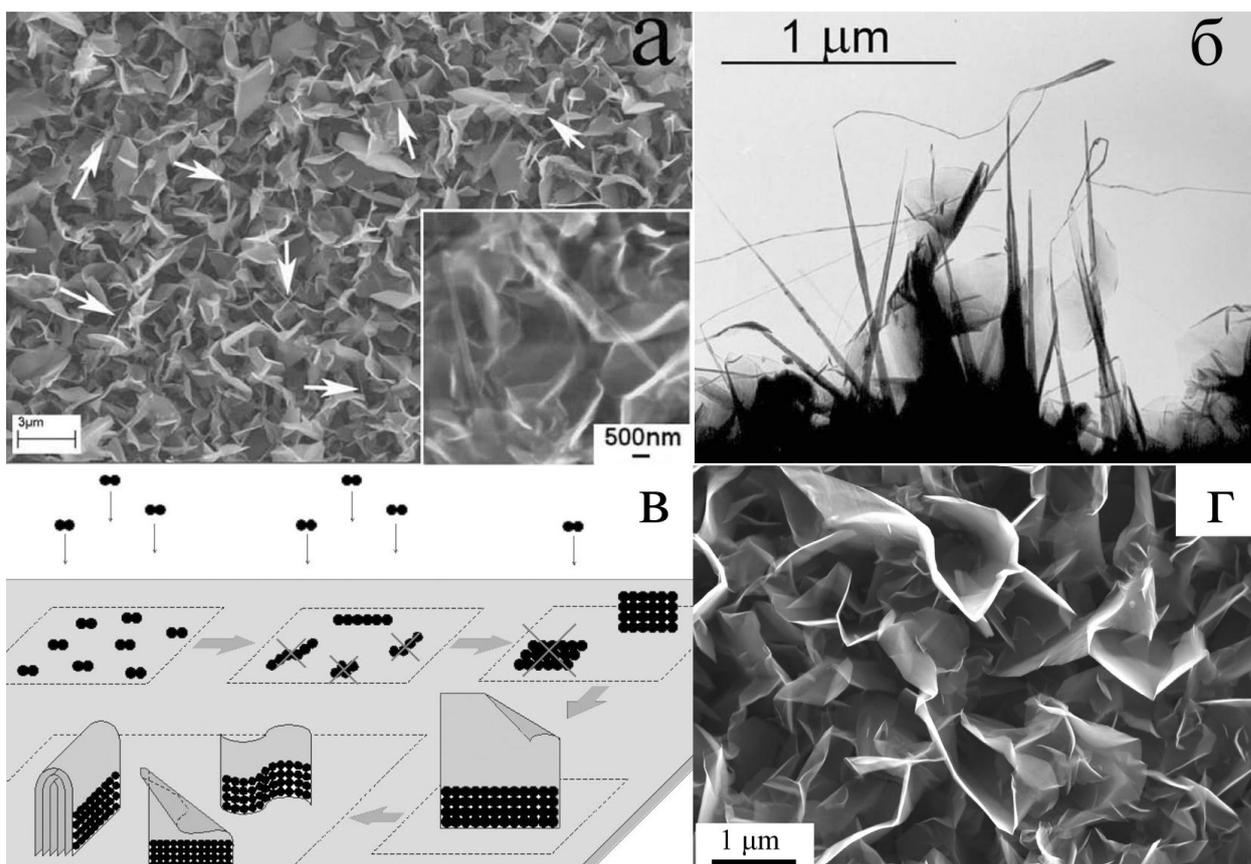


Рис. 4.1. (а) РЭМ изображение стандартного нанографитного образца с индикацией СПУН (из [12]); (б) ПЭМ изображение в поперечной проекции образца (из [12]); (в) схема формирования слоистых графитовых и иглоподобных структур (из [21]); (г) типичное РЭМ изображение нанографитного образца.

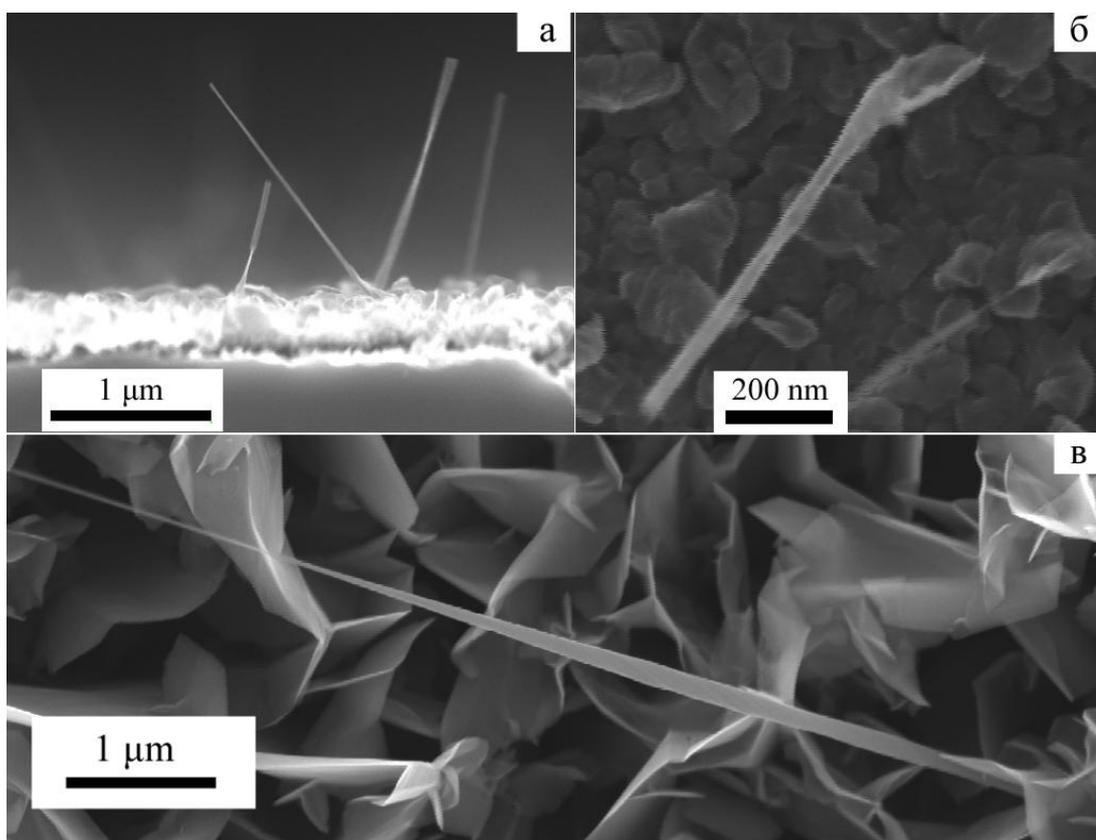


Рис. 4.2. РЭМ изображения иглоподобных образований в составе стандартного нанографитного образца (время синтеза около 10 минут): (а) РЭМ изображение скола; (б) РЭМ изображение отдельной СПУН. (в) РЭМ изображение СПУН в стандартном образце (время синтеза более 60 минут) для сравнения с "б".

Для экспериментального изучения формирования СПУН были получены серии стандартных нанографитных образцов, время синтеза для которых было минимальным (несколько минут). Характерные РЭМ изображения образцов, на которых удалось зафиксировать начальную стадию их формирования, представлены на рисунке 4.2 (а, б). Исследование, проведенное с помощью РЭМ, выявило некоторые общие закономерности "появления" СПУН в стандартной графитоподобной пленке:

- даже на первых стадиях роста, СПУН в среднем на несколько порядков выше толщины базового пластинчатого слоя;
- возникновение СПУН на поверхности подложки носит случайный характер, и, скорее всего, зависит от локальных и кратковременных отклонениях

параметров плазмы от средних значений (температуры, плотности "питательной среды" и т.п.);

- геометрия каждого СПУН уникальна, т.е. для отдельно взятого стандартного образца иглоподобные структуры морфологически сильно отличаются друг от друга;

Следует отметить, что углеродная природа описанных материалов подтверждалась с помощью КРС спектроскопии и ПЭМ. Кроме того, призматичность наносвитков определялась согласно алгоритму, описанному в работе [12].

4.2. Композитный материал на основе наноалмазной пленки и углеродных наносвитков

Как было указано выше, углеродные наноструктуры имеют большое значение в рамках общих обсуждений перспектив нанотехнологий [104]. Несмотря на то, что популярность углеродных наноструктур значительно увеличилась благодаря открытию и исследованию графена, нанотрубок и фуллеренов, научный и практический интерес к другим наноуглеродным материалам также продолжает неуклонно расти. Такой рост, главным образом, инициирован их уникальными химическими и физическими свойствами [105, 106]. В частности, особое внимание уделяется возможности использования углеродных нанотрубок и наноструктурированных алмазных пленок в качестве автоэмиссионных холодных катодов [107]. Было показано, что эффективность автоэмиссии наноалмаза может быть увеличена путем внедрения иглоподобных графитовых структур в наноалмазную пленку [108]. Возможно, одной из основных экспериментальных задач в области нанотехнологии в недалеком будущем станет получение сложных наноструктур, состоящих из нескольких наноразмерных подсистем. Очевидно, что изучение их структуры играет важную роль в определении свойств и возможного использования в технике. В этом параграфе представлены результаты экспериментального исследования, которое было направлено на получение уникальных композитных материалов,

в состав которых входят атомы углерода как в sp^2 , так и в sp^3 гибрилизированном состоянии; а именно, наноалмазных пленок с внедренными СПУН.

Для получения композитных пленок были специально подобраны параметры осаждения (температура подложки, ток газового разряда, поток газовой смеси, давление и др.), которые соответствовали одновременному росту нанографитного и наноалмазного углерода. На рисунке 4.3 представлены характерные РЭМ изображения полученных пленок. На первый взгляд (Рис. 4.3а) образец представляет собой часто наблюдаемую наноалмазную пленку [109]. Но при внимательном исследовании образцов с помощью РЭМ было обнаружено (Рис. 4.3б), что между некоторыми глобулярными наноалмазными образованиями имеются иглоподобные структуры. Плотность игл, определенная по многочисленным РЭМ фотографиям, была в диапазоне от 10^3 - 10^4 $см^{-2}$. Оказалось, что плотность расположения игл на поверхности наноалмазной пленки можно варьировать путем изменения параметров ПХО.

Анализ РЭМ изображений сколов (Рис. 4.3в,г) выявил неоднородность как длин, так и диаметров иглоподобных структур. В отличие от углеродных игл, толщина наноалмазной пленки не менялась и была одинаковой для всей подложки. Стоит отметить, что согласно рисунку 4.3 рост наноалмаза, скорее всего, происходил только в некоторых областях (вблизи основных нуклеационных центров), которые располагались на конечном расстоянии друг от друга, что привело к формированию глобулоподобных наноалмазных скоплений.

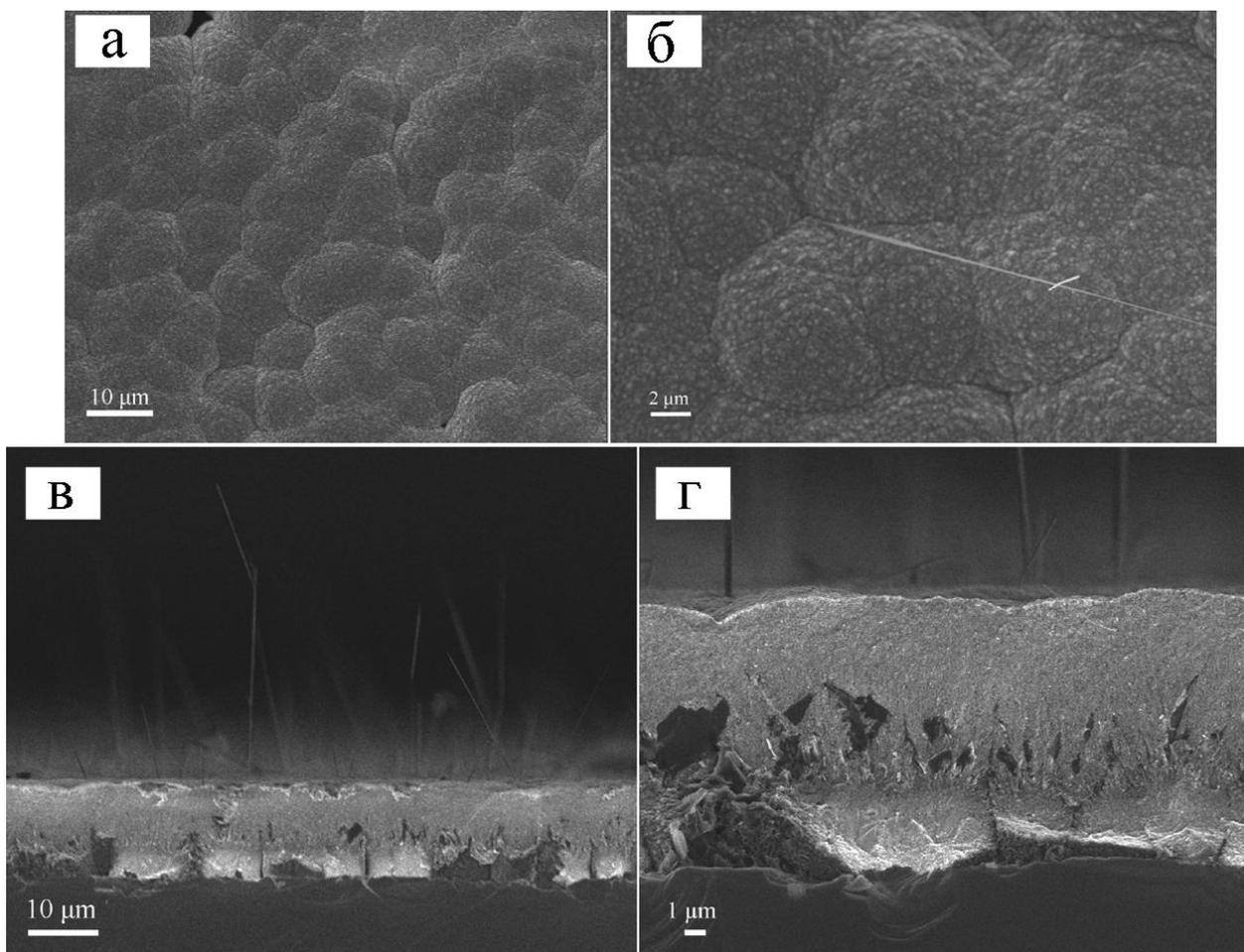


Рис. 4.3. Характерные РЭМ изображения поверхности пленки (а, б). РЭМ изображения скола (в, г).

ПЭМ исследование выявило тубулярную природу иглоподобных структур (Рис. 4.4а), которые имели различный диаметр (приблизительно от 50 нм до 0.5 мкм) и слоистую структуру. Для всех иглоподобных структур характерно значение расстояния между соседними слоями, близкое к величине 0,34 нм (Рис. 4.4б), что соответствует расстоянию между графеновыми слоями в графите. ПЭМ изображения игл обладали особенностью, которые наблюдались при исследовании СПУН стандартных нанографитных образцов – вдоль каждой трубки у стенок имелись периодически расположенные темные пятна. Наличие таких пятен было также отмечено в работе [12], где они объяснялись периодическим изменением плотности атомов на краях наносвитков (см. Рис.

1.9). Однако прямых доказательств, предложенной модели до настоящего времени не было получено.

Аналогично работе [12], был проведен анализ большого числа иглоподобных структур. Было обнаружено, что в ПЭМ вращение трубки вокруг своей оси, ориентированной перпендикулярно электронному пучку, приводит к линейному смещению темных пятен на электронномикроскопических изображениях. Кроме того, на дифракционных картинах иглоподобных структур были четко видны графитовые рефлексy $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 0\ 1\}$ и $\{1\ 0\ 3\}$, указывающие на наличие дальнего порядка и идеальную упаковку графеновых листов. Такая идеальная графитовая упаковка АВВВ прослеживалась с каждой грани иглы (как в случае нанотрубок типа "коаксиальных прямых призматических цилиндров" (см. Глава 1, Рис. 1.8б), благодаря компенсации дополнительных напряжений на ребрах [11]). Наконец, ПЭМ изображения для областей вблизи темных пятен, обладали отличительным свойством – при фокусировке к одной из двух стен нанотрубки, изображение другой оказывается не в фокусе и «размывается» (Рис. 4.4б).

При исследовании СПУН с помощью РЭМ в составе стандартного нанографитного образца, возникают трудности с получением четкого изображения для подтверждения модели. Основная причина заключается в огромном аспектном отношении СПУН (длина/диаметр), которое приводит к слабой фиксации наносвитка, и, как следствие, приводит к механическим колебаниям СПУН при воздействии на него электронным лучом сканирующего РЭМ. Кроме того, диаметр наносвитков обычно достигает всего нескольких нанометров, что усугубляет проблему получения четкого РЭМ изображения (Рис. 4.1а). Однако, в отличие от СПУН в стандартных нанографитных образцах, диаметр СПУН в наноалмазной пленке, как правило, на порядок больше (около микрона). Это обстоятельство мотивировало проведение дополнительного исследования полученных образцов с помощью РЭМ.

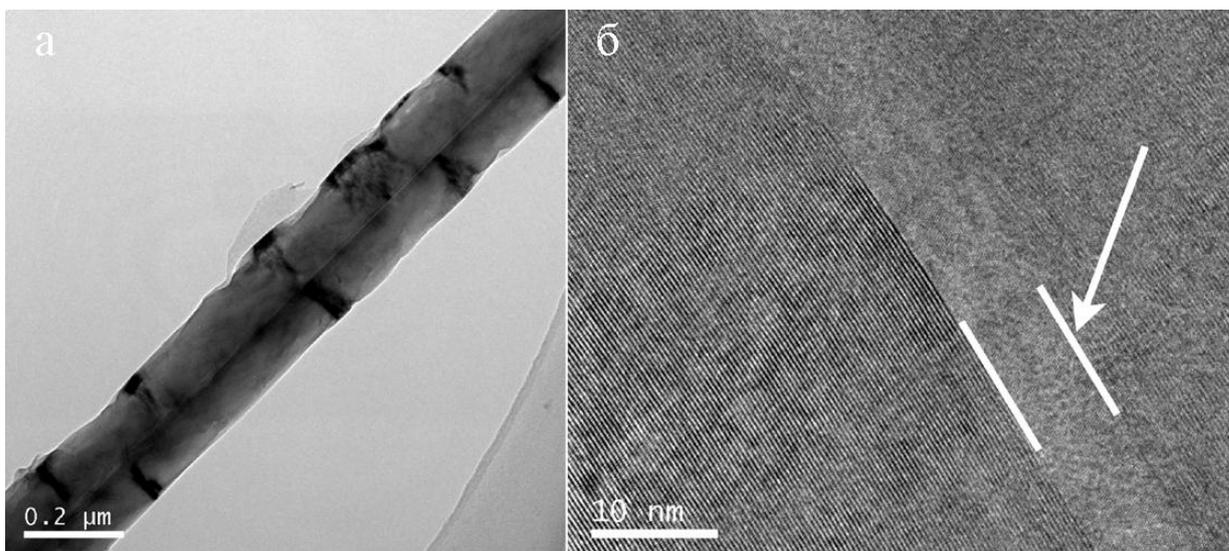


Рис. 4.4. ПЭМ изображения углеродных призматических наносвитков, для которых характерно: (а) наличие отчетливо видимых темных пятен; (б) контрастная разность изображения левой и правой стенки СПУН (в случае если изображение получено в области темного пятна).

На рисунке 4.5 представлены РЭМ изображения некоторых СПУН, для которых удалось зафиксировать призматическую природу (в смысле выявления граней и ребер). Соответствие предложенной теоретической модели и прямого экспериментального наблюдения очевидно (сравните рисунки 1.9 и 4.5).

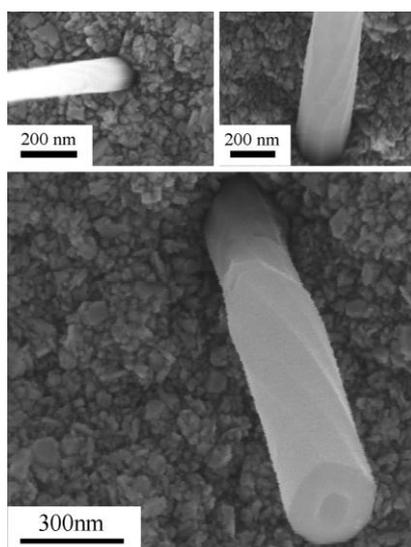


Рис. 4.5. РЭМ изображения углеродных призматических наносвитков с ярко выраженными гранями и ребрами.

4.3. Схема одновременного формирования призматических наносвитков и nanoалмазной пленки

Было проведено систематическое экспериментальное исследование, заключающееся в получении при одинаковых ростовых условиях (отличающихся только временем осаждения) и анализе серии углеродных nanoалмазных пленок с внедренными СПУН, чтобы получить представление о процессе их формирования. Выбранные параметры синтеза обеспечивали одновременный рост nanoалмазного и графитоподобного углерода (см. Рис. 4.6). Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, однозначно указали на то, что формирование nanoалмазной пленки с внедренными СПУН происходит по схеме, которая изображена на рисунке 4.7.

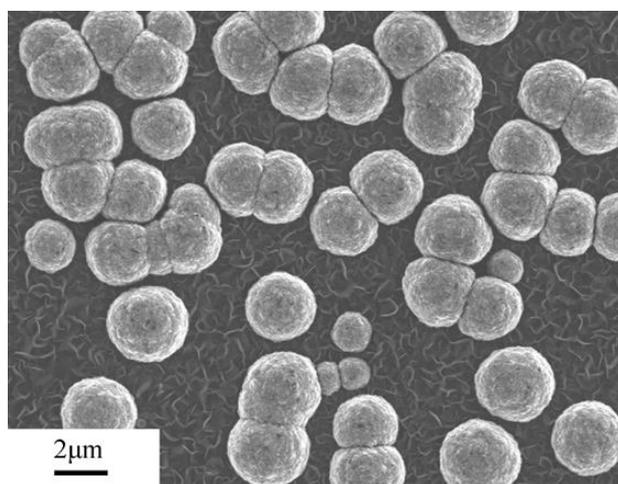


Рис. 4.6. Одновременное формирование nanoалмазного и nanoграфитного материала после 20 минут осаждения.

Во время одновременного роста (Рис. 4.6) наноструктурированного алмаза и вертикально ориентированных графитовых листов (стандартного nanoграфитного материала), в областях между nanoалмазными глобулярными скоплениями может быть инициировано формирование наносвитков путем изгибания графитовых листов (Рис. 4.7а) [12]. Как правило, свернутые в трубку листы на несколько порядков выше, чем средняя высота пластинчатого слоя (Рис. 4.2а). Возможно это связано с особым углом закрутки листа и последующим усилением локального электрического поля плазмы, а также,

увеличением концентрации "питательной среды" около возникшего быстрорастущего наносвитка. По прошествии некоторого времени (Рис. 4.7б и 4.7в), глобулярные скопления наноалмаза разрастаются и начинают покрывать всю поверхность подложки, образуя тем самым сплошную наноалмазную пленку. В результате, только небольшое число наносвитков остаются выступающими из пленки между некоторыми шарообразными скоплениями наноалмаза, продолжая усиливать около себя электрическое поле и активированные углеродные компоненты, что способствует их дальнейшему росту. Интересно отметить, что описанное явление имеет общий характер с теорией эволюцией, основанной на естественном отборе (в кристаллографии – геометрическом отборе [110]). В описанном случае наноалмазные скопления не дают "место для роста", возможно, перекрывая доступ к питательной среде, или каким-нибудь другим образом препятствуют дальнейшему росту графитовых листов, из-за чего только наиболее высокие СПУН «выживают» в некоторых особо благоприятных областях подложки (Рис. 4.7г). Примечательно, что благодаря значительному несоответствию в скоростях роста СПУН и сплошной пленки высота призматических наносвитков может превышать в несколько раз толщину наноструктурированной алмазной пленки. В частности, на рисунке 4.3в можно заметить, что некоторые свитки имеют высоту около 50 мкм, в то время как толщина наноалмазной пленки достигает порядка 10 мкм. Кроме того, большие значения для диаметров полученных наносвитков косвенно свидетельствует о росте свитка не только в вертикальном направлении, но и в радиальном, т.е. увеличение линейных размеров образующего графитового листа происходило в двух направлениях.

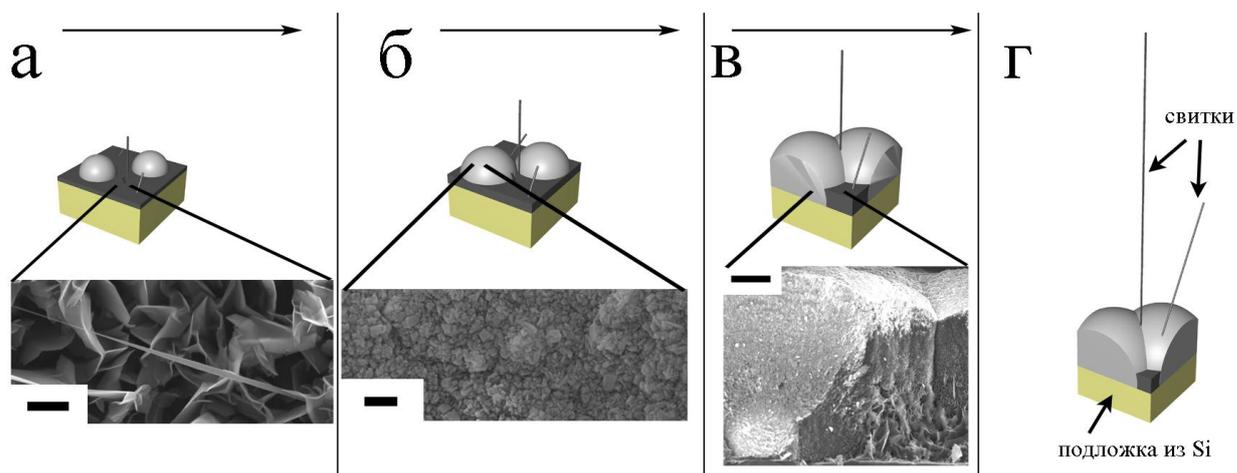


Рис. 4.7. Схема формирования композитного пленочного материала (а-г), состоящего из наноалмазной пленки с внедренными углеродными призматическими наносвитками. Вставленные РЭМ изображения показывают (а) появление свитков как результат сворачивания графитовых листов (масштабная линия 1 мкм), (б) поверхность наноалмаза (масштабная линия 200 нм), (в) изображение той области скола, где одновременно видна область графитоподобного и алмазоподобного материала (масштабная линия 3 мкм).

Возможность одновременного синтеза графитоподобного и алмазоподобного материала, в предположении локального пространственного равенства всех параметров осаждения около поверхности всей подложки (например, температуры) представляется нетривиальной. Хорошо известно, что при плазмохимическом осаждении графитоподобного материала требуется температура плазмы, которая выше, чем при осаждении алмазоподобного материала [111]. Объяснение возможной реализации такого условия состоит в наличии локальных неоднородностей температуры и других параметров на поверхности подложки, как это было описано ранее (Глава 2).

Хотя предложенная схема формирования композитного материала хорошо согласуется с экспериментом, некоторые РЭМ изображения указывают на некоторое отклонение от общей схемы (Рис. 4.7). На РЭМ изображениях скола (Рис. 4.8) некоторых образцов пленок было обнаружено, что формирование

наноалмазной глобулы происходило при отсутствии в непосредственной близости роста графитоподобного материала (область вдоль линии на рисунке 4.8). Это означает, что в процессе роста наноалмаза между центрами роста отсутствовал графитоподобный материал. Однако на поверхности пленки были обнаружены структуры аналогичные СПУН. Это означает, что в ходе синтеза, была реализована другая схема их роста. Примечательно, что графитоподобный материал был обнаружен на поверхности соприкасающихся наноалмазных глобул, возможно синтезированный незадолго до их контакта (Рис. 4.8). Это указывает на возможность получения графитоподобного материала с помощью ПХО при сравнительно низкой температуре (меньше 1000°C), которая является необычной для ГФХО, активированной разрядом постоянного тока.

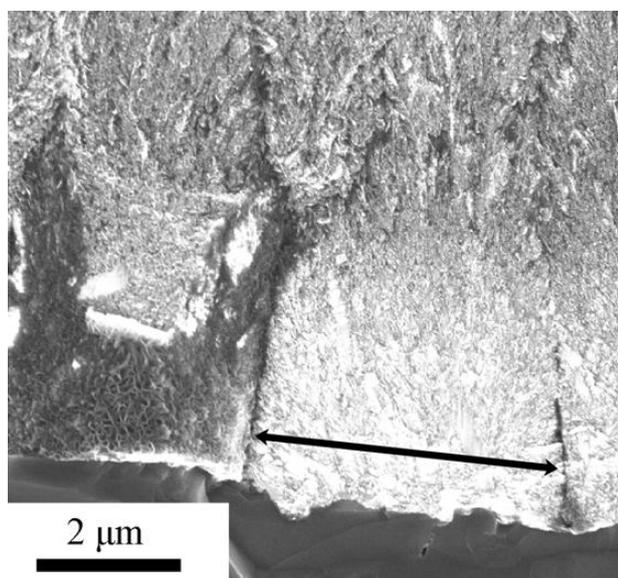


Рис. 4.8. РЭМ изображение скола композитного материала, на котором отмечено отсутствие графитоподобного материала у основания внутри наноалмазного образования. Концы линии указывают на область между наноалмазными глобулами, где наблюдается графитоподобный материал.

Таким образом, в работе получены экспериментальные доказательства возможности реализации призматической структуры для нанотрубок типа «свиток», предложенной в работе [12]. Показана возможность получения методом плазмохимического осаждения композитного материала, в состав

которого входит наноалмазная пленка с внедренными уникальными тубулярными структурами. Предложена и экспериментально проверена схема одновременного формирования углеродных наносвитков и наноалмазной пленки при плазмохимическом осаждении из метан-водородной газовой смеси.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования процесса формирования углеродных тубулярных материалов из газовой фазы. Предложены физические модели, позволяющие объяснить наблюдаемые структурные особенности и механизмы формирования тубулярных наноуглеродных материалов.

Основные результаты:

1. Разработан новый метод плазмохимического осаждения углеродных пленок без непосредственного контакта подложки с плазмой, с помощью которого были получены наноструктурированные углеродные материалы различного типа. Установлена взаимосвязь между параметрами процесса осаждения и характеристиками получаемого углеродного материала.
2. Проведены систематические исследования плазмы с помощью метода оптической эмиссионной спектроскопии. Установлена взаимосвязь параметров газового разряда с пространственным распределением электронной температуры, наличием и пространственным распределением концентрации димеров углерода.
3. Обнаружена возможность формирования упорядоченных массивов многостенных углеродных нанотрубок без использования катализаторов. Показано, что в случае отсутствия катализатора рост УНТ происходит на поверхности пор кремния нанометрового размера. Предложена модель, описывающая такое безкаталитическое формирование многостенных углеродных нанотрубок на кремниевой подложке.
4. Показана возможность роста скрученных призматических углеродных наносвитков в составе наноалмазных пленок. Проведен структурно-морфологический анализ такого нанокompозитного материала. Предложена возможная схема его формирования.
5. Впервые с помощью растрового электронного микроскопа получены экспериментальные доказательства возможности реализации призматической структуры для нанотрубок типа «свиток»

В заключение хочу выразить огромную благодарность моему научному руководителю профессору А.Н. Образцову за общее руководство, организацию научной деятельности, за постоянное внимание и помощь в работе, многочисленные и полезные обсуждения.

Я благодарен А.П. Волкову, А.А. Золотухину, А.В. Тюрниной, Д.А. Ляшенко за помощь в проведении экспериментальных исследований. Я также признателен С.А. Ляшенко, А.В. Гаршеву, А.Л. Чувилину, С.С. Абрамчуку, Х. Джиангу, И. Ямада за проведение исследований наноуглеродных образцов с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопий; Ю.А. Обушеву, Т. Итконену, У. Пиевилайнелу за изготовление деталей для ПХО и КРС установок; коллегам по Лаборатории углеродных материалов: В.И. Клещу, П. Швецу, М. Долганову, Е. Васильевой, Е. Хестановой, Е. Тарасову; всем сотрудникам физического факультета МГУ им. Ломоносова, в особенности сотрудникам кафедры полимеров и кристаллов, а также коллегам из других институтов, в особенности Е.Д. Образцовой, Ю.П. Свирко, П.А. Образцову, Е.А. Образцовой, М.И. Петрову, Т. Капласу, Н. Арутюнян, А. Чернову; моим друзьям, родителям и супруге.

Список публикаций по результатам, представленным в работе

1. С.А. Ляшенко, А.П. Волков, Р.Р. Исмагилов, А.Н. Образцов. Автоэлектронная эмиссия из наноалмаза. Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 6, 1-8
2. A.N. Obraztsov, P.G. Kopylov, B.A. Loginov, M.A. Dolganov, R.R. Ismagilov, N.V. Savenko. Single crystal diamond tips for scanning probe microscopy, Review of scientific instruments, 2010, 81, 013703_1-4
3. Р.Р. Исмагилов, А.П. Волков, П.В. Швец, А.Н. Образцов. Физикохимические процессы в газоразрядной плазме при осаждении наноуглеродных пленок. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, том 45, №6, 570-3
4. R.R. Ismagilov, P.V. Shvets, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. Optical characterization of plasma enhanced chemical vapor deposition of nanocarbon film materials. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2009, vol.4, 243-246
5. П.Г. Копылов, Б.А. Логинов, Р.Р. Исмагилов, А.Н. Образцов, Алмазные монокристаллические зонды для атомно-силовой микроскопии, Приборы и техника эксперимента, 2010, №4, с. 156-162
6. A.V. Tyurnina , R.R. Ismagilov, A.V. Chuvilin , A.N. Obraztsov, Topology peculiarities of graphite films of nanometer thickness, Physica status solidi B, 2010, 247, N. 11–12, p.3010–3013
7. A. Zolotukhin, P.G. Kopylov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov, Thermal oxidation of CVD diamond, Diamond and related materials, 2010, 19, p.1007-1011
8. Р.Р. Исмагилов, П.В. Швец, А.Ю. Харин, А.Н. Образцов. Безкаталитический синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим методом, Кристаллография, 2011, том 56, № 2, с. 336-341.

Тезисы докладов и сообщений, опубликованных в материалах конференций и семинаров

1. P.P. Ismagilov, А.П. Волков, П.В. Швец, А.Н. Образцов, Физикохимические процессы в газоразрядной плазме при осаждении наноуглеродных пленок. Конференция молодых ученых "Физикохимия нано- и супра- молекулярных систем", Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН, Москва, 11-12 ноября 2008, с. 15.
2. R.R. Ismagilov, A.P. Volkov, P.V. Shvets, A.N. Obraztsov, DC discharge characterization for plasma-enhanced CVD of nanocarbon film materials. 5th Bilateral Russian-French Workshop on Nanoscience and Nanotechnologies 2008, Moscow (Russia), 1-2 December 2008, p. 41.
3. R.R. Ismagilov, A.P. Volkov, P.V. Shvets. Plasma CVD characterization of nanocarbon film growth. International Workshop "Nanocarbon photonics and optoelectronics", Polvijarvi (Finland), 3-9 August 2008, p. 25.
4. Швец П.В., Исмагилов P.P., Образцов А.Н. Формирование нанотрубок при конденсации углерода из газовой фазы. "Конференция – конкурс молодых физиков России", Москва, 15 марта 2010. Приложение к журналу "Физическое образование в вузах", 2010, том 16, № 1, с. 48.
5. R.R. Ismagilov, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. Optical characterization of DC-discharge for plasma-enhanced CVD during carbon nanotube growth. International conference "Optics Days", Tampere (Finland), 6-7 May 2010, p. 16.
6. T. Kaplas, D. Lyashenko, R. Ismagilov, Yu. Svirko. Nanographite films for optoelectronics. International Conference "Optics Days", Tampere (Finland), 6-7 May 2010, p. 43.
7. P.V. Shvets, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. Catalyst free growth of carbon nanotube forest. International Conference "Junior-Euromat 2010", Lausanne (Switzerland), 26-30 July 2010, p. 11.

8. R.R. Ismagilov, A.A. Zolotukhin, P.V. Shvets, A.N. Obraztsov. In-situ PECVD diagnostic by optical emission spectroscopy characterization of gas discharge plasma. Second International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010, p. 61.
9. T. Kaplas, R. Ismagilov. Characterization of nanographite films by specular gloss measurements. Second International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010, p. 24.
10. E.A. Pavlenko, P.K. Kopylov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. Effect of CVD process parameters on shape of diamond crystallites. Second International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010, p. 36.
11. E.O. Tarasov, P.K. Kopylov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. Graphitization of diamond microcrystals. Second International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010, p. 37.
12. A. Zolotukhin, R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. CVD diamond: growth and characterization. Second International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010, p. 54.
13. P.V. Shvets, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov. Catalyst free growth of carbon nanotube forest. Second International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Koli (Finland), 1-6 August 2010, p. 85.
14. R.R. Ismagilov, A.A. Zolotukhin, A.N. Obraztsov. Catalyst-free synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. International Conference «Nanoscience Days 2010», Jyvaskyla (Finland), 27-29 October 2010, p. 27.
15. Исмагилов Р.Р., Швец П.В., Образцов А.Н. Безкаталитический синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим методом. Международная конференция «RusnanoTech 2010», Москва, 1 -3 ноября 2010.

Список литературы

- [1] Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский, Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.:ФИЗМАТЛИТ, (2005) 632.
- [2] Э.Г. Раков, Нанотрубки и фуллерены. М.:Логос, (2006) 376с.
- [3] И.Л. Кнунянц, Краткая химическая энциклопедия. М.:Советская энцикл., 5 (1967) 307-308.
- [4] Л.В. Радушкевич, В.М. Лукьянович, О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. Журнал физической химии, 26 (1952) 88-95.
- [5] S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature, 354 (1991) 56-58.
- [6] L.C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima, The smallest carbon nanotube. Nature, 408 (2000) 50.
- [7] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang, S. Fan, Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. Nano Lett, 9 (2009) 3137-3141.
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, Carbon fibers based on C60 and their symmetry. Phys Rev B Condens Matter, 45 (1992) 6234-6242.
- [9] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press, San Diego, California, USA, (1996) 966.
- [10] А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин, Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Издательство Машиностроение-1, (2007) 316.
- [11] S. Amelinckx, A. Lucas, P. Lambin, Electron diffraction and microscopy of nanotubes. Rep Prog Phys, 62 (1999) 1471-1524.
- [12] A.L. Chuvilin, V.L. Kuznetsov, A.N. Obraztsov, Chiral carbon nanoscrolls with a polygonal cross-section. Carbon, 47 (2009) 3099-3105.
- [13] А.В. Елецкий, Углеродные нанотрубки. Успехи физических наук, 167 (1997) 945-972.
- [14] Н. Ашкрофт, Н. Мермин, Физика твердого тела. М.: Мир, 1 (1979) 458.

- [15] А.В. Тюрнина, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. (2010).
- [16] П.Г. Копылов, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. (2010).
- [17] А.П. Дементьева, К.И. Маслаков, Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц. Физика твердого тела, 46 (2004) 662-664.
- [18] H. Hiura, T.W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, Role of sp^3 defect structures in graphite and carbon nanotubes. Nature, 367 (1994) 148-151.
- [19] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, A.F. Goncharov, The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. Carbon, 34 (1996) 141-153.
- [20] T.D. Burchell, Carbon materials for advanced technologies. Elsevier, Oxford, UK, (1999).
- [21] А.А. Золотухин, Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. (2007).
- [22] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, 363 (1993) 603-605.
- [23] D.S. Bethune, C.H. Klang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. Nature, 363 (1993) 605-607.
- [24] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, Nanotechnology: basic science and emerging technologies. Chapman&Hall/CRC, (2002) 290.
- [25] А.М. Кapp, М. Keidar, Y. Raitses, F. Filisko, Carbon nanotube formation using electric-arc discharge. 6th National graduate research polymer conference in Amherst, Massachusetts, June 15-17, (2005).
- [26] Cheng, H. Liu, C. Cong, H. Liu, M. Fan, et.al., Production of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method. US Patent 6517800, (2003).

- [27] B.I. Yakobson, R.E. Smalley, Fullerene nanotubes: C1,000,000 and beyond. *American Scientist*, 85 (1997) 324-333.
- [28] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl Phys Lett*, 62 (1993) 657-659.
- [29] В.С. Арутюнов, О.В. Крылов, Окислительные превращения метана. М.:Наука, (1998) 361.
- [30] A. Yasuda, N. Kawase, W. Mizutani, Carbon-Nanotube Formation Mechanism Based on in Situ TEM Observations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 13294-13298.
- [31] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey, F. Derbyshire, Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chem Phys Lett*, 315 (1999) 25-30.
- [32] T. Uchino, K.N. Bourdakos, C.H. de Groot, P. Ashburn, M.E. Kiziroglou, G.D. Dilliway, D.C. Smith, Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Appl Phys Lett*, 86 (2005) 233110.
- [33] J.H. Lin, C.S. Chen, H.L. Ma, C.W. Chang, C.Y. Hsu, H.W. Chen, Self-assembling of multi-walled carbon nanotubes on a porous carbon surface by catalyst-free chemical vapor deposition. *Carbon*, 46 (2008) 1619-1623.
- [34] V. Derycke, R. Martel, M. Radosvljevic, F.M.R. Ross, P. Avouris, Catalyst-free growth of ordered single-walled carbon nanotube networks. *Nano Lett*, 2 (2002) 1043-1046.
- [35] B.L. Liu, W.C. Ren, L.B. Gao, S.S. Li, S.F. Pei, C. Liu, C.B. Jiang, H.M. Cheng, Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Am Chem Soc*, 131 (2009) 2082-2083.
- [36] S. Huang, Q. Cai, J. Chen, Y. Qian, L. Zhang, Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates. *J Am Chem Soc*, 131 (2009) 2094-2095.

- [37] B. Bhushan, Springer handbook of nanotechnology. Springer, 1, 2nd Edition (2007) 1916.
- [38] В.С. Горелик, Б. Умаров, Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света в кристаллах. Душанбе: Дониш, (1982) 288.
- [39] М.М. Сущинский, Комбинационное рассеяние света и строение вещества. М.:Наука, (1981) 183.
- [40] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Phys Rep, 409 (2005) 47-99.
- [41] W. Li, H. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, L. Xu, K. Zhu, S. Xie, Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. Appl Phys Lett, 70 (1997) 2684-2686.
- [42] P. Lespade, R. Al-Jishi, M.S. Dresselhaus, Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. Carbon, 20 (1982) 427-431.
- [43] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials. Carbon, 32 (1994) 1523-1532.
- [44] T. Lopez-Rios, E. Sandre, S. Leclercq, E. Sauvain, Polyacetylene in Diamond Films Evidenced by Surface Enhanced Raman Scattering. Phys Rev Lett, 76 (1996) 4935-4938.
- [45] M. Hanfland, K. Syassen, A Raman study of diamond anvils under stress. J Appl Phys, 57 (1985) 2752-2756.
- [46] J.W. Ager, D.K. Veirs, G.M. Rosenblatt, Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. Phys Rev B, 43 (1991) 6491.
- [47] A. Tardieu, F. Cansell, J.P. Petitet, Pressure and temperature dependence of the first-order Raman mode of diamond. J Appl Phys, 68 (1990) 3243-3245.
- [48] I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. Journal of Non-Crystalline Solids, 227-230 (1998) 1083-1086.
- [49] Т.А. Карлсон, Фотоэлектронная и Оже-спектроскопия. Л.: Машиностроение, (1981) 431.

- [50] Г. Томас, Электронная микроскопия металлов. М.: Издательство иностранной литературы, (1963) 352.
- [51] Г. Томас, М.Д. Гориндж, Просвечивающая электронная микроскопия. М.: Наука, (1983) 320.
- [52] S.D. Berger, D.R. McKenzie, P.J. Martin, EELS analysis of vacuum arc-deposited diamond-like films. *Philosophical Magazine Letters*, 57 (1988) 285 - 290.
- [53] S.R.P. Silva, V. Stolojan, Electron energy loss spectroscopy of carbonaceous materials. *Thin Solid Films*, 488 (2005) 283-290.
- [54] J.T. Titantah, D. Lamoen, Technique for the sp²/sp³ characterization of carbon materials: Ab initio calculation of near-edge structure in electron-energy-loss spectra. *Phys Rev B*, 70 (2004) 075115.
- [55] J. Yuan, Z. Wang, X. Fu, L. Xie, Y. Sun, S. Gao, J. Jiang, X. Hu, C. Xu, Development of electron energy-loss spectroscopy for nanoscience. *Micron*, 39 (2008) 658-665.
- [56] С.М. Дунаевский, М.Н. Розова, Н.А. Кленкова, Электронная структура графитовых нанотрубок. *Физика твердого тела*, 39 (1997) 1118-1121.
- [57] R.H. Vaughan, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer, Carbon nanotubes - the route toward applications. *Science*, 297 (2002) 787-792.
- [58] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett*, 76 (2000) 2868-2870.
- [59] E. Gaufres, N. Izard, X. Le Roux, D. Marris-Morini, S. Kazaoui, E. Cassan, L. Vivien, Optical gain in carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 96 (2010) 231105.
- [60] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus, Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) - Basic properties and their battery applications. *Carbon*, 39 (2001) 1287-1297.
- [61] K.H. An, W.S. Kim, Y.S. Park, J.M. Moon, D.J. Bae, S.C. Lim, Y.S. Lee, Y.H. Lee, Electrochemical properties of high-power supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes. *Adv Funct Mater*, 11 (2001) 387-392.

- [62] C.M. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Appl Phys Lett*, 70 (1997) 1480-1482.
- [63] V.R. Coluci, S.F. Braga, R.H. Baughman, D.S. Galvao, Prediction of the hydrogen storage capacity of carbon nanoscrolls. *Phys Rev B*, 75 (2007) 125404.
- [64] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, G.E. Froudakis, Carbon nanoscrolls: A promising material for hydrogen storage. *Nano Lett*, 7 (2007) 1893-1897.
- [65] A. Naeemi, J.D. Meindl, Compact physical models for multiwall carbon-nanotube interconnects. *Ieee Electr Device L*, 27 (2006) 338-340.
- [66] W. Steinhogel, G. Schindler, G. Steinlesberger, M. Traving, M. Engelhardt, Comprehensive study of the resistivity of copper wires with lateral dimensions of 100 nm and smaller. *J Appl Phys*, 97 (2005) 023706.
- [67] G.F. Close, S. Yasuda, B.C. Paul, S. Fujita, H.S.P. Wong, Measurement of Subnanosecond Delay Through Multiwall Carbon-Nanotube Local Interconnects in a CMOS Integrated Circuit. *Ieee T Electron Dev*, 56 (2009) 43-49.
- [68] C. Iancu, L. Mocan, C. Bele, A.I. Orza, F.A. Tabaran, C. Catoi, R. Stiufiuc, A. Stir, C. Matea, D. Iancu, L. Agoston-Coldea, F. Zaharie, T. Mocan, Enhanced laser thermal ablation for the in vitro treatment of liver cancer by specific delivery of multiwalled carbon nanotubes functionalized with human serum albumin. *Int J Nanomedicine*, 6 (2011) 129-141.
- [69] K.L. Choy, Chemical vapour deposition of coatings. *Prog Mater Sci*, 48 (2003) 57-170.
- [70] J.E. Smith Jr, T.O. Sedgwick, Measurement of gas temperature gradients using Raman scattering spectroscopy. *Letters in Heat and Mass Transfer*, 2 (1975) 329-337.
- [71] C. Diaz, B. Armas, C. Combescure, S. Benet, R. Berge, S. Burnet, Study of the gaz phase temperature in a CVD reactor using a holographic-interferometry device. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 24 (1987) 27-41.
- [72] V.S. Ban, Transport Phenomena Measurements in Epitaxial Reactors. *J Electrochem Soc*, 125 (1978) 317-320.

- [73] E.P. Visser, C.A.M. Govers, L.J. Giling, Measurement of gas-switching related diffusion phenomena in horizontal MOCVD reactors using biacetyl luminescence. *J Cryst Growth*, 102 (1990) 529-541.
- [74] J.E. Williams, R.W. Peterson, The application of holographic interferometry to the visualization of flow and temperature profiles in a MOCVD reactor cell. *J Cryst Growth*, 77 (1986) 128-135.
- [75] E.J. Johnson, P.V. Hyer, P.W. Culotta, L.R. Black, I.O. Clark, M.L. Timmons, Characterization of MOCVD fluid dynamics by laser velocimetry. *J Cryst Growth*, 109 (1991) 24-30.
- [76] E.J. Johnson, P.V. Hyer, P.W. Culotta, I.O. Clark, Evaluation of infrared thermography as a diagnostic tool in CVD applications. *J Cryst Growth*, 187 (1998) 463-473.
- [77] G.T. Noles, M.L. Lieberman, Gas chromatographic analyses of the products obtained on pyrolysis of methane during chemical vapor deposition of carbon. *Journal of Chromatography A*, 114 (1975) 211-214.
- [78] S.J. Harris, A.M. Weiner, Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth. *J Appl Phys*, 67 (1990) 6520-6526.
- [79] Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai, In situ observation of behavior of organosilicon molecules in low-temperature plasma enhanced CVD. *Thin Solid Films*, 345 (1999) 90-93.
- [80] J.E. Smith Jr, T.O. Sedgwick, Inelastic light scattering studies of chemical vapor deposition systems. *Thin Solid Films*, 40 (1977) 1-11.
- [81] K. Kajiyama, K. Saito, K. Usuda, S.S. Kano, S. Maeda, CARS study of SiH₄-NH₃ reaction process in glow discharge plasma. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 38 (1985) 139-142.
- [82] J. Heinrich, S. Hemeltjen, G. Marx, Analytics of CVD Processes in the Deposition of SiC by Methyltrichlorosilane. *Microchimica Acta*, 133 (2000) 209-214.
- [83] R.F. Karlicek, A. Bloemeke, Remote optical monitoring of reactants in a vapor phase epitaxial reactor. *J Cryst Growth*, 73 (1985) 364-368.

- [84] Y. Takubo, Y. Takasugi, M. Yamamoto, Laser-induced fluorescence spectroscopy for the determination of the absolute density and spatial distribution of Si atoms in a SiH₄-He-Ar glow discharge. *J Appl Phys*, 64 (1988) 1050-1054.
- [85] A. Möller, R. Kall, V. Till, G. Wortberg, G. Adomeit, Experimental and theoretical investigations of low-pressure CVD of Cu using CuI as precursor. *J Cryst Growth*, 174 (1997) 837-844.
- [86] T. Fuyuki, B. Allain, J. Perrin, Modeling and diagnostics of silicon nitride deposition from 254-nm Hg photosensitization of SiH₄-NH₃ mixtures: Luminescence of HgNH₃ excimer and laser-induced fluorescence of NH₂. *J Appl Phys*, 68 (1990) 3322-3337.
- [87] Y. Muranaka, H. Yamashita, K. Sato, H. Miyadera, The role of hydrogen in diamond synthesis using a microwave plasma in a CO/H₂ system. *J Appl Phys*, 67 (1990) 6247.
- [88] J.A. Mucha, D.L. Flamm, D.E. Ibbotson, On the role of oxygen and hydrogen in diamond-forming discharges. *J Appl Phys*, 65 (1989) 3448.
- [89] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani, A. Paoletti, P. Paroli, I. Pinter, A. Tebano, Systematic investigation of plasma emission spectra during microwave diamond deposition from CH₄-CO₂ and C₂H₂-CO₂ gas mixtures. *Diam. Relat. Mat.*, 2 (1993) 389-392.
- [90] G.C. Chen, B. Li, H. Li, H. Lan, F.W. Dai, Q.J. Xue, X.Q. Han, L.F. Hei, J.H. Song, C.M. Li, W.Z. Tang, F.X. Lu, Growth of diamond by DC Arcjet Plasma CVD: From nano-sized poly-crystal films to millimeter-sized single crystal grain. *Diam. Relat. Mat.*, 19 (2010) 1078-1084.
- [91] A.N. Goyette, J.E. Lawler, L.W. Anderson, D.M. Gruen, T.G. McCauley, D. Zhou, A.R. Krauss, C-2 swan band emission intensity as a function of C-2 density. *Plasma Sources Sci T*, 7 (1998) 149-153.
- [92] M. Gulás, F. Le Normand, P. Veis, Gas phase kinetic and optical emission spectroscopy studies in plasma-enhanced hot filament catalytic CVD production of carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 5177-5180.

- [93] И.В. Николаев, В.Н. Очкин, М.В. Спиридонов, С.Н. Цхай, В.Г. Ломоносов, Абсорбционная спектроскопия по затуханию света с неаксиальными многопроходными кюветами. ЭЛЛФИ, 5 (2006) 1-12.
- [94] J.R. Rabeau, P. John, J.I.B. Wilson, Y. Fan, The role of C₂ in nanocrystalline diamond growth. *J Appl Phys*, 96 (2004) 6724-6732.
- [95] Б.А. Князев, Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Новосибирск, (2000) 164.
- [96] V.M. Polushkin, A.T. Rakhimov, V.A. Samordov, N.V. Suetin, M.A. Timofeyev, Oes Study of Plasma Processes in Dc Discharge during Diamond Film Deposition. *Diam. Relat. Mat.*, 3 (1994) 1385-1388.
- [97] Ю.П. Райзер, Физика газового разряда. М.:Наука, (1992).
- [98] А.Н. Тихонов, А.А. Самарский, Уравнения математической физики. Издательство Московского университета, (1999).
- [99] Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. *Science*, 282 (1998) 1105-1107.
- [100] J. Hahn, S.B. Heo, J.S. Suh, Catalyst free synthesis of high-purity carbon nanotubes by thermal plasma jet. *Carbon*, 43 (2005) 2638-2641.
- [101] W.Z. Li, H. Zhang, C.Y. Wang, Y. Zhang, L.W. Xu, K. Zhu, S.S. Xie, Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor. *Appl Phys Lett*, 70 (1997) 2684-2686.
- [102] D. Takagi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Kobayashi, Y. Homma, Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles. *Nano Lett*, 7 (2007) 2272-2275.
- [103] D.Z. Fang, C.C. Striemer, T.R. Gaborski, J.L. McGrath, P.M. Fauchet, Pore Size Control of Ultrathin Silicon Membranes by Rapid Thermal Carbonization. *Nano Lett*, 10 (2010) 3904-3908.
- [104] Hirsch, The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 9 (2010) 868-871.
- [105] M. Inagaki, *New Carbons – Control of Structure and Functions*. Elsevier, (2000).

- [106] E.A. Ekimov, V.A. Sidorov, E.D. Bauer, N.N. Mel'nik, N.J. Curro, J.D. Thompson, S.M. Stishov, Superconductivity in diamond. *Nature*, 428 (2004) 542-545.
- [107] A.N. Obraztsov, V.I. Kleshch, Cold and Laser Stimulated Electron Emission from Nanocarbons. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, 4 (2009) 207-219.
- [108] S.A. Lyashenko, A.P. Volkov, R.R. Ismagilov, A.N. Obraztsov, Field electron emission from nanodiamond. *Tech. Phys. Lett.*, 35 (2009) 249-252.
- [109] J.E. Butler, A.V. Sumant, The CVD of nanodiamond materials. *Chem Vapor Depos*, 14 (2008) 145-160.
- [110] Vanderdr.A, Evolutionary Selection a Principle Governing Growth Orientation in Vapour-Deposited Layers. *Philips Res Rep*, 22 (1967) 267-287.
- [111] A.V. Sumant, D.S. Grierson, J.E. Gerbi, J.A. Carlisle, O. Auciello, R.W. Carpick, Surface chemistry and bonding configuration of ultrananocrystalline diamond surfaces and their effects on nanotribological properties. *Phys Rev B*, 76 (2007) 235429.