

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
имени Д.В. СКОБЕЛЬЦЫНА

На правах рукописи



МИРОНОВИЧ КИРИЛЛ ВИКТОРОВИЧ

**МЕХАНИЗМЫ РОСТА, СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК**

01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная
физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Рахимов А. Т.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ | 11 |
| 1.1. Углерод, графен, углеродные наностенки | 11 |
| 1.2. Применение углеродных наностенок | 14 |
| 1.2.1 Автоэмиссионные катоды..... | 15 |
| 1.2.2. Газовые и био-сенсоры | 20 |
| 1.2.3. Электрохимические детекторы | 23 |
| 1.2.4. Подложки для гигантского комбинационного рассеяния | 24 |
| 1.2.5. Суперконденсаторы с двойным электрическим слоем | 25 |
| 1.2.7. Псевдоконденсаторы | 30 |
| 1.2.8. Катализаторы для топливных элементов..... | 31 |
| 1.2.9. Литий-ионные аккумуляторы..... | 33 |
| 1.2.10. Модельный материал для исследования электрохимических реакций..... | 35 |
| 1.3. Методы синтеза УНС | 35 |
| 1.3.1. Химическое газофазное осаждение | 35 |
| 1.3.2. Осаждение методом горячей нити (ГХОГН)..... | 37 |
| 1.3.3. Осаждение в разряде постоянного тока (ГХОРПТ) | 38 |
| 1.3.4. Осаждение в ВЧ и СВЧ разрядах | 40 |
| 1.4. Механизмы роста УНС..... | 45 |
| 1.4.1. Образование подслоя..... | 46 |
| 1.4.2. Нуклеация | 47 |
| 1.4.3. Вертикальный рост..... | 49 |
| 1.5. Экспериментальные и теоретические методы исследования радикального состава плазмы | 51 |
| 1.5.1. Масс-спектрометрия..... | 52 |
| 1.5.2. Оптическая эмиссионная спектроскопия | 55 |
| 1.5.3. Спектроскопия поглощения сплошного и лазерного излучения | 58 |
| 1.5.4. Спектроскопия затухания в оптическом резонаторе | 61 |
| 1.5.5. Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия поглощения..... | 62 |
| 1.5.6. Инфракрасная лазерная спектроскопия поглощения | 64 |
| 1.5.7. Резонансно усиленная многофотонная ионизационная спектроскопия | 65 |
| 1.5.8. Лазерно-индуцированная флуоресценция | 66 |

| | |
|---|-----|
| 1.5.9. Численное моделирование плазмы | 68 |
| ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА..... | 71 |
| ГЛАВА 3. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПЛАЗМЫ РПТ | 74 |
| 3.1. Введение | 74 |
| 3.2. Параметры и диагностика моделируемого разряда | 74 |
| 3.3. Оптические эмиссионные профили излучающих компонент | 76 |
| 3.4. Двумерная цилиндрическая модель РПТ | 78 |
| 3.5. Результаты расчетов, структура РПТ, распределение и основные конверсии компонент..... | 82 |
| 3.6. Сравнение расчетных и экспериментальных эмиссионных профилей..... | 87 |
| 3.6.1. Центральная разрядная область..... | 88 |
| 3.6.2. Области релаксации катодного пучка электронов..... | 89 |
| 3.6.3. Прианодная область..... | 91 |
| 3.6.4 Темная область | 92 |
| 3.7. Сравнение расчетного и экспериментального напряжения | 93 |
| 3.8. Сравнение расчетного и экспериментального энергоданса | 94 |
| 3.9. Выводы | 95 |
| ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РОСТА УНС И ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ В РПТ | 97 |
| ГЛАВА 5. САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ, ОСАЖДАЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ УНС..... | 115 |
| ГЛАВА 6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УНС..... | 124 |
| ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УНС | 133 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 146 |
| БЛАГОДАРНОСТИ..... | 148 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 149 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

НКГ – нанокристаллический графит
УНС – углеродные наностенки
УНТ – углеродные нанотрубки
УНВ – углеродные нановолокна
АП – алмазная пленка
РПТ – разряд постоянного тока
ВЧ – высокочастотный
СВЧ – сверхвысокочастотный
ЕВЧ – емкостной высокочастотный
ИВЧ – индукционный высокочастотный
РПВ – разряд на поверхностной волне
ГХО, CVD – газофазное химическое осаждение
ГН – горячая нить
ГХОГН – газофазное химическое осаждение методом ГН
ГХОРПТ – газофазное химическое осаждение в РПТ
ПВ – прямое возбуждение
ДВ – диссоциативное возбуждение
ДР – диссоциативная рекомбинация
ФРЭЭ – функция распределения электронов по энергиям
МК – Монте-Карло
FED – автоэмиссионный дисплей
DFT – теория функционала плотности
ТЕ – поперечная электрическая
ТМ – поперечная магнитная
SEI – твердый межфазный электролит
ВАХ – вольт-амперная характеристика
СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп
КР – комбинационное рассеяние
ГКР – гигантское комбинационное рассеяние
СК - суперконденсатор
ДЭС – двойной электрический слой

УФ - ультрафиолетовый

ВУФ – вакуумный ультрафиолетовый

ИК - инфракрасный

МС – масс-спектрометрия

ОЭС, OES – оптическая эмиссионная спектроскопия

AS – спектроскопия поглощения

LAS – спектроскопия лазерного поглощения

CRDS – спектроскопия затухания в оптическом резонаторе

ВУФСП, VUVAS – вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия поглощения

REMPI – резонансно усиленная многофотонная ионизация

IRLAS – инфракрасная лазерная спектроскопия поглощения

ЛИФ, LIF – лазерно-индуцированная флуоресценция

NEXAFS – тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время углеродные наноматериалы привлекают все большее внимание исследователей. Различные уникальные свойства подобных структур, обусловленные размерными эффектами, лежат в основе ряда приложений электроники. Благодаря особенностям электронной структуры углерод обладает целым рядом аллотропных модификаций. При этом углеродные материалы образуют множество различных наноструктур, среди которых можно выделить 0-мерные фуллерены, 1-мерные нанотрубки, 2-мерный графен, 3-мерный наноалмаз и др. Достойное место в этом ряду занимает нанокристаллический графит (НКГ), состоящий из графеноподобных плоскостей, расположенных вертикально на подложке и образующих самоподдерживающуюся структуру, получившую название углеродных наностенок (УНС). Будучи производными от графена/графита, УНС обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, большой удельной площадью поверхности, являются биосовместимым и химически стабильным материалом. Вертикальное же расположение УНС на подложке приводит к образованию открытых пор, обеспечивающих эффективный доступ к поверхности УНС, и множеству острых граней, а также способствует хорошей проводимости в направлении перпендикулярном подложке. Вместе с возможностью эффективного бескаталитического синтеза на подложках различной природы это делает УНС перспективным материалом для целого ряда приложений. Среди таких приложений можно выделить создание на основе УНС автоэмиссионных катодов, газовых и био-сенсоров, подложек для гигантского комбинационного рассеяния, катализаторов для топливных элементов, электродов суперконденсаторов и отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов и др.

Для массового применения УНС в перечисленных приложениях необходимо иметь возможность воспроизводимого синтеза таких пленок с заданными структурными свойствами, что в свою очередь требует понимания механизмов их роста. Наиболее эффективным методом синтеза УНС является плазмохимическое газофазное осаждение с различной активацией разряда (разряд постоянного тока (РПТ), ВЧ/СВЧ разряды). На сегодняшний день существует общепринятая модель нуклеации УНС за счет образования на подложке графеноподобного подслоя, отдельные слои которого, разрастаясь и сталкиваясь друг с другом изменяют направления роста с горизонтального на вертикальное относительно подложки. Существуют также две феноменологические модели последующего вертикального роста УНС за счет непосредственного встраивания

углеводородных радикалов на свободной границе УНС и за счет поверхностной диффузии радикалов к границе. Однако, процессам, происходящим на поверхности УНС во время их роста в плазме, до сегодняшнего времени практически не было уделено внимания, хотя они играют существенную роль в росте УНС и во многом определяют их структуру.

Таким образом, несмотря на определенные успехи в синтезе УНС различной морфологии до сих пор нет четкого представления о механизмах роста подобных пленок. Чтобы понять природу протекающих в плазме процессов, нужно отталкиваться не от внешних экспериментальных параметров, а от параметров самой плазмы, в частности отслеживать концентрации углеводородных радикалов и ионов, присутствующих в плазме вблизи подложки. Для этой цели могут использоваться различные экспериментальные методы диагностики состава плазмы, такие, как масс-спектрометрия и другие спектроскопические методы. Однако, ни один из них не позволяет полноценно описать состав плазмы, обладая при этом существенным набором ограничений. Добиться этого можно лишь используя комбинированный экспериментально-теоретический подход, с применением пространственно разрешенных моделей плазмы. Подобные теоретические модели плазмы были разработаны и успешно применены для осаждения алмазных пленок, однако, до сих пор не было предпринято попыток исследования подобным способом механизмов роста УНС.

Целью работы является исследование механизмов роста УНС в углеводородной плазме тлеющего разряда постоянного тока, а также изучение их структурных и функциональных (электрохимических и оптических) свойств. В ходе выполнения работы были решены следующие задачи:

- 1) Апробация численной пространственно двумерной модели плазмы разряда постоянного тока применительно к осаждению УНС.
- 2) Расчет радикального состава углеводородной плазмы в различных режимах осаждения УНС.
- 3) Исследование влияния радикального состава плазмы и температуры подложки на структуру УНС.
- 4) Исследование влияния структуры УНС на процесс осаждения на их поверхности металлических и полупроводниковых наночастиц.
- 5) Исследование влияния структуры УНС на их оптические свойства.
- 7) Создание композитного анодного материала для литий-ионных аккумуляторов на основе УНС и кремния (германия) и исследование его свойств.

Научная новизна данной работы обусловлена тем, что в ней впервые апробирована пространственно двумерная модель плазмы тлеющего разряда постоянного тока с учетом эффектов катодного слоя (применительно к осаждению углеродных пленок) путем сравнения экспериментально измеренных и теоретически рассчитанных параметров. Впервые рассчитаны концентрации углеводородных радикалов в различных режимах осаждения УНС в плазме разряда постоянного тока, и указана возможная роль отдельных радикалов в различных процессах на поверхности растущих УНС. Также впервые подробно исследовано явление вторичной нуклеации на поверхности УНС, и получены пленки с уникальной иерархичной морфологией. Исследовано явление самоорганизации металлических и полупроводниковых наночастиц, осаждаемых на поверхности УНС, в квазипериодические линейные структуры и показана возможность использования подобного композитного материала в качестве подложек для анализа методом гигантского комбинационного рассеяния. Исследована зависимость оптических свойств УНС от их структуры и показано, что УНС могут обладать крайне высокой степенью поглощения оптического излучения (до 99.88%). Продемонстрирована возможность создания материалов отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов на основе УНС и осажденного на их поверхности кремния (германия).

На защиту выносятся следующие положения:

1) Предложен метод резкого изменения параметров плазмохимического осаждения, позволяющий модифицировать поверхность растущих УНС путем травления и/или вторичной нуклеации.

2) Показано, что нуклеация вторичных наностенок происходит в результате адсорбции углеводородных радикалов на поверхности первичных УНС, образования новых внешних графеновых слоев и их столкновения друг с другом, или в результате изменения направления роста внешних графеновых слоев при столкновении с дефектами на поверхности наностенки.

3) Апробирована пространственно двумерная модель плазмы РПТ, позволяющая по набору входных параметров (ток, давление, скорости подачи газов, температуры анода и катода, площадь катодного пятна) получать пространственные распределения компонент плазмы и температуры газа.

4) Показано, что линейный рост УНС происходит в основном за счет расходования CН_3 радикалов, тогда как другие углеводородные радикалы могут быть ответственны за образование дефектов на поверхности растущих УНС и т.н. «залечивание» протравленных областей.

5) Обнаружено, что осаждаемые на поверхности УНС металлические и полупроводниковые наночастицы самоорганизуются путем поверхностной диффузии в линейные квазипериодические структуры, форма которых определяется границами внешних графеновых слоев УНС (моноатомных ступеней) и складками на их поверхности.

6) На УНС, покрытых наночастицами серебра, обнаружено усиление сигнала комбинационного рассеяния родамина и оксигенированного гемоглобина, позволяющее регистрировать данные вещества в растворах с концентрациями 10^{-8} М и 10^{-6} М, соответственно.

7) Показано, что степень поглощения видимого излучения УНС достигает 99.88%, ключевую роль при этом играют граничные состояния на поверхности УНС.

8) Разработана методика создания стабильного многослойного материала отрицательного электрода на основе УНС и кремния (германия) для тонкопленочных литий-ионных батарей с высокой электрохимической емкостью (около 2 мАч/см²).

Теоретическая значимость данной работы обусловлена тем, что ее результаты существенно расширяют теоретическое представление о механизмах роста УНС в процессе взаимодействия плазмы с поверхностью углеродных структур. Это позволяет реализовывать синтез УНС с заданными структурными и функциональными свойствами.

Практическая значимость данной работы обусловлена тем, что представленные результаты исследований открывают возможность использования УНС в качестве подложек для проведения анализа методом гигантского комбинационного рассеяния, при создании антиотражающих покрытий с высокой степенью оптического поглощения, а также композитных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Публикации и апробация работы. Результаты работы были представлены на 15 научных конференциях (в том числе на 13 международных конференциях). По теме диссертации опубликовано 13 статей в рецензируемых международных и российских журналах, из них 12 индексируются в Web of Science, 12 в Scopus и 13 в RSCI. Также опубликованы тезисы докладов в сборниках конференций.

Автором внесен вклад в разработку экспериментального стенда для плазмохимического осаждения УНС и оптической диагностики плазмы. Выполнены измерения экспериментальных параметров разряда и сопоставление их с теоретически рассчитанными значениями для проверки численной модели. Синтезированы УНС различной морфологии для исследования механизмов их роста и функциональных свойств. Установлена и исследована корреляция между структурой осаждаемых УНС,

которая была исследована методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния, и радикальным составом плазмы, определенным на основе результатов численного моделирования, а также их функциональными свойствами. Изучено влияние структуры пленок на основе УНС на их электрохимические характеристики.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Углерод, графен, углеродные наностенки

Углеродные наностенки (в англоязычной литературе carbon/graphene nanowalls, vertically oriented graphene, carbon/graphene nanosheets, carbon/graphene nanoflakes, carbon nanoflowers) представляют собой нанокристаллический графит, состоящий из графеноподобных плоскостей, расположенных вертикально на подложке и образующих самоподдерживающуюся структуру (Рис. 1). Ширина и высота отдельных графеноподобных плоскостей (т.е. отдельных УНС) составляет обычно 0.1-10 мкм, тогда как толщина ограничивается несколькими нанометрами. Каждая такая плоскость обычно включает в себе порядка 1-20 графеновых слоев, с расстоянием между ними от ~0.34 до ~0.37 нм [1]. Структуры типа УНС были открыты в 1997 году случайным образом при синтезе углеродных нанотрубок (УНТ) [2] (см. п. 3). В России УНС впервые были получены в 2000 году в плазме разряда постоянного тока в лаборатории ОМЭ НИИЯФ МГУ [3].

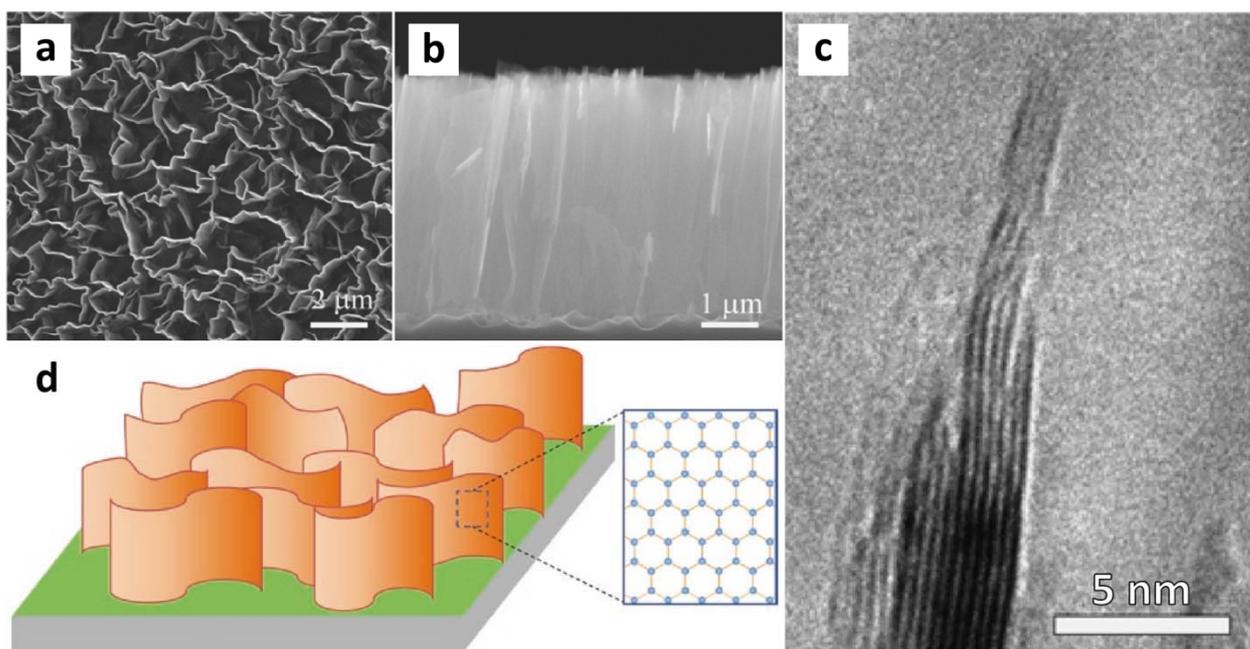


Рис. 1 Микрофотографии УНС полученные на СЭМ (а – вид сверху, б – вид сбоку) и ПЭМ (с) [4]; d) Схематическое изображение УНС [1].

Использование термина «графеноподобный» при описании УНС требует уточнения. Долгое время графен рассматривался чисто теоретически лишь в качестве составного элемента трехмерного графита или же, как структурообразующий элемент одномерных (углеродных нанотрубок) и нульмерных (фуллеренов) углеродных

наноматериалов (рис. 2 б). Его свойства были исследованы теоретически задолго до его открытия в 2004 году, когда Гейм и Новоселов смогли получить свободный однослойный графен простым методом эксфолиации (отслаивания), предложив эффективный способ его обнаружения на кремниевой подложке при помощи оптического микроскопа [5].

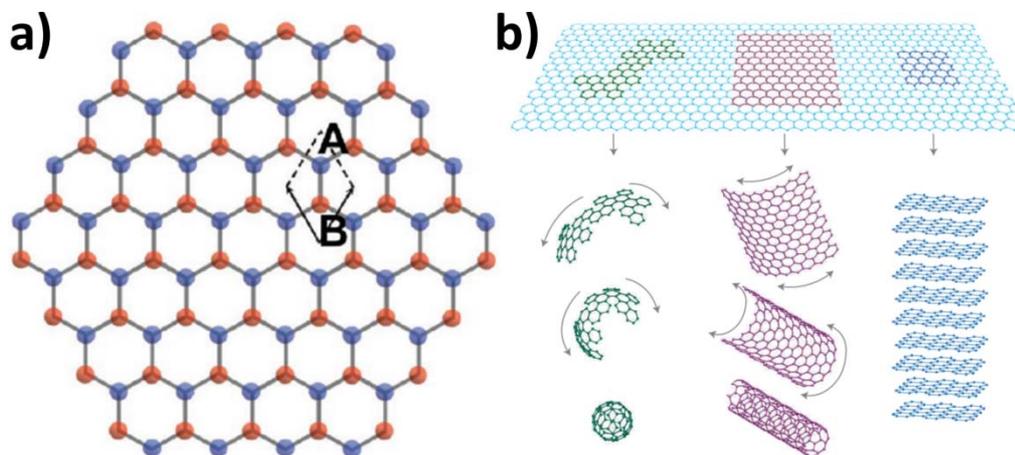


Рис. 2 а) Гексагональная кристаллическая решетка графена с элементарной ячейкой из двух атомов (А и В) [1]; б) Двумерный графен в структуре нульмерного фуллерена, одномерной нанотрубки и трехмерного графита [5].

Графен обладает уникальной электронной структурой, характеризуемой отсутствием запрещенной зоны, и вырождением зон проводимости и валентности в точке их соприкосновения. В связи с этим графен относят к полупроводникам с нулевой запрещенной зоной или к полуметаллам с нулевым пересечением валентной зоны и зоны проводимости. Кроме того, линейная дисперсия энергии в точке Дирака приводит к баллистическому транспорту электронов, при этом их подвижность достигает высоких значений $\sim 2.53 \cdot 10^5$ см²/В·с при комнатной температуре, а сопротивление графена составляет 10^{-6} Ом·см, что сравнимо с сопротивлением серебра (10^{-6} Ом·см) [1].

Было показано, что электронная структура идеального однослойного графена быстро изменяется при увеличении количества слоев и при 10 слоях уже не различима с электронной структурой трехмерного графита [6]. Лишь двухслойный графен в хорошем приближении сохраняет простой электронный спектр и является полуметаллом с практически нулевым пересечением валентной зоны и зоны проводимости с одним типом электронов и дырок. Для трех и более слоев спектр заметно усложняется, появляется несколько типов носителей заряда, а валентная зона и зона проводимости начинают накладываться друг на друга. Таким образом, при рассмотрении двумерных углеродных наноструктур пользуются понятиями однослойного, двухслойного и многослойного (от 3

до 10 слоев) графена, в той или иной степени обладающих уникальными электронными свойствами, описанными выше. Более же многослойные графеноподобные структуры должны рассматриваться как тонкие пленки графита [5].

Исходя из представленной выше терминологии отдельные УНС можно рассматривать как многослойный графен или как тонкие пленки графита, в зависимости от их толщины в каждом конкретном случае. Однако, в отличие от графита с АВ упаковкой отдельных графеновых слоев, как будет показано в Гл.1 п.4 и Гл.3, в УНС в силу специфики их роста графеновые слои ориентированны по отношению друг к другу под произвольными углами относительно оси, нормальной к плоскостям. Подобный тип упаковки носит название турбостратированного. Взаимодействие между отдельными разориентированными слоями при этом слабее, чем в случае упорядоченной АВ упаковки, что объясняет несколько большие расстояния между ними (0.34-0.37 нм для УНС [1] по сравнению с 0.335 для графита с АВ упаковкой). Кроме того, известно, что при уменьшении линейных размеров двумерных графеноподобных структур между их валентной зоной и зоной проводимости появляется узкий зазор, в результате чего двумерные структуры конечных наноразмеров обладают полупроводниковыми свойствами [7]. Подобный механизм должен действовать и для наноразмерных УНС. Также известно, что графеноподобные плоскости в УНС не монокристаллически, а могут состоять из отдельных доменов размером в несколько десятков нм [8], границы которых также должны давать вклад в указанный эффект.

Будучи производными от графена/графита, УНС обладают высокой электрической проводимостью (0.006-0.003 Ом·см [9, 10]) и теплопроводностью (300 Вт·м⁻¹·К⁻¹ [11]). При этом, несмотря на то, что эти свойства анизотропны для отдельных УНС (электронный транспорт и перенос тепла затруднены в направлении перпендикулярном графеновой плоскости), их хаотичное вертикальное расположение, приводит к высокой электро/теплопроводности всей пленки в направлениях, как параллельном, так и перпендикулярном подложке. Кроме того, рост УНС возможен непосредственно на проводящих подложках (см. п. 3), что обеспечивает хороший электрический контакт.

Еще одним уникальным свойством УНС, унаследованным от графена, является высокая удельная площадь поверхности. В однослойном графене каждый углеродный атом является поверхностным, в результате чего он имеет крайне большую удельную площадь поверхности. Ее теоретически рассчитанное значение составляет 2630 м²/г [1]. Отдельные УНС состоят из нескольких графеновых слоев, поэтому их удельная площадь несколько меньше. Так, для пленок нанокристаллического графита, сформированных

УНС, эта величина может достигать $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [12]. Однако, вертикальная ориентация и отдельное расположение УНС на подложке позволяют использовать эту площадь намного эффективнее, обеспечивая к ней доступ различных адсорбатов и электролита. В сочетании с небольшой толщиной УНС в несколько графеновых слоев, из-за чего их электронная проводимость крайне чувствительна к адсорбции молекул на их поверхности, это делает УНС перспективным материалом с точки зрения детектирования различных частиц.

Еще одной отличительной особенностью УНС является наличие множества открытых острых границ. Эти границы могут являться активными сайтами для различных химических и электрохимических реакций. Кроме того, граничные электронные состояния, по-видимому, играют ключевую роль в эффективном поглощении света пленками УНС, коэффициент поглощения при этом может достигать 99.88% (см. Гл. 6).

Наличие множества острых граней и пор нано- и микрометрового масштаба приводит также к тому, что пленки УНС обладают гидрофобными свойствами [13, 14]. Также на смачиваемость УНС существенно влияют различные поверхностные группы. Так, наличие фторосодержащих функциональных групп на поверхности УНС способствует гидрофобности пленки, тогда как кислородосодержащие группы могут существенно увеличить ее смачиваемость [14, 15]. При этом модификация поверхности УНС, например, путем плазменной обработки в различных газах, позволяет изменять степень смачиваемости пленки в широких пределах от супергидрофобности (контактный угол между каплей воды и поверхностью пленки превышает 150°) до супергидрофильности (контактный угол не превышает 10°) [14, 15].

Сочетание перечисленных свойств делает УНС уникальным материалом, способным найти применение в самых различных приложениях.

1.2. Применение углеродных наностенок

Уникальный набор свойств, которыми обладают УНС, а именно высокая проводимость, большая удельная площадь поверхности при открытой структуре, химическая стабильность, делает их перспективным материалом для различных тонкопленочных приложений. Рассмотрим подробнее основные из них.

1.2.1 Автоэмиссионные катоды

Явление автоэмиссии заключается в испускании электронов с поверхности твердого тела в вакуум при воздействии электрического поля. В отличие от термоэмиссии, при которой электрону для преодоления потенциальной ямы и выхода из материала необходимо сообщить дополнительную (по сравнению с уровнем Ферми) энергию, называемую работой выхода, при автоэмиссии происходит туннелирование электронов с энергиями близкими к уровню Ферми через потенциальный барьер между материалом и вакуумом, образующийся при действии внешнего электрического поля. Ввиду отсутствия необходимости нагрева катода, для сообщения дополнительной энергии электронам, автоэмиссионные катоды часто называют холодными (хотя они и могут нагреваться до высоких температур в процессе работы). Автоэмиссионные катоды обладают рядом преимуществ перед термоэмиссионными, в числе которых, отсутствие накала, устойчивость к колебаниям температуры, безинерционность, экспоненциально высокая крутизна вольт-амперных характеристик, меньший разброс энергий эмитируемых электронов (0.2-0.3 эВ против 1 эВ у термоэлектронов [16]) и, как следствие, возможность точечной фокусировки электронного пучка.

Величина автоэмиссионного тока определяется уравнением Фаулера-Нордгейма:

$$I = j \cdot S_{\text{эфф}} = S_{\text{эфф}} \cdot \frac{e^3}{8\pi h} \cdot \frac{(\beta E)^2}{\varphi \cdot t(y)^2} \exp \left[-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \cdot \frac{\varphi^2}{\beta E} v(y) \right], \quad (1)$$

где I – эмиссионный ток, j – плотность эмиссионного тока, $S_{\text{эфф}}$ – суммарная эффективная площадь центров эмиссии, h – постоянная Планка, e и m – заряд и масса электрона, E – внешнее электрическое поле, β – коэффициент усиления электрического поля (т.н. формфактор), φ – работа выхода, $t(y)$ и $v(y)$ – эллиптические функции аргумента $y = \frac{e\sqrt{e\beta E}}{\varphi}$. Коэффициент усиления поля β определяется формой катода и увеличивается с увеличением его аспектного отношения. Поэтому в качестве автоэмиссионных катодов используют различные структуры с заостренной формой, например, т.н. катоды Спиндта, представляющие собой конические структуры из тугоплавких металлов, получаемые травлением. Также перспективным является использование различных углеродных наноструктурных материалов.

С явлением автоэмиссии связывают потенциальное развитие целой области т.н. вакуумной микроэлектроники. Наиболее интересной на сегодняшний день задачей является использование холодных катодов в рентгеновских трубках, что позволит создать

миниатюрный точечный источник рентгеновского излучения с хорошим пространственно-временным разрешением. Однако в настоящее время главная проблема при создании стабильных автоэмиссионных катодов заключается в чрезвычайной чувствительности автоэмиссии к геометрии и состоянию поверхности катода. Ионная бомбардировка и взаимодействие с остаточными газами зачастую приводит к разрушению катода и потере им автоэмиссионных свойств. Поэтому поиск эффективных автоэмиссионных материалов остается актуальной задачей.

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) рассматриваются в качестве одного из перспективных материалов для создания автоэмиссионных катодов, ввиду возможности получения структур с высоким аспектным отношением с хорошей проводимостью, химически стабильных и обладающих относительно невысокой работой выхода (~ 5 эВ [17]). Так, была продемонстрирована возможность использования автоэмиссионных катодов на основе УНТ (а также УНВ и УНС) при создании точечных источников рентгеновского излучения с хорошим временным разрешением для применения в компьютерной микротомографии [18-20], были продемонстрированы прототипы источников света высокой яркости [21, 22] и автоэмиссионных дисплеев (в иностранной литературе field emission display - FED) [23, 24], микроволновых диодов [25], газоразрядных трубок [26], газовых ионизационных сенсоров [27]. Основной проблемой остаются низкие плотности тока и плохая стабильность/малые времена жизни катодов. Так, микроволновый диод на основе УНТ мог работать 40 часов при средней плотности тока 0.4 А/см² (и пиковой плотности тока ~ 3.7 А/см²) и частоте 1.5 ГГц [25]. В работе [28] была достигнута величина плотности тока 8 А/см² в импульсном режиме, однако, авторы не дают информации о времени жизни.

Углеродные наностенки часто рассматриваются как альтернативный материал для автоэмиссионных катодов в сравнении с УНТ. Одним из потенциальных преимуществ УНС перед УНТ является возможность их безкаталитического синтеза на различных поверхностях. Работа выхода для УНС была измерена напрямую в работе [29] и составила 4.2 эВ, понижаясь до 4 эВ после вакуумного отжига образцов при 500 °С. В работе [30] проводился теоретический DFT расчет эмиссии графеновых плоскостей, и было показано, что в случае, когда они покрыты атомами водорода, за эмиссию ответственны пограничные σ состояния с электронными плотностями параллельными плоскости графена, тогда как вклад π состояний минимален. Кроме того, большой вклад в эмиссию дают оборванные связи на границе графена (т.н. dangling bond), в том числе появляющиеся в результате образования вакансий, что может объяснять уменьшение

работы выхода после отжига наностенок. Однако, ни в одной из работ, в которых исследовалась автоэмиссия с поверхности УНС не удавалось добиться стабильной работы катода при плотностях эмиссионного тока, превышающих 10 mA/cm^2 [8, 31-34], что уступает показателям, полученным для автокатодов на основе УНТ. Различные авторы пытались добиться улучшения эмиссионных характеристик УНС варьированием прекурсора при их синтезе для получения более однородных по высоте и более вертикально направленных графеновых плоскостей [35]; легированием УНС путем их обработки азотной плазмой, что увеличивало проводимость и уменьшало дефектность структур [36]; осаждением наночастиц платины, что увеличивало эффективную площадь эмиссии, при неизменном коэффициенте усиления электрического поля [37]; осаждением на поверхности УНС слоя оксида хрома CrO_x толщиной 1.5 нм [38]. Однако, и во всех перечисленных случаях значения плотности эмиссионного тока не превышали 10 mA/cm^2 .

По всей видимости, различие в эмиссионных характеристиках УНС и УНТ связано в различии их морфологии, а именно большим аспектным отношением a , значит, и большим коэффициентом усиления поля для УНТ. Так, коэффициент усиления для единичной нанотрубки может быть оценен по формуле $\beta = \frac{l}{a}$, где l и d – длина и диаметр нанотрубки, соответственно. Для отдельно стоящей наностенки $\beta = \sqrt{\frac{\pi h}{2 t}}$, где h и t – высота и толщина наностенки, соответственно [39]. Оценка коэффициентов усиления для типичных размеров УНС и УНТ, показывает, что коэффициент усиления поля нанотрубками ($\sim 10^2$ - 10^3) более чем на порядок превосходит соответствующий коэффициент для наностенок ($\sim 10^1$).

Существенно более высокие плотности тока были получены для эмиссионных катодов на основе т.н. нанокристаллического графита [29, 39, 40]. Данный материал представляет собой наноструктурные углеродные пленки, состоящие из углеродных наностенок, на верхних краях которых расположены нанонити заостренной конической формы (рис. 3 а-с). В работах [29, 39, 40] Средняя длина нанонитей составляла 3-4 мкм, тогда как значения диаметров у основания и на конце были около 40 и 5 нм, соответственно (рис. 3 с). Стоит отметить, что осаждение углеродных пленок подобной уникальной морфологии наблюдалось лишь в плазме разряда постоянного тока, т.к. в этом методе, в случае расположения подложки на аноде, полностью исключается ионная бомбардировка, значительная в других методах плазмохимического газофазного осаждения (см. Гл. 1 п. 3) [41]. Для пленок НКГ была получена рекордная плотность эмиссионного тока 10 A/cm^2 в импульсном режиме (с продолжительностью импульса 250

мкс и частотой 100 Гц). Время стабильной работы катода в данном режиме составляло 270 минут [39]. При значительно меньшей плотности тока 8 мА/см^2 стабильная эмиссия наблюдалась в течение 5000 часов [29].

На рис. 3 d представлены полученные в работе [39] автоэмиссионные вольт-амперные характеристики (ВАХ) пленок НКГ сразу после синтеза и через 10 минут работы при эмиссионном токе 10 А/см^2 . При построении ВАХ в координатах Фаулера-Нордгейма (рис. 3 e) наклон получаемой кривой определяется коэффициентом усиления β , а ее пересечение с вертикальной осью – общей площадью эмитирующей поверхности (не обязательно равной площади катода). Исходя из этого можно сказать, что в первые минуты работы на предельном токе средний коэффициент усиления поля уменьшился, но увеличилась площадь эмитирующей поверхности. Это можно объяснить деградацией незначительного количества эмитирующих центров с наибольшим аспектным отношением, дающих основной вклад в эмиссионный ток на первом этапе, после чего происходит выравнивание коэффициента усиления по площади катода, и эмиссия становится более однородной. Значение получающегося при этом коэффициента $\beta=300$ значительно превышает его оценки для УНС и близко к типичным значениям β для УНТ. Таким образом, авторы сделали вывод, что основной вклад в автоэмиссию пленок НКГ дают углеродные нанонити, тогда как наностенки образуют своеобразный структурный подслои. Возможным преимуществом данных структур перед УНТ является коническая форма нанонитей, благодаря которой, как предполагается, улучшаются их механические характеристики по сравнению с нанотрубками постоянными в диаметре. Стоит также отметить, что в отличие от УНТ, рост подобных нанонитей наблюдался лишь в сочетании с УНС, при бескаталитическом росте последних (см. Гл.1 п. 4).

В работе [40] было исследовано влияние температуры синтеза на эмиссионные характеристики пленок НКГ. При повышении температуры подложки увеличивалось количество нанонитей, расположенных на поверхности УНС и росла их длина. Это, во-первых, приводило к увеличению количества эмитирующих центров, и, как следствие, увеличению общей площади эмитирующей поверхности (рис. 4 а). Во-вторых, увеличение длины нанонитей поначалу приводило к возрастанию коэффициента усиления поля, однако при дальнейшем повышении температуры этот коэффициент падал вследствие увеличения количества нанонитей и возникающего эффекта экранирования (рис. 4 б).

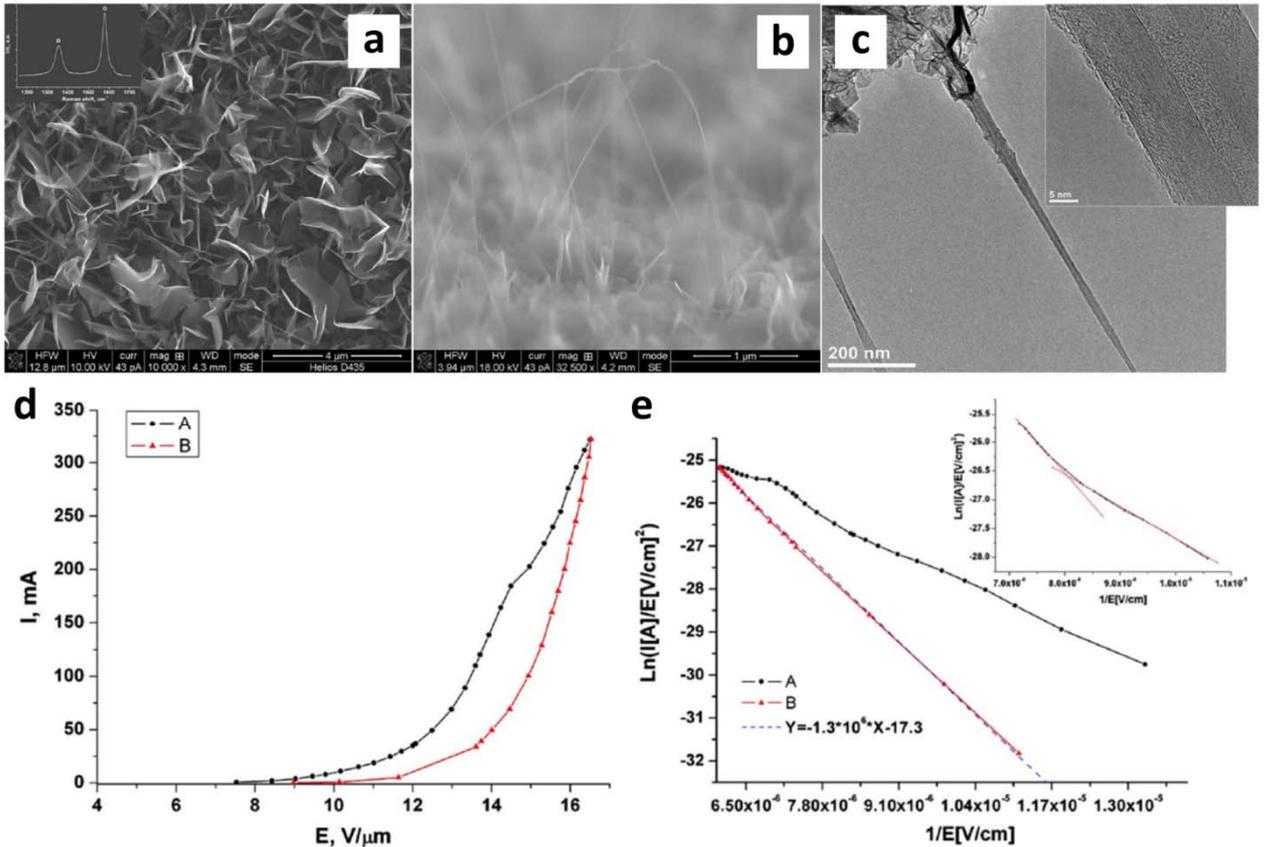


Рис. 3 Микрофотографии пленок НКГ, полученные на СЭМ (а – вид сверху, б – вид сбоку) и микрофотография конической нанотрубки, полученное на ПЭМ (с); d) ВАХ катодов на основе пленки НКГ (А – сразу после осаждения, В – после протекания эмиссионного тока 10 A/cm^2 в течение 10 минут); e) ВАХ соответствующих катодов в координатах Фаулера-Нордгейма [39].

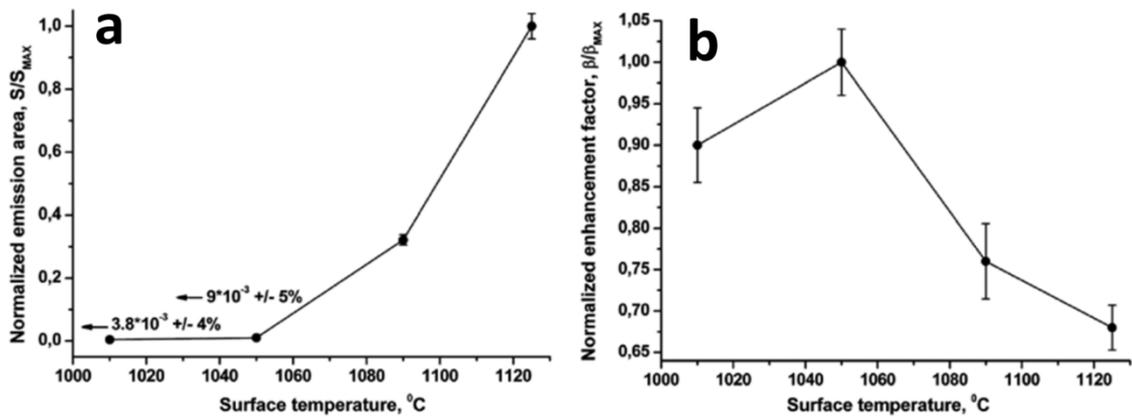


Рис. 4 Зависимость коэффициента усиления поля (а) и площади эмитирующей поверхности (б) пленок НКГ от температуры подложки во время и синтеза [40].

Таким образом, главной проблемой автоэмиссионных катодов в настоящее время является их быстрая деградация при высоких плотностях эмиссионного тока, а некоторые

успехи, достигнутые для отдельных образцов плохо воспроизводимы. Поэтому, имея в виду потенциал наноструктурных углеродных пленок в этой области, необходимо дальнейшее исследование механизмов их роста и протекания автоэмиссии.

1.2.2. Газовые и био-сенсоры

Благодаря большой удельной площади поверхности УНС могут использоваться в качестве высокочувствительных газовых детекторов. Принцип действия подобных детекторов основан на изменении проводимости УНС в результате адсорбции исследуемых молекул. При нормальных условиях УНС ведут себя как полупроводник р-типа. Дырочная проводимость УНС увеличивается или уменьшается в зависимости от того, являются ли молекулы адсорбированного газа акцепторами или донорами. Измерение проводимости обычно проводится в простой двухэлектродной схеме, при этом возможность бескаталитического осаждения УНС на различных поверхностях (см. Гл. 1 пп. 3,4) позволяет наносить УНС непосредственно на электроды и пространство между ними (рис. 5), что значительно упрощает создание подобных газовых сенсоров.

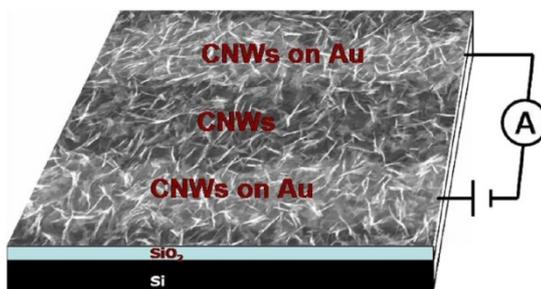


Рис. 5 Схематическое изображение электрического газового детектора. Осажденные УНС соединяют два золотых контакта, подключенных к внешней электрической цепи [42].

Так, в работах [42, 43] исследовалось изменение проводимости УНС при адсорбции молекул диоксида азота NO_2 и аммиака NH_3 при комнатной температуре. Молекулы NO_2 выступали на поверхности УНС в роли акцепторов, захватывая электроны и увеличивая таким образом концентрацию дырок, что приводило к увеличению тока при постоянном напряжении между электродами. Напротив, молекулы NH_3 выступали в роли доноров, отдавая электроны, что приводило к их рекомбинации с дырками и уменьшению величины тока (рис. 6 а). После завершения воздействия исследуемым газом, и помещения сенсора в проток сухого воздуха, проводимость УНС восстанавливалась в

течение ~20 сек. Описанный сенсор позволял регистрировать концентрации молекул NO_2 и NH_3 в сухом воздухе 100 ppm и 1%, соответственно.

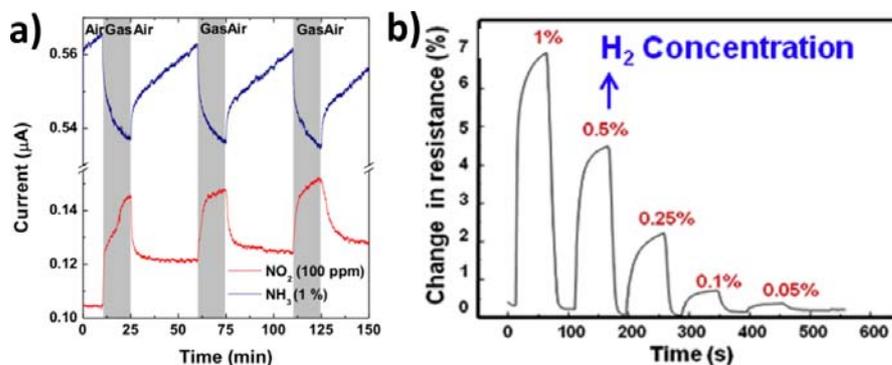


Рис. 6 а) Отклик газового сенсора на основе УНС на взаимодействие с газами NO_2 и NH_3 [42]; б) Отклик газового сенсора на основе УНС, покрытых наночастицами Pd на взаимодействие с водородом при различных концентрациях [44].

Несмотря на достаточно высокую чувствительность по отношению к молекулам NO_2 и NH_3 многие другие газы слабо взаимодействуют с поверхностью УНС, ввиду того, что С-С связи между sp^2 гибридизированными атомами углерода в графеновых плоскостях химически стабильны. Повысить чувствительность УНС можно покрывая их поверхность различными функциональными материалами. Так, в работе [44] для увеличения взаимодействия с водородом H_2 УНС покрывались частицами палладия Pd размером 10-20 нм. Осаждение частиц палладия уменьшало сопротивление УНС на 20%. При взаимодействии с водородом при комнатной температуре, молекулы H_2 диссоциировали на частицах Pd, образуя гидрид палладия, в результате чего сопротивление УНС заметно возрастало (рис. 6 б). При этом возможно было зарегистрировать концентрации водорода вплоть до 0.05%, а полное восстановление начального сопротивления происходило спустя 20 с после помещения сенсора в чистый воздух.

Теоретические расчеты показывают, что взаимодействие молекул газа с графеном во многом определяется структурой его поверхности [45]. Так, взаимодействие молекул различных газов (CO , NO , NO_2 , NH_3) с поверхностью графена значительно увеличивалось при наличии дефектов и легировании. Таким образом, для возможного улучшения характеристик газовых сенсоров на основе УНС необходимо уметь синтезировать данные пленки с заданными структурными свойствами и понимать механизмы их роста.

Описанный принцип регистрации изменения проводимости пленки при адсорбции исследуемого вещества использовался и при создании на основе УНС детекторов

различных биологических объектов. В работе [46] описан биосенсор протеина иммуноглобулина g (IgG). Детектор был выполнен в конфигурации полевого транзистора (рис. 7 а). УНС осаждались непосредственно на изолирующую подложку оксида кремния SiO₂ с нанесенными на нее электродами. Поверхность УНС покрывалась соединениями наночастиц золота и антител исследуемого протеина (Au NP – Anti-IgG) (рис. 7 б), а также специальным буферным слоем, предотвращающим взаимодействие исследуемого протеина с остальной поверхностью УНС, не покрытой соединениями Au NP – Anti-IgG. Присоединение IgG к антипротеинам сопровождалось уменьшением проводимости УНС, что отражено в уменьшении тока стока транзистора во всем диапазоне напряжений затвора (рис. 7 с). Сенсор обладал хорошей чувствительностью для концентраций IgG вплоть до 2 нг/мл (или 13 пМ). Кроме того, селективность сенсора определялась взаимодействием исследуемых протеинов с соответствующими антипротеинами, распределенными по поверхности УНС, тогда как его чувствительность к другим веществам (иммуноглобулину m и пероксидазе хрена) была намного меньше в том числе благодаря покрытию поверхности УНС специальным буферным слоем.

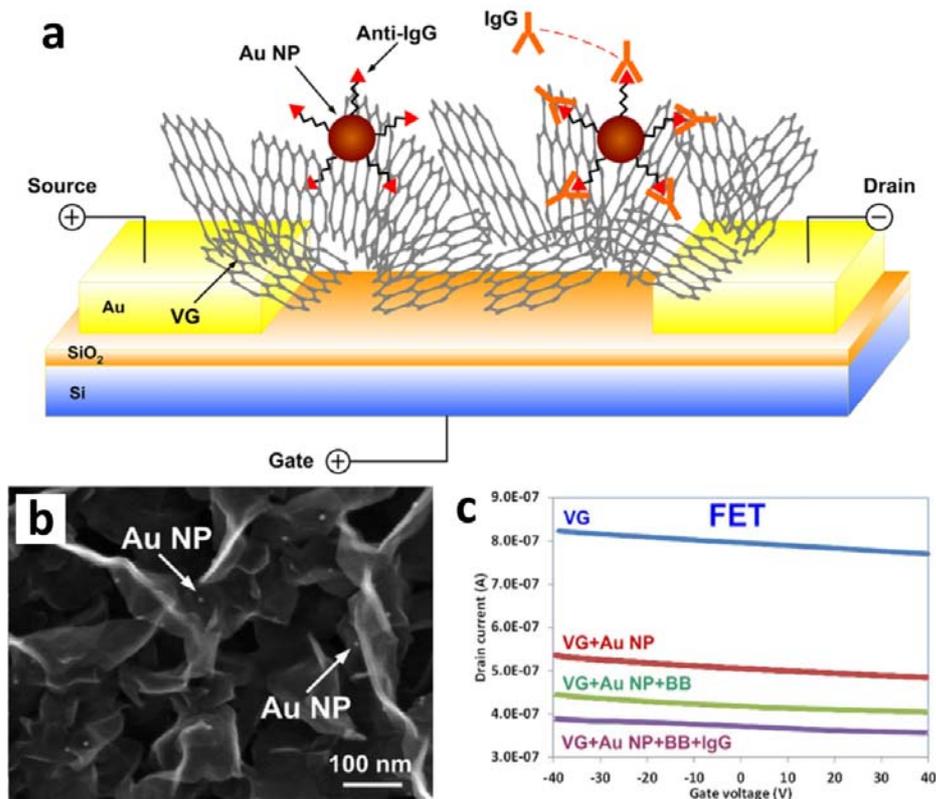


Рис. 7 а) Схематическое изображение детектора в конфигурации полевого транзистора на основе УНС, покрытых комплексами Au NP – Anti-IgG; б) микрофотография УНС, покрытых комплексами Au NP – Anti-IgG, полученное на СЭМ; в) Зависимость тока стока от напряжения затвора транзистора на основе УНС, УНС покрытых комплексами Au NP – Anti-IgG, буферным слоем (BB) и частицами иммуноглобулина g (IgG) с концентрацией 2 ng/mL [46].

1.2.3. Электрохимические детекторы

Большая удельная площадь поверхности УНС со множеством граничных и поверхностных дефектов позволяет использовать этот материал в качестве электрода в детекторах совершенно иного типа – электрохимических. В этом случае исследуемое вещество помещается в электрохимическую ячейку и измеряется зависимость тока от циклически изменяемого потенциала рабочего электрода. Пики в получаемой вольтамперограмме соответствуют реакциям окисления и восстановления (редокс реакциям) с участием исследуемого вещества на поверхности рабочего электрода, происходящим при определенных потенциалах, а их величина определяется интенсивностью реакций и связана с концентрацией вещества. Так, пленки, состоящие из УНС высотой 50 мкм показали высокую электрокаталитическую активность при одновременном определении дофамина (DA), аскорбиновой кислоты (AA) и мочевой кислоты (UA) по сравнению с активностью пиролитического графита благодаря повышенной кинетике реакций электронного обмена на дефектах и граничных состояниях (рис. 8 а) [47]. Редокс реакции с участием молекул рассматриваемых веществ происходят при различных потенциалах, что позволило независимо определять их концентрацию в растворе. Так, данный метод позволял регистрировать вплоть до 1 мкМ дофамина (рис. 8 б). Подробнее электрохимические свойства УНС будут рассмотрены далее.

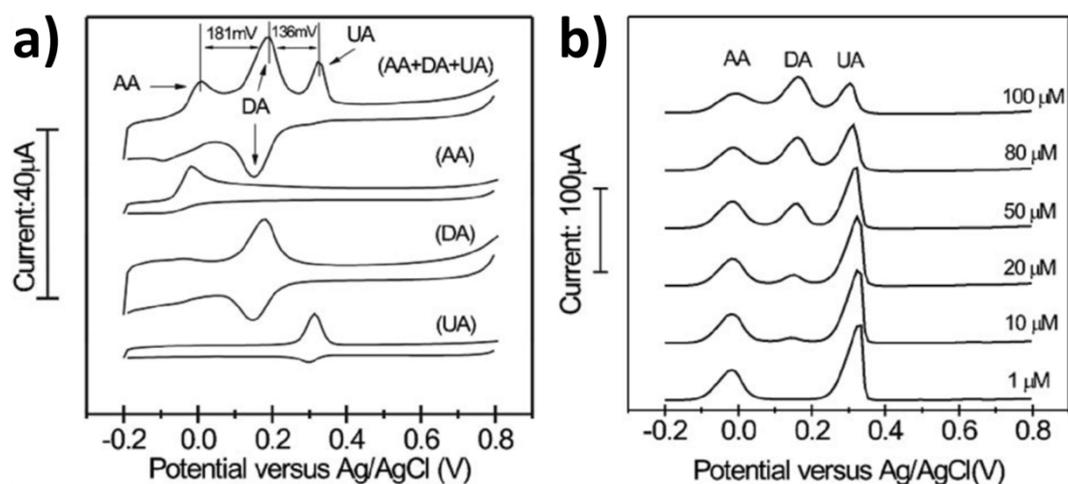


Рис. 8 а) Циклическая вольтамперограмма электродов на основе УНС в растворе 50 мМ, рН 7.0 PBS, содержащем 1 мМ AA, 0.1 мМ DA и 0.1 мМ UA; б) дифференциальные импульсные вольтамперограммы для электрода на основе УНС в растворе 50 мМ, рН 7.0 PBS, содержащем 1 мМ AA, 0.1 мМ DA и UA с концентрациями 1-100 мкМ [47].

1.2.4. Подложки для гигантского комбинационного рассеяния

В 1974 году был открыт эффект увеличения сигнала комбинационного рассеяния (КР) молекулы в 10^3 - 10^6 раз в случае, если молекула расположена на поверхности шероховатой подложки из благородного металла (серебра) [48]. Данный эффект получил название гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) в русскоязычной литературе и surface-enhanced Raman scattering (SERS) в англоязычной. Считается, что подобное усиление сигнала КР происходит в результате возбуждения поверхностного плазмонного резонанса на металлической поверхности наноструктурных размеров, в результате чего значительно усиливается локальное электрическое поле. При ГКР слабый сигнал комбинационного рассеяния от свободных молекул может быть усилен на несколько порядков, что позволяет использовать данный эффект в качестве метода неразрушающей диагностики различных биологических и химических веществ. Чтобы добиться максимальной чувствительности подобного детектора, используемые подложки должны обладать разветвленной поверхностью для адсорбции исследуемых молекул и высокой плотностью т.н. горячих точек, образованных металлическими наноструктурами, на которых происходит усиление электрического поля [49]. Одним из способов получения подобных подложек является нанесение металлических наночастиц (например, золота и серебра) на различные разветвленные поверхности, в качестве которых могут выступать углеродные наностенки (рис. 9 а) [49, 50].

Так, в работе [49] исследовалось усиление сигнала КР от молекул родамина 6G, бычьего сывороточного альбумина и гексадекантиола $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{SH}$ на композитных подложках, состоящих из УНС, покрытых наночастицами серебра Ag. Для всех трех молекул наблюдалось значительное увеличение характерных пиков КР в случае использования композитных подложек по сравнению с голыми наностенками, и пиролитическим графитом, покрытым наночастицами Ag (рис. 9 б), что свидетельствует о важности сочетания наличия металлических наноструктур и разветвленной поверхности подложки. На рис. 9 б представлены спектры КР молекул родамина (вместе с характерными интенсивными линиями КР УНС на 1582 и 1360 cm^{-1}). При относительно высоких концентрациях родамина (10^{-6} М) заметный вклад в общий спектр дает флюоресценция, тогда как при понижении концентрации относительная интенсивность пиков КР возрастает. Таким образом, была показана возможность детектировать наличие 10^{-8} М родамина.

Главной задачей при создании детекторов на основе ГКР в том числе с использованием в качестве подложек углеродных наностенок является увеличение чувствительности для различных веществ и воспроизводимости результатов. Поэтому требуется дальнейшее исследование влияния структуры УНС и осаждаемых на них металлических наночастиц на сигнал ГКР.

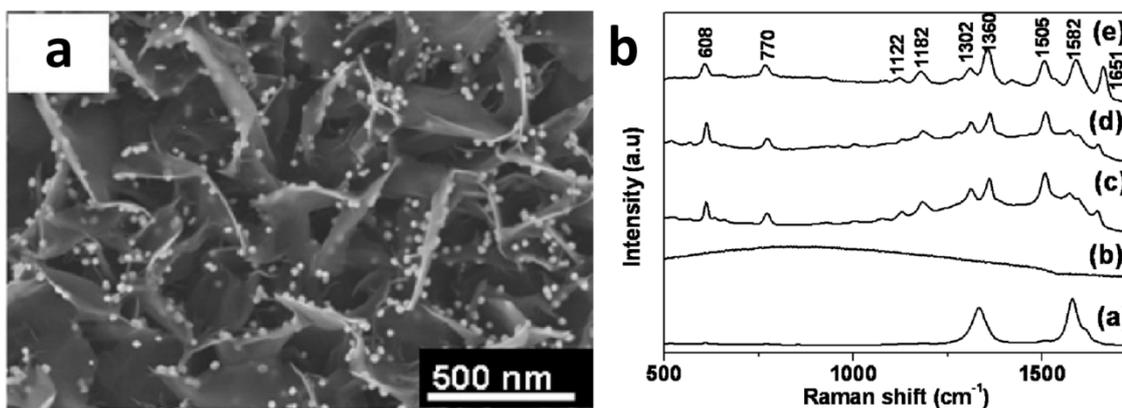


Рис. 9 а) УНС, покрытые наночастицами золота [50]; б) Спектры КР 10^{-7} М R6G на поверхности (а) УНС, (б) пиролитического графита, покрытого серебром. Спектры КР (с) 10^{-6} М, (д) 10^{-7} М и (е) 10^{-8} М R6G на поверхности УНС, покрытых серебром [49].

1.2.5. Суперконденсаторы с двойным электрическим слоем

Уникальные свойства углеродных наностенок могут быть использованы при создании электродных материалов в различных электрохимических устройствах. При этом одним из наиболее актуальных приложений является создание на основе УНС суперконденсаторов (СК). СК представляет собой два электрода, пространство между которыми заполнено электролитом и разделено сепаратором, предотвращающим контакт между ними. При подаче напряжения между электродами вблизи поверхности каждого из них образуется тонкий слой ионов противоположного знака, отделенных от поверхности электрода молекулами растворителя, образуя, таким образом, на каждом из электродов т.н. двойной электрический слой (ДЭС). В отличие от традиционных конденсаторов, в которых электрическая энергия накапливается за счет разделения зарядов противоположного знака между электродами, разделение зарядов в СК происходит в двойном электрическом слое, таким образом, можно сказать, что двойной электрический слой уже сам выступает в роли конденсатора. Причем, из-за крайне малого расстояния между его «обкладками», определяемого размером молекул растворителя, емкость такого конденсатора пропорциональна S/d , где S – суммарная площадь поверхности электрода, а d

– толщина ДЭС, может значительно превышать емкость традиционных конденсаторов. Значительному увеличению емкости при этом способствует увеличение площади поверхности «обкладок» двойного электрического слоя путем использования пористых электродов. Таким образом, СК можно представить в виде двух последовательно включенных конденсаторов, образованных двойным электрическим слоем на каждом из электродов.

При приложении напряжения между электродами СК помимо образования двойного электрического слоя на каждом из электродов могут происходить окислительно-восстановительные реакции с участием молекул электролита и электроактивных частиц на поверхности электрода. В зависимости от того, какой из процессов является доминирующим, СК относят к суперконденсаторам с ДЭС (electric double layer capacitors, EDLC) или т.н. псевдоконденсаторам. В первом случае в образовании ДЭС участвуют обобществленные электроны в зоне проводимости зачастую используемых в качестве электродов углеродных материалов (активированный уголь). В псевдоконденсаторах же в качестве активного электродного материала выступают обычно оксиды металлов или проводящие полимеры. Псевдоконденсаторы зачастую имеют большую емкость, но меньшую скорость разряда/заряда.

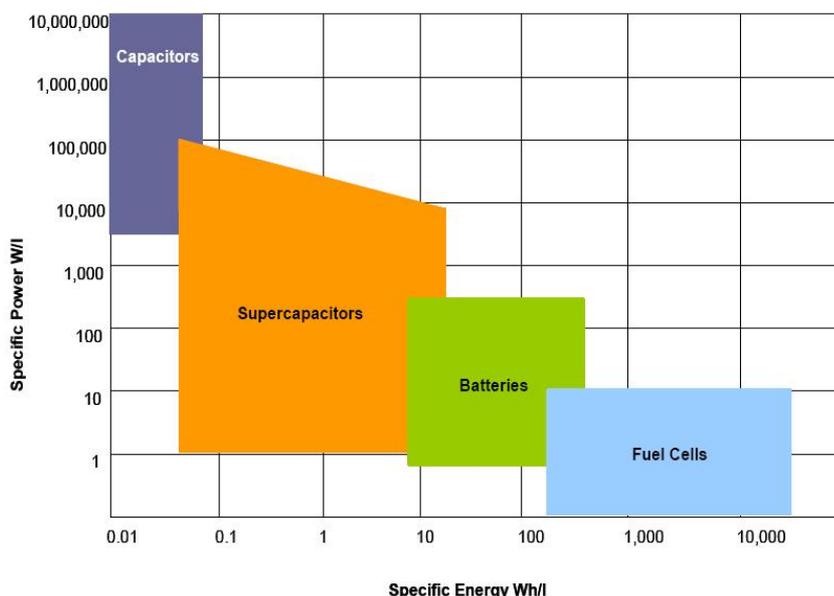


Рис. 10 Порядковые значения удельных энергии и мощности для конденсаторов, суперконденсаторов, электрохимических источников тока и топливных элементов.

По сравнению с батареями СК обладают меньшей удельной энергией, однако, их неоспоримым преимуществом является высокая скорость разряда/заряда, позволяющая

добиться высокой удельной мощности, требуемой во многих промышленных приложениях. Таким образом, можно сказать, что суперконденсаторы занимают промежуточное положение между электрохимическими батареями/аккумуляторами и традиционными конденсаторами (рис. 10).

Возможность использования УНС для создания суперконденсаторов рассматривалась во многих работах [51-59]. УНС сочетают в себе основные свойства, которыми должен обладать электродный материал суперконденсатора, а именно:

(i) Большая удельная площадь поверхности, доступной для эффективной адсорбции ионов электролита для достижения высокой удельной энергии;

(ii) Разветвленная структура электрода не должна препятствовать диффузии ионов для достижения высокой удельной мощности. Например, в случае использования пористых материалов поры не должны быть слишком малого размера.

(iii) Высокая проводимость и хороший электрический контакт с токоотводом.

Отличительной особенностью СК на основе УНС является особенно быстрый динамический отклик при работе в высокочастотных режимах благодаря открытой структуре наностенок, что выгодно отличает их на фоне традиционно используемых пористых материалов, таких как активированный уголь, в которых закрытая архитектура пор значительно затрудняет ионную диффузию [1]. Это позволяет использовать УНС для создания частотных фильтров, что значительно уменьшит их размеры (в настоящее время для этой цели используются обычные цилиндрические конденсаторы с алюминиевыми электродами, являющиеся наибольшими по размеру элементами электронных приборов).

В работах [52, 53] УНС осаждались на никелевой фольге. СК, изготовленный с использованием полученных электродов (в качестве электролита использовался раствор гидроксида калия) исследовался методом импедансометрии (рис. 11 а). На рис. 11 б представлены зависимости фазового угла импеданса от частоты для изготовленного СК, а также для коммерческого СК на основе активированного угля и стандартного алюминиевого конденсатора. Все три конденсатора характеризуются емкостным поведением (фазовый угол импеданса близок к -90°) на низких частотах и индукционным (фазовый угол импеданса близок к 90°) на высоких. Однако, для СК на основе активированного углерода этот переход начинается значительно раньше, чем для двух других конденсаторов, тогда как СК на основе УНС сохраняет емкостные свойства для частот вплоть до нескольких кГц. Так на частоте 120 Гц фазовые углы импеданса СК на основе УНС и алюминиевого конденсатора составляли 82° и 88° , соответственно, тогда как для СК на основе активированного угля он уже был равен нулю. Зависимость емкости

изготовленного СК от частоты представлена на рис. 11 с. Емкость C оценивалась по данным импедансометрии с использованием последовательной RC модели, таким образом, что $C = -1/(2\pi fZ'')$, где f – частота, а Z'' – мнимая часть импеданса. Таким образом емкость СК на основе УНС на частоте 120 Гц составила ~ 175 мкФ при площади электродов 2 см^2 (т.е. 87.5 мкФ/см^2). Емкость одного электрода при этом составляет 175 мкФ/см^2 . При толщине активного слоя 0.6 мкм это дает величину запасаемого заряда $\sim 1.5 \text{ ФВ/см}^3$ с использованием водяного электролита (0.5 В) и $\sim 3.6 \text{ ФВ/см}^3$ с использованием органического электролита (1.25 В), тогда как для коммерческой алюминиевой фольги эта величина составляет $\sim 0.14 \text{ ФВ/см}^3$. Таким образом, СК на основе УНС могут иметь значительно меньший размер по сравнению со стандартными конденсаторами с похожими характеристиками.

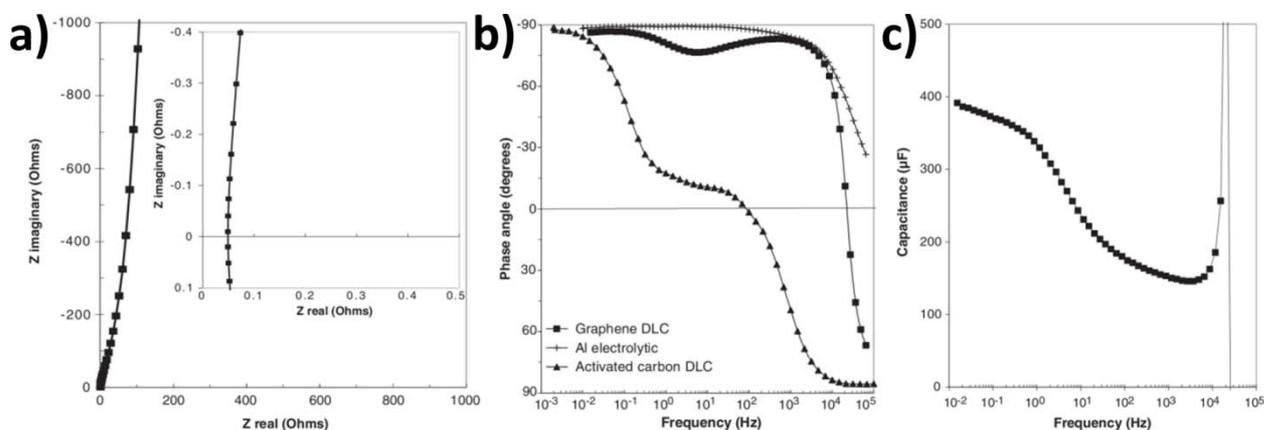


Рис. 11 а) Значения импеданса конденсатора на основе УНС при различных частотах; б) Зависимость фазового угла импеданса от частоты для конденсаторов с электродами на основе УНС, активированного угля и стандартными алюминиевыми электродами; в) Зависимость емкости конденсатора на основе УНС от частоты (площадь электродов 2 см^2). [52]

Еще больше увеличить емкость СК на основе УНС, не ухудшая при этом частотных характеристик, можно осаждая УНС не на плоской никелевой фольге, а на вспененном никеле (т.н. Ni foam) [56]. Таким образом можно увеличить удельную площадь поверхности электрода, не ухудшая доступа к ней электролита. Так, в работе [56] было достигнуто максимальное из известных значений емкости $\sim 320 \text{ мкФ/см}^2$ на частоте 1 КГц (и 360 мкФ/см^2 на частоте 120 Гц). Микроструктура полученного электрода представлена на рис. 12.

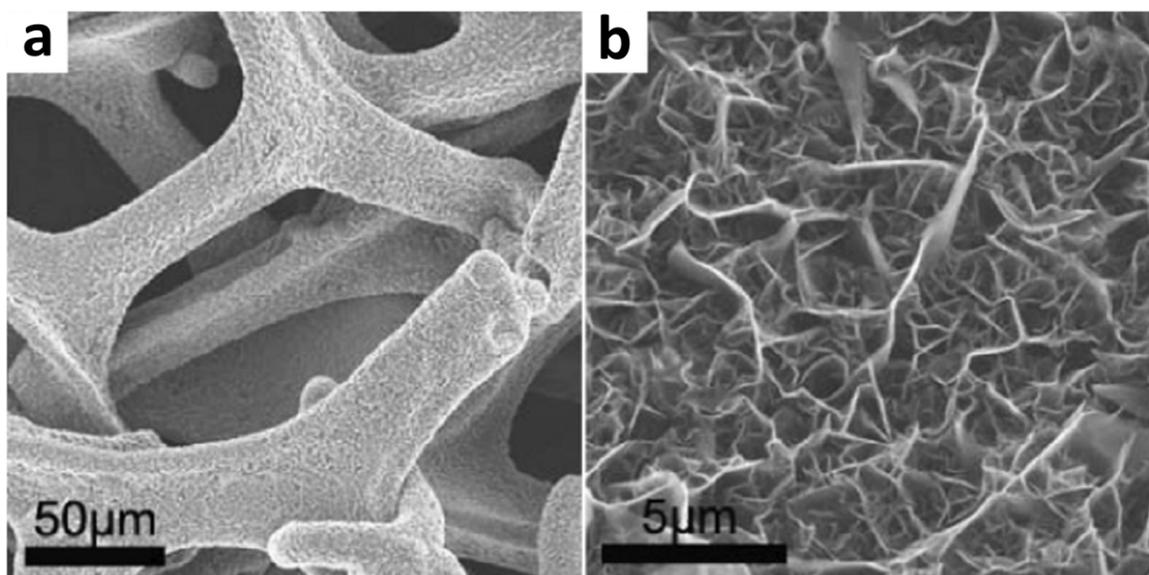


Рис. 12 Микрофотографии УНС осажденных на вспененном никеле [56].

Емкостные характеристики УНС напрямую определяются их морфологией и внутренней структурой, которые в свою очередь определяются параметрами осаждения пленки. Так, например, увеличение доли sp^2 фазы углерода в УНС приводит к увеличению емкости, тогда как sp^3 связанный углерод лишь приводит к росту сопротивления [58]. Так же большей удельной емкости способствует меньшая толщина графеноподобных плоскостей УНС и, таким образом, увеличение доли внешних граничных слоев, участвующих в формировании двойного слоя [58]. Оба эти параметра регулировались в работе [58] вариацией концентрации водорода в газовой смеси при плазмохимическом осаждении УНС. В работе [51] исследовалось влияние температуры осаждения УНС на их емкостные характеристики. Увеличение температуры осаждения от 620 до 750 °C приводило к росту пленки с большей плотностью и размером наностенок, а при температурах выше 750 °C поверхность УНС становилась значительно более искривленной и дефектной. Все это приводило к практически линейному росту удельной емкости СК на основе УНС во всем интервале увеличения температуры (620-850 °C), однако при этом ухудшались их частотные характеристики. Так, УНС, полученные при температуре 850 °C обладали максимальной емкостью, которая составляла 265 мкФ/см² на частоте 120 Гц при фазовом угле -85°. Вообще наличие в определенной степени структурных дефектов на поверхности УНС положительно сказывается на их емкости. В работе [55] УНС подвергались бомбардировке ионами аргона, что приводило к увеличению дефектности их поверхности (при неизменной морфологии). При этом, с увеличением времени ионной бомбардировки, росла емкость УНС, что связано с ростом

плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. К увеличению емкости может приводить и модификация морфологии УНС. В работе [59] сравнивались емкостные характеристики обычных УНС и УНС, поверхность которых была дополнительно покрыта углеродными нанострубками, путем нанесения на нее металлического катализатора и проведения повторного осаждения. Удельная емкость подобного композитного материала на 35% превышала емкость стандартных УНС. В работе [60], напротив, исследовался композитный материал, представлявший собой УНТ, поверхность которых была покрыта УНС, однако, удельная емкость такого материала оказалась меньше (176 Ф/г против 278 Ф/г в работе [59])

Таким образом, увеличение емкости УНС при образовании на их поверхности ДЭС является актуальной задачей, решение которой невозможно без полного понимания механизмов роста подобных пленок.

1.2.7. Псевдоконденсаторы

В отличие от СК с ДЭС, принцип работы псевдоконденсаторов заключается в накоплении заряда посредством зарядового обмена при протекании на поверхности электродов обратимых окислительно-восстановительных реакций между электролитом и электроактивным материалом электрода. Подобный механизм обуславливает меньшую по сравнению с СК с ДЭС плотность мощности суперконденсаторов, ограниченную скоростями протекающих реакций, однако позволяет добиться более высоких емкостей. В качестве материала для электродов псевдоконденсатора обычно используются диоксиды рутения RuO_2 и марганца MnO_2 , нитрид ванадия VN , различные проводящие полимеры (например, полианилин PANI). Данные материалы обладают высокими значениями теоретической удельной емкости (например, 1370 Ф/г для MnO_2 [61] и 2000 Ф/г для PANI [62]), однако, их непосредственное использование в качестве электродов ограничивается плохой электронной проводимостью и затрудненным переносом ионов электролита, в результате чего экспериментальные значения емкости значительно уступают теоретическим. Решением проблемы является создание композитных электродов, путем нанесения электроактивных частиц на хорошо проводящие структуры с разветвленной поверхностью. Причем в качестве электроактивных частиц в этом случае помимо перечисленных материалов могут выступать кислородо- и азотосодержащие поверхностные функциональные группы [1]. На роль подобных структур, выступающих в качестве проводящего каркаса для электроактивных частиц идеально подходят УНС.

Так, теоретические расчеты для частиц MnO_2 , расположенных на поверхности графена показали, что диффузия ионов вдоль поверхности происходит с низкими энергетическими барьерами, а ковалентная связь диоксида марганца с графеном способствует эффективному зарядовому обмену [61].

В работе [58] УНС покрывались частицами MnO_2 . Удельная емкость композитного электрода увеличивалась до 280 Ф/г (при скорости развертки вольтамперограммы 10 мВ/с) по сравнению с емкостью чистых УНС 230 Ф/г. При этом при пересчете на массу использованного диоксида марганца удельная емкость оказывалась 1060 Ф/г, что близко к теоретическому максимуму 1370 Ф/г, рассчитанному для окислительно-восстановительного процесса с участием одного электрона на один атом Mn [63]. Таким образом, использование УНС в качестве подложки для MnO_2 позволяет максимально использовать емкостные свойства последнего. В работе [61] УНС покрывались сплошной пленкой MnO_2 , при этом значение удельной емкости возрастало с 40 до 490 Ф/г.

В работе [62] исследовалась работа псевдоконденсатора, электроактивными частицами в котором выступали частицы полианилина PANI. В качестве подложки для нанесения частиц использовалась т.н. углеродная ткань, состоящая из волокон диаметром в несколько микрон, с осажденными на ее поверхности УНС (рис. 13 а). Удельная емкость полученного композитного электрода была близка к теоретическому значению 2000 Ф/г (рис. 13 с), а емкость, нормированная на единицу поверхности достигала 2 Ф/см² (рис. 13 б) в зависимости от толщины слоя полимера, значительно превышая данные показатели для чистых УНС и углеродной бумаги, подтверждая что вклад емкости ДЭС минимален. Изготовленный с использованием полученных электродов псевдоконденсатор обладал плотностью энергии 110 Вт·ч/кг, сравнимой плотностью энергий литий-ионных аккумуляторов, и плотностью мощности 265 кВт/кг (при плотности тока 100 А/г) на 2 порядка превышающую плотность мощности тонкопленочных литий-ионных батарей.

1.2.8. Катализаторы для топливных элементов

Благодаря разветвленной поверхности и хорошей проводимости УНС могут служить эффективной структурной подложкой и для нанесения различных катализаторов окислительно-восстановительных реакций и использования получающегося композитного материала в качестве анодов в топливных элементах. Работа топливных элементов основана на превращении химической энергии топлива (метанола, водорода и др.) в электрическую путем химических реакций с кислородом или другими окислителями.

Химические реакции при этом происходят на поверхности электродов, контактирующих с электролитом. Образующиеся в результате окисления топлива на аноде ионы H^+ , распространяясь по электролиту, попадают на катод, где происходит их восстановление электронами, приходящими по внешней электрической цепи и химическая реакция с поступающим кислородом с образованием воды. Для содействия окислению топлива поверхность анода обычно покрывается специальными катализаторами (обычно наночастицами платины Pt).

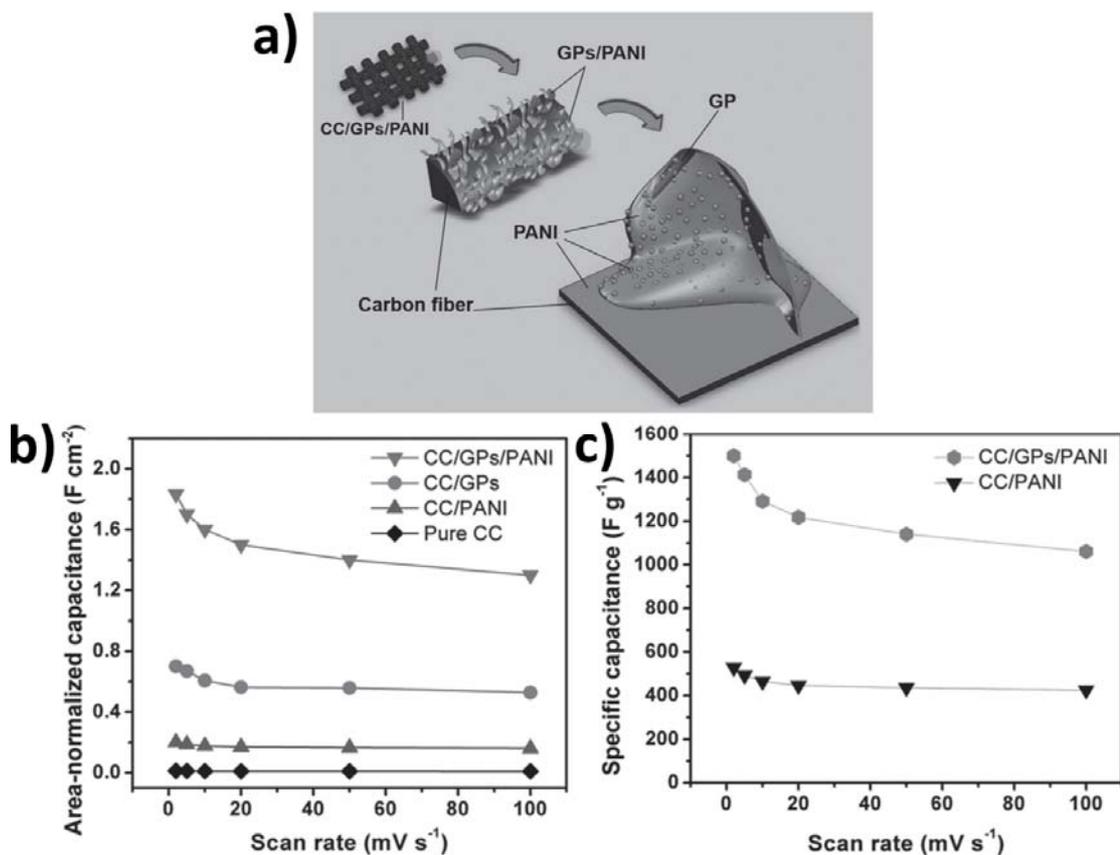


Рис. 13 а) Схематическое изображение композитного материала на основе УНС (GPs), осажденным на углеродной ткани (CC), и покрытых частицами полианилина (PANI); б) зависимость емкости на единицу площади от скорости развертки вольтамперограммы для CC, CC/GPs, CC/PANI и CC/GPs/PANI; в) зависимость удельной емкости от скорости развертки вольтамперограммы для CC/PANI и CC/GPs/PANI [62].

Так, была продемонстрирована высокая каталитическая активность УНС, покрытых наночастицами платины Pt [64] и биметаллическими наночастицами рутениево-платинового сплава Ru-Pt [65] при окислении метанола CH_3OH . При чем активность подобных электродов превышала активность электродов, получаемых при осаждении упомянутых частиц как на плоский электрод на основе углеродной бумаги [65], так и на поверхность сформированную углеродными нановолокнами [64]. В первом случае это

связано с возможностью осаждения большей суммарной массы катализатора на разветвленную поверхность УНС без увеличения размера наночастиц. Во втором случае сказывался более эффективный электронный транспорт внутри графеноподобной структуры УНС. В указанных работах нанесение катализатора на поверхность УНС производилось методами магнетронного распыления [64] и электроосаждения [65]. Однако каталитические окислительные реакции происходят лишь на поверхности наночастиц. Ввиду высокой стоимости платины в работе [66] был рассмотрен более экономичный метод создания каталитического покрытия, состоящего из наночастиц с медным ядром и внешней платиновой оболочкой. На первом этапе происходило электроосаждение наночастиц меди Cu на поверхности УНС. Затем после замены электролита путем реакции гальванического вытеснения (замещения) внешние атомы Cu медных наночастиц заменялись атомами Pt.

1.2.9. Литий-ионные аккумуляторы.

Композитные электроды на основе УНС могут применяться также в литий-ионных аккумуляторах – наиболее распространенных в настоящее время источников питания портативных электронных устройств. Как правило, значение удельной энергии для современных литий-ионных батарей лежит в диапазоне 100-180 Втч/кг, что не удовлетворяет требованиям по энергоемкости со стороны производителей электроники. Удельные характеристики литий-ионных аккумуляторов определяются, прежде всего, свойствами электродных материалов. Поэтому повышение удельной энергоемкости батарей напрямую связано с созданием и исследованием новых катодных и анодных материалов.

В настоящее время в качестве отрицательных электродов в промышленно изготавливаемых литий-ионных аккумуляторах используются различные графитовые материалы. Графит способен запасать атомы Li между графеновыми плоскостями в результате т.н. процесса интеркаляции. Его структура остается стабильной в процессе заряда/разряда, однако же, максимальная теоретическая удельная емкость графита составляет всего лишь 372 мАч/г. Существенно большей электрохимической литиевой емкостью обладают такие материалы, как кремний и германий (элементы IV группы), образующие сплавы $Li_{22}X_5$ ($X=Si, Ge$) в результате электрохимического внедрения лития. Теоретический максимум для них составляет 4200 и 1600 мАч/г, соответственно. Однако, основной проблемой, возникающей при их использовании, является механическое

разрушение частиц материала (т.н. pulverization) в процессе циклического разряда/заряда, обусловленное значительным изменением объема элементарной ячейки (до 300-360%) в ходе образования сплавов с литием (на заряде) и его экстракции (на разряде) [67]. Стоит отметить, что для графитовых материалов соответствующее изменение объема составляет менее 10%.

Одним из возможных путей улучшения стабильности работы отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов на основе элементов IV группы является создание композитных наноструктурных материалов. В работе [12] продемонстрировано создание такого материала на основе УНС, покрытых при помощи магнетронного распыления слоем кремния толщиной 70 нм (рис. 14 а). Сами по себе УНС обладают невысокой литиевой интеркаляционной емкостью порядка 200 мАч/г [68], однако удельная емкость полученного композитного материала составляла 2100 мАч/г после первого цикла при скорости разряда 1.5 С, сохраняясь на уровне 2000 мАч/г в течение последующих 40 циклов (рис. 14 б). Помимо структурной релаксации кремния, подобная конфигурация облегчает диффузию ионов лития, способствуя увеличению эффективности работы аккумулятора на высоких скоростях разряда/заряда. В Главе 3 настоящей диссертации будут рассмотрены способы увеличения емкости подобного композитного анодного материала и улучшения ее стабильности при циклическом заряде/разряде.

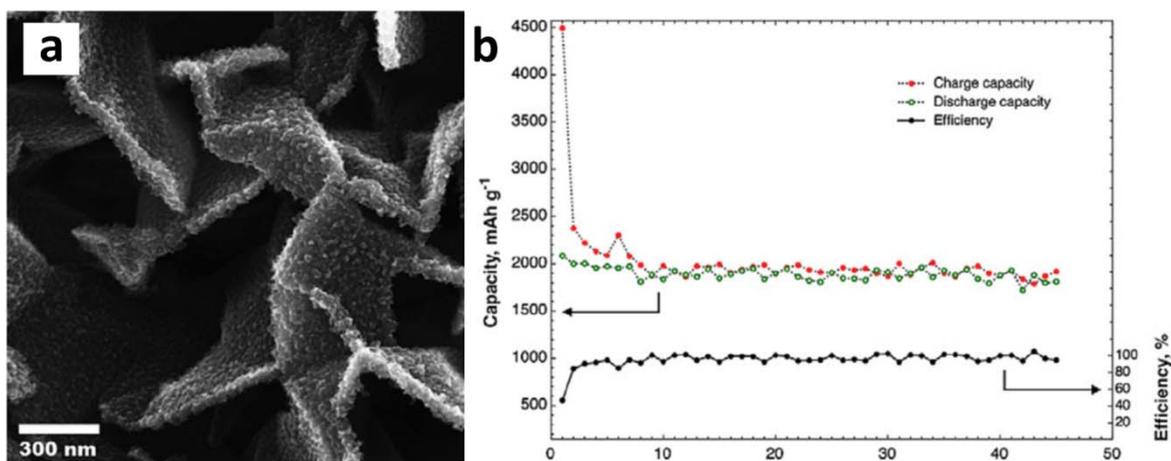


Рис. 14 а) УНС покрытые кремнием; б) зависимость емкостей заряда, разряда и кулоновской эффективности литий-ионного аккумулятора на основе УНС, покрытых кремнием, от номера цикла [12].

1.2.10. Модельный материал для исследования электрохимических реакций

Помимо непосредственного применения в различных приложениях УНС, являясь своеобразной модификацией графена с разветвленной поверхностью, могут использоваться в качестве модельного материала для исследования различных физических явлений происходящих на поверхности раздела двух фаз. Так, например, в работе [69] при помощи УНС исследовался один из аспектов работы литий-воздушных аккумуляторов, а именно, моделировался процесс взаимодействия ионов лития с кислородом на поверхности графитового катода при разрядке аккумулятора. Данный процесс нельзя исследовать отдельно в реальной электрохимической ячейке ввиду невозможности исключить из рассмотрения множество сопутствующих взаимосвязанных с ним процессов (например, с участием электролита). Поэтому в [69] исследовалось восстановление кислорода на поверхности предварительно литированных УНС при его взаимодействии с атомами лития, внедренными между графеноподобными слоями УНС. Результаты исследования показали, что образующиеся при восстановлении кислорода стабильные оксид Li_2O и пероксид Li_2O_2 лития не взаимодействуют с углеродом даже при повышенных температурах. Напротив, нестабильный при комнатной температуре супероксид лития LiO_2 может быть ответственен за образование карбонатных соединений с материалом катода, приводящее к его деградации.

1.3. Методы синтеза УНС

1.3.1. Химическое газофазное осаждение

Все методы получения различных наноструктурных материалов можно разделить на две группы: top-down и bottom-up. В первом случае наноструктуры получаются из объемного материала путем его травления, этот подход используется, например, в электронной индустрии при создании полупроводниковых устройств микросхем. Второй подход подразумевает рост на подложке искомым наноструктур за счет последовательного встраивания атомов или молекул. В случае если частицы встраиваются в растущую структуру из газообразной фазы, метод носит название газофазного осаждения. Если при этом имеют место лишь чисто физические процессы такие как, например, распыление вещества и последующее осаждение его молекул на подложку, то он носит название газофазного физического осаждения (physical vapor deposition, PVD). Если же в газовой

среде различным образом инициируются химические реакции, в результате которых образуются химически активные частицы (радикалы), участвующие в росте структур, то процесс носит название газофазного химического осаждения (ГХО, chemical vapor deposition, CVD). ГХО является основным методом для синтеза различных углеродных наноструктурных пленок.

Для химической активации газовой смеси, требуется вложить в нее энергию. В случае равновесных систем, для этого понадобилась бы слишком высокая температура, поэтому в систему вводят различные неравновесные факторы. Неравновесные газофазные условия над подложкой в большинстве реакторов ГХО создаются за счет плазменной или термической активации смеси, создающей высокие градиенты температуры газа и концентраций радикалов между зоной основной активации смеси и удаленной от нее на определенное расстояние подложкой. Деление на плазменный и термический типы активации нельзя понимать буквально, поскольку при плазменной активации зачастую рабочая смесь нагревается до таких высоких температур ($T \sim 3000$ К в плазме сверхвысокочастотного разряда [70]), при которых термически стимулированные процессы (например, диссоциация водорода $H_2 + M \leftrightarrow 2H + M$ и углеводородов $C_xH_y + M \rightarrow C_xH_{y-1} + H + M$) преобладают над чисто плазменными процессами (например, диссоциацией H_2 , C_xH_y электронным ударом). Поэтому под ГХО реакторами с термической активацией обычно подразумеваются реакторы, в которых не используется газоразрядная плазма. К таким реакторам относятся в первую очередь реакторы с горячей нитью (ГН).

Плазменная активация газовой смеси позволяет вкладывать в нее значительно более высокую мощность, получая большие концентрации активных компонент. Кроме того применение плазмы вводит в реакторную систему ряд дополнительных параметров, что делает процесс осаждения более контролируемым и вариативным, но одновременно с этим и намного более сложным в техническом плане и в смысле понимания происходящих в нем плазмохимических процессов. Плазмохимические методы ХГО различаются по способу активации плазмы и делятся на три основных типа: осаждение в плазме разряда постоянного тока (РПТ), высокочастотной (ВЧ) плазме и сверхвысокочастотной (СВЧ) плазме, каждый из которых обладает своими достоинствами и недостатками. Для осаждения углеродных пленок обычно используется смесь водорода H_2 и различных углеродосодержащих газов (CH_4 , C_2H_2 , CF_4 , CF_6 и т.д.). Стоит отметить, что наноструктурные углеродные пленки различного типа (эпитаксиальные и нанокристаллические алмазные пленки, углеродные нанотрубки и наностенки) можно

получить в одних и тех же реакторах, меняя лишь условия осаждения [71]. Так, например, известно, что для эффективного роста алмаза (sp^3 фазы углерода) требуется значительное количество атомов водорода концентрация которого обычно в 10-100 раз должна превышать концентрацию углеродосодержащего газа. Уменьшением же этого соотношения до 1-10, можно добиться роста графитовой углеродной фазы (sp^2) и, соответственно, таких наноструктурных пленок как углеродные наностенки. В свою очередь, покрывая подложку металлическим катализатором можно добиться роста углеродных нанотрубок. Рассмотрим теперь подробнее различные методы осаждения углеродных пленок.

1.3.2. Осаждение методом горячей нити (ГХОГН)

Метод горячей нити является наиболее простой из всех методов ГХО. Неравновесная активация газовой смеси происходит за счет каталитической диссоциации молекул водорода на поверхности раскаленной до 2000-2200 °С вольфрамовой нити. Диффузия H атомов, образующихся в этой узкой области, и теплоперенос в объем газовой смеси запускают в ней конверсию углеводородов. Подложка располагается обычно на расстоянии около 5 мм от нити. В работе [72] осаждение УНС велось в смеси метана и водорода и исследовалось влияние отношения их концентраций на структуру осаждаемых пленок. Линейный размер получаемых наностенок варьировался от 100 нм до 2 мкм, в зависимости от соотношения газов. Помимо чисто термической активации газовой смеси при осаждении методом ГН возможна дополнительная активация газа термоэлектронами эмитируемыми поверхностью раскаленной нити. Для усиления и контроля этого эффекта в работе [73] был введен дополнительный сетчатый электрод (рис. 15 а). При подаче на него положительного относительно заземленной нити напряжения он собирал эмитируемые электроны, а производимые в результате ионизации ионы ускорялись к подложке поданным на нее отрицательным напряжением. Подобная конфигурация позволила значительно увеличить скорость роста пленки по сравнению с осаждением с заземленной подложкой.

К недостаткам ГХОГН относится возможное загрязнение растущих структур атомами разрушаемой под действием высокой температуры нити и невозможность работать в окислительных средах. Так, в УНС, полученных в работе [34] содержалось 3% вольфрама. Также при использовании ГН затруднительно проводить равномерное

осаждение на подложках большой площади, а набор контролируемых параметров осаждения довольно ограничен.

1.3.3. Осаждение в разряде постоянного тока (ГХОРПТ)

Разряд постоянного тока применялся для осаждения УНС многими исследовательскими группами [41, 42, 57, 68, 74-82]. Этот метод плазмохимического осаждения является технически наиболее просто реализуемым, зажигание плазмы в нем происходит путем подачи напряжения между двумя обычно плоскопараллельными электродами из тугоплавкого материала, например, молибдена, вольфрама или тантала (рис. 15 б). Подложка обычно располагается на аноде, в результате чего полностью исключено ее взаимодействие с ионами. Ионная бомбардировка может быть полезна для создания на подложке центров нуклеации [83], однако, она может оказывать и негативные эффекты. Так, например, лишь при полном отсутствии ионной бомбардировки наблюдался рост пленок, состоящих из УНС с расположенными на них коническими нанотрубками [41], обладающих выдающимися автоэмиссионными свойствами [39].

Одним из главных недостатков ГХОРПТ является невозможность осаждения на непроводящих подложках, из-за того что подложка должна быть расположена на одном из электродов и через нее должен проходить электрический ток. В работе [84] показано, как можно обойти это ограничение, используя сетчатый анод и располагая подложку под ним, либо анод в виде трубки и располагая подложку внутри него. Были выращены алмазные пленки на изолированных молибденовых и кремниевых подложках. Однако такой метод уменьшает возможность масштабирования и осаждения однородных пленок на больших площадях (осаждение велось на подложках диаметром 8 мм).

Мощность, вкладываемая в РПТ ограничена возникающими нестабильностями горения плазмы, связанными с возникновением дуговых пробоев на катоде, постоянно подвергающегося ионной бомбардировке, приводящей к его локальному перегреву и осаждению на нем углеродных частиц. Кроме того, при высоких мощностях становится значительным распыление материала катода и загрязнение подложки. Осаждение в РПТ происходит обычно при субатмосферных давлениях (~100 Тор). При более высоких давлениях разряд становится нестабилен из-за увеличения вкладываемой мощности (как общей, так и на единицу объема, из-за уменьшения объема плазмы) и перегрева катода. При меньших же давлениях для поддержания достаточного уровня вкладываемой мощности, требуется повышение тока, также приводящее к нестабильностям на катоде.

Несмотря на это были предприняты успешные попытки осаждения углеродных наностенок в РПТ атмосферного давления с использованием катода-иглы при крайне низком значении разрядного тока 1.3 мА (рис. 15 с) [42, 57, 81]. Как утверждают авторы, ввиду отсутствия необходимости в использовании сложной вакуумной техники и достаточно высоких скоростей роста (>10 мкм/час) подобный способ может быть пригоден для недорогого массового производства углеродных пленок, однако, это представляется сомнительным из-за их неудовлетворительной однородности. Также УНС хорошего качества были получены и при крайне низких давлениях 100 мТор [68, 82]. Авторы не приводят детальных характеристик разряда, но, судя по всему, РПТ горел в аномальном режиме. При этом были достигнуты довольно высокие скорости УНС 10 мкм/час на площади 2.5×2.5 см².

Подавить образование дуговых пробоев можно, подавая на электроды напряжение в импульсном режиме, что было успешно реализовано в работах [85, 86]. Продолжительность импульса и промежутки между двумя импульсами составили 1500 и 15 мкс, соответственно. В работе [86] было определено температурное окно 1000-1100 °С, в котором на катоде не наблюдалось осаждения углерода, что также приводило к увеличению стабильности горения разряда. Выше этой температуры катод покрывался налетом в виде сажи, легко удаляемым тряпкой, ниже этой температуры углерод осаждался на поверхности катода в виде твердого соединения и удалялся лишь при обработке алмазным абразивом. Для стабильного горения разряда важна не только тугоплавкость катодного материала, но и его химическая стабильность в используемой газовой среде. Так, в работе [87] было показано, что использование вольфрама в качестве катода значительно уменьшает вероятность пробоев по сравнению с молибденовым катодом. Было обнаружено, что при добавлении в $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ смесь небольших концентраций азота, положительно влияющего на скорость роста нанокристаллических алмазных пленок [88], на поверхности молибденового катода образуется серебристое соединение, значительно более мягкое чем материал катода и представляющее по всей видимости некий комплексный интерметаллид молибдена, азота, водорода и углерода. В местах его образования в основном и происходили пробои. Для вольфрамового же катода подобных реакций на его поверхности не наблюдалось, и разряд горел стабильно при тех же условиях.

Еще одним ограничивающим фактором при осаждении пленок в РПТ является наличие положительного столба плазмы, диаметр которого обычно меньше диаметра электродов, что накладывает ограничения на размер осаждаемых пленок. Кроме того, при

использовании плоскопараллельных электродов большой площади положительный столб плохо центрируется, постоянно меняя свое положение, что делает разряд нестабильным. Использование сегментного катода позволяет зафиксировать положительный столб плазмы и увеличить площадь однородного осаждения. Используя данный подход, в работе [89] получали алмазные пленки на подложках диаметром 10 см. Однако, по сравнению с цельными электродами, для подобных сегментных катодов затруднен эффективный теплоотвод. Стабилизировать положение положительного столба, можно создавая постоянное магнитное поле, перпендикулярное плоскости анода [90]. Эффективным способом борьбы с негативными эффектами, связанными с наличием положительного столба РПТ, может стать устранение первопричины проблемы т.е. самого положительного столба. Известно, что при изменении межэлектродного расстояния в РПТ на соответствующую величину изменяется высота положительного столба, тогда как размер остальных областей РПТ остается неизменным [91]. В работе [87] удалось полностью избавиться от положительного столба уменьшением межэлектродного расстояния до 5 мм, используя цельные плоскопараллельные электроды, что позволило провести однородное осаждение алмазных пленок на подложках диаметром 10 см. Однако, ввиду того, что значительная доля мощности РПТ расходуется в положительном столбе, синтез в его отсутствие приводит к заметному падению скорости роста пленок (с 11 до 0.4 мкм/час в работах [86] и [87], соответственно) и требует компенсирующего увеличения тока и, соответственно, усиленного охлаждения катода.

1.3.4. Осаждение в ВЧ и СВЧ разрядах

Обойти ограничение РПТ, связанное с невозможностью осаждения на непроводящих подложках позволяет использование разрядов с переменными полями, а именно высокочастотного (ВЧ) и сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитных полей. В обоих случаях ключевую роль в поддержании плазмы играют не поверхностные γ -процессы (вторичная электронная эмиссия) как в РПТ, а объемные α -процессы (ионизация молекул газа электронами), т.к. гибель заряженных частиц на электродах не является в них обязательным условием горения разряда.

В ВЧ разрядах частота внешнего поля 1-500 МГц (чаще всего используется частота 13.6 МГц) превышает частоту собственных колебаний ионов, но меньше частоты собственных колебаний электронов. В результате ВЧ воздействия электроны заметно смещаются поочередно в противоположных направлениях, ионизуя на своем пути газ,

тогда как ионы остаются на месте, совершая лишь небольшие колебательные движения. Существует два основных типа реализации ВЧ разряда: емкостной и индукционный.

Емкостной ВЧ (ЕВЧ) разряд наиболее просто реализуется технически, переменное ВЧ напряжение в нем подается на два плоскопараллельных электрода. В результате периодических смещений электронов, часть из них гибнет на электродах, заряжая их отрицательно, в результате чего создается постоянное напряжение ускоряющее ионы из так называемого плазменного слоя на поверхность электродов. Возникающая при этом ионная бомбардировка может быть близка по своим масштабам к ионной бомбардировке катода в РПТ, что налагает соответствующие ограничения. Из-за невысоких электронных плотностей ($\sim 10^{11}$ см⁻³ [92]) и энергий емкостной ВЧ разряд малоэффективен для высокопороговой диссоциации молекул Н₂ [93], поэтому сам по себе емкостной ВЧ разряд практически не применяется для осаждения углеродных пленок, в котором водород играет ключевую роль. Насколько известно, единственный вариант использования непосредственно емкостного ВЧ разряда для осаждения УНС был представлен в работах [92, 94]. Разряд при этом зажигался в небольшой камере с межэлектродным расстоянием в несколько миллиметров в аргоне и через сопло миллиметрового диаметра в виде плазменной струи выходил в основную камеру, где и активировал подаваемую туда смесь С₂Н₂/Н₂ (рис. 15 d), однако, рост УНС наблюдался только при предварительном нанесении катализатора (Ni) методом магнетронного распыления и роста УНТ на первой стадии осаждения. Кроме того, качество и однородность получаемых при этом пленок вызывают вопросы.

ЕВЧ разряд может использоваться при осаждении УНС как эффективный объемный источник углеводородных радикалов [95] в комбинации с внешними источниками Н радикалов, например, с индукционным ВЧ разрядом (рис. 15 e) [96-98], правда, скорость роста УНС при этом значительно меньше, чем при осаждении в РПТ (0.2 мкм/час по сравнению с 2-10 мкм/час). На порядок более высокие скорости роста УНС были получены в реакторе, в котором емкостной ВЧ разряд с частотой 100 МГц сочетался с СВЧ разрядом на поверхностной волне (РПВ) в качестве источника Н радикалов (рис. 15 f) [99]. Использование дополнительного источника Н радикалов позволяет регулировать их поток независимо от параметров основного ЕВЧ разряда и дает больше возможностей внешнего влияния на внутреннюю плазмохимию разряда.

Индукционный ВЧ (ИВЧ) разряд реализуется путем подачи переменного тока на плоскую катушку у кварцевого окна реакторной камеры (рис. 15 g) [35, 100, 101] или на спираль, опоясывающую кварцевую трубку (рис. 15 e) [96-98]. Вихревые электрические

поля, возникающие при этом, относительно невелики, поэтому индукционный разряд горит лишь в условиях низкого давления (10-100 мТор). Однако, при этом вкладываемая в разряд мощность расходуется намного эффективней, чем в емкостном разряде, что приводит к на порядок большим значениям плотности плазмы ($n_e \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$ [102]) и более высокой энергии электронов. В ИВЧ разряде ввиду отсутствия дрейфового движения электронов к стенкам камеры практически сведена на нет ионная бомбардировка поверхности подложки, имеющая здесь место лишь вследствие диффузии электронов из плазменной области и возникновения из-за этого поля, ускоряющего ионы. Это позволяет дополнительно увеличить вкладываемую мощность по сравнению с ЕВЧ разрядом (со 100-300 до 500-1000 Вт), не приводя к разрушению стенок реактора. Скорости роста УНС в индукционном ВЧ разряде в целом сравнимы со скоростями роста в РПТ и ЕВЧ разряде, однако, в работе [35] при осаждении в ацетилене УНС хорошего качества росли с довольно высокой скоростью 16 мкм/час. Однако, по сравнению с ЕВЧ разрядом получение однородной плазмы на больших площадях в индукционном разряде намного сложнее из-за значительно более сложного распределения полей.

В СВЧ разрядах частота внешнего поля 0.5-10 ГГц (обычно используется частота 2.45 ГГц) превышает частоту собственных колебаний, как ионов, так и электронов. В результате ни ионы, ни электроны заметно не смещаются во время СВЧ воздействия, и ионизация газа происходит при налете нейтральных частиц на колеблющиеся с большими энергиями электроны. Существуют два типа конфигурации СВЧ реакторов, соответствующих распространению в волноводе поперечной электрической (H-волна, TE mode) и поперечной магнитной волн (E-волна, TM mode). Типичные изображения подобных реакторов представлены на рис. 15 h и i. Также как и в индукционном ВЧ разряде ионная бомбардировка стенок реакторной камеры крайне мала и происходит лишь вследствие диффузионного ухода электронов. Плотности электронов в СВЧ плазме достигают значений $n_e \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ [103], как и для ИВЧ разряда, однако, в отличие от последнего энергия в СВЧ разряде поглощается во всем объеме плазмы из-за локализации электронов и отсутствия скин-эффекта. Кроме того, осаждение в плазме СВЧ разряда обычно проводится при значительно более высоких давлениях порядка 1-2 Тор для реакторов TE типа и 40-100 Тор для реакторов TM типа. По сравнению с реакторами TE типа реакторы TM типа позволяют работать при более высоких давлениях и вкладывать в разряд большую мощность (800-1300 Вт вместо ~500 Вт), благодаря тому, что кварцевое окно, через которое СВЧ излучение попадает в камеру удалено от плазменной области. В реакторе же TE типа поверхностная волна непосредственно связана со стенками

реакторной кварцевой трубки. Давление и мощность, вкладываемая в разряд, при этом связаны друг с другом и не могут меняться независимо. Повышение давления требует повышения мощности СВЧ излучения для поддержания горения плазмы. С другой стороны, если вкладываемая мощность будет слишком велика для данного давления, разряд будет не стабилен и начнет срывать на стенки камеры, приводя к их разрушению. По сравнению с плазменными реакторами других типов в СВЧ реакторах были достигнуты рекордные скорости роста УНС 60-100 мкм/час для реакторов [47, 104, 105] ТМ типа и 38 мкм/час для реактора ТЕ типа [4].

Главным недостатком применения СВЧ разряда для осаждения углеродных пленок является принципиальная невозможность получения однородной плазмы большого объема, ведь длина волны СВЧ излучения (порядка сантиметров) сравнима с размерами камеры. В известных работах по осаждению УНС в СВЧ разряде, удавалось добиться однородного осаждения на подложках площадью 1×1 см² [47, 104-106], тогда как для ИВЧ разряда диаметр подложек составлял ~4 см [35]. Для алмазных же пленок в промышленных реакторах проводится однородное осаждение на подложках диаметром 10 см со скоростями 10 мкм/ч, тогда как для ИВЧ разряда была показана возможность получения однородной плазмы над поверхностью диаметром 30 см [107]).

В таблице 1 собраны данные о синтезе УНС указанными выше методами, описанные в работах различных авторов.

Таблица 1. Параметры синтеза УНС различными методами, полученные из литературы.

| Работа | Тип разряда и электродов | Площадь подложки | Газы | Давление | Ток | Напряжение | Скорость роста | Подложка | Температура |
|--------|-------------------------------|---------------------|--------------------------------------|----------|-----------------------|------------|----------------|------------|-------------|
| [74] | РПТ, параллельные пластины | D=5 см | CH ₄ /H ₂ | 75 Тор | 0,5 А/см ² | 800 В | 1,5 мкм/час | Si, Ni | 1000 |
| [41] | РПТ, Параллельные пластины | 1x1 см | CH ₄ /H ₂ | 200 Тор | | | 3 мкм/час | Si | 900-1000 |
| [75] | РПТ, Параллельные пластины | 0.5x0.5 см | CH ₄ /H ₂ | 150 Тор | | | 9 мкм/час | Si | 1000 |
| [76] | РПТ, Параллельные пластины | 1x1 см | CH ₄ /H ₂ | 120 Тор | 1 А | 750-800 В | ~2-3 мкм/час | Si | 800-850 |
| [77] | РПТ | | CH ₄ /H ₂ | 75 Тор | | | | Ni | 1000 |
| [78] | РПТ, между электродами 3 см | | C ₂ H ₂ | 3.75 Тор | | | | Cu, Si | 750 |
| [79] | РПТ, между электродами 3 см | | CH ₄ /H ₂ | 120 Тор | 1 А | <800 В | | Si/алмаз | 700-800 |
| [80] | РПТ | | CH ₄ /H ₂ | 75 Тор | | | | | 1075 |
| [42] | РПТ, катод игла, плоский анод | 1x1 см, неоднородно | Ar/ethanol | 1 атм | 1,3 мА | 2.2 КВ | ~4 мкм/час | Si, Cu, SS | 700 |
| [81] | РПТ, катод игла, плоский анод | D=1 см, неоднородно | Ar/CH ₄ /H ₂ O | 1 атм | 1,3 мА | 2.15 КВ | ~18 мкм/час | | |

| | | | | | | | | | |
|------------------|---|------------|--|----------|--------------------------------|--------------------|--|---|----------------------------------|
| | | НО | | | | | | | |
| [57] | РПТ, катод игла, плоский анод | | Ag/ CH ₄ /H ₂ O | 1 атм | | | ~12 мкм/час | SS | |
| [82] | РПТ, судя по всему аномальный режим | | CH ₄ /H ₂ /Ar | 100 мТор | | 50-250 В, ~3кВт | | Ni, Ni/ITO, Ni/Cr на кварце | |
| [68] | РПТ, судя по всему аномальный режим | 2.5x2.5 см | CH ₄ /H ₂ /Ar | 100 мТор | 3 кВт | | 10 мкм/час | Si | 700 |
| [98], [96], [97] | ЕВЧ + ИВЧ спираль | D~4 см | ЕВЧ: CF ₆ , CH ₄ , C ₂ F ₆ , CHF ₃ ИВЧ: H ₂ | 100 мТор | ЕВЧ: 100 Вт ИВЧ: 400 Вт | | 0.2 мкм/час (вертикальные для CF ₆ , C ₂ F ₆ , CHF ₃ , для CH ₄ хуже) | Si, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ | 500 (не указан способ измерения) |
| [94], [92] | ЕВЧ (межэлектродное расстояние несколько мм) + плазменная струя | | ЕВЧ: Ag Плазменная струя: C ₂ H ₂ /H ₂ | 750 мТор | 250 Вт | | | Si/Ni | 700 |
| [99] | ЕВЧ (100МГц) + СВЧ РПВ | D~5 см | ЕВЧ: C ₂ F ₆ СВЧ РПВ: H ₂ | 800 мТор | ЕВЧ: 300 Вт СВЧ РПВ: 250 Вт | | 3.2 мкм/час | Si | 930 |
| [9] | ЕВЧ (100МГц) + СВЧ РПВ | | ЕВЧ: C ₂ F ₆ СВЧ РПВ: H ₂ | 1.2 Тор | ЕВЧ: 270 Вт СВЧ РПВ: 250 Вт | | 3 мкм/час | Si | 600 |
| [101] | ИВЧ катушка | | CH ₄ /H ₂ | 90 мТор | 900 Вт | | 2 мкм/час | Si, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Mo, Zr, Ti, Hf, Nb, W, Ta, Cu, SS | 700 |
| [35] | ИВЧ катушка | D~5 см | C ₂ H ₂ /H ₂ | 35 мТор | 1000 Вт | | 16 мкм/час | Si | 600 |
| [100] | ИВЧ катушка | | CH ₄ /Ar | 10 мТор | 500 Вт | | 3.6 мкм/час | Si, Si/SiO ₂ /Ti | 700 |
| [106] | СВЧ ТЕ + DC bias (185 V) | 1x1 см | CH ₄ /H ₂ | 1 Тор | 500 Вт | | | Si, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ | 650-700 |
| [4] | СВЧ ТЕ + DC bias (200 V) | | CH ₄ /H ₂ | 1.6 Тор | 500 Вт | | 38 мкм/час (идеально вертикальные) | Si | 550 |
| [47] | СВЧ ТМ | 1x1 см | CH ₄ /N ₂ | 40 Тор | 900- 1300 Вт | | 96 мкм/час | Si | >1000 |
| [105] | СВЧ ТМ | 1.1x1.1 см | C ₂ H ₂ /N ₂ /Ar, CH ₄ /N ₂ /Ar | 100 Тор | 800 Вт | | 60 мкм/час | Si | 650- 1000, 1000- 1300 |
| [104] | СВЧ ТМ | 1x1 см | CH ₄ /N ₂ | 40 Тор | 800 Вт | | 90 мкм/час | Si | 1250 |

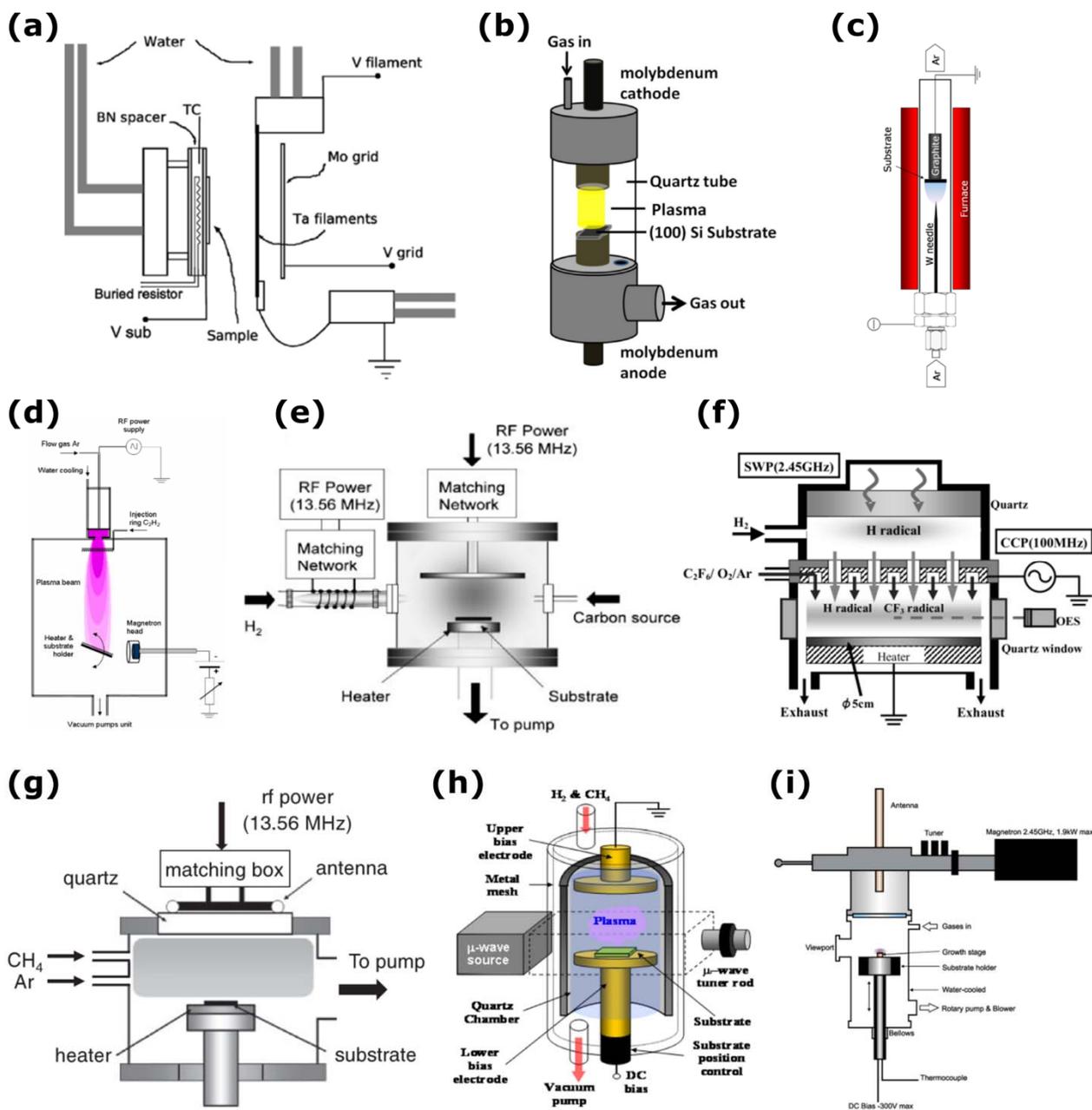


Рис. 15 Схематические изображения реакторов для ГХО УНС: методом горячей нити с дополнительным электродом (a) [73]; в РПТ (b) [76]; в РПТ при атмосферном давлении (c) [42]; в плазменной струе ЕВЧ разряда (d) [94]; в ЕВЧ разряде с внешним ИВЧ источником Н радикалов (e) [96]; в ЕВЧ разряда (с частотой 100 МГц) с внешним СВЧ источником Н радикалов (f) [99]; в ИВЧ разряде с антенной в виде катушки (g) [100]; в СВЧ разряде с Н-волной с дополнительными электродами для создания поля смещения (h) [108]; в СВЧ разряде с Е-волной (i) [109].

1.4. Механизмы роста УНС

В отличие от процессов ГХО графена на различных поверхностях и каталитического роста углеродных нанотрубок, для которых были разработаны общепризнанные модели, механизмы бескаталитического плазмохимического осаждения

углеродных наностенок по-прежнему оставляют много вопросов. Так или иначе, все исследователи выделяют три основных стадии осаждения УНС (рис. 16) [1, 41, 71, 110-112]:

- 1) Образование на подложке горизонтального подслоя
- 2) Нуклеация вертикальных наностенок
- 3) Вертикальный рост наностенок

Рассмотрим их подробнее.

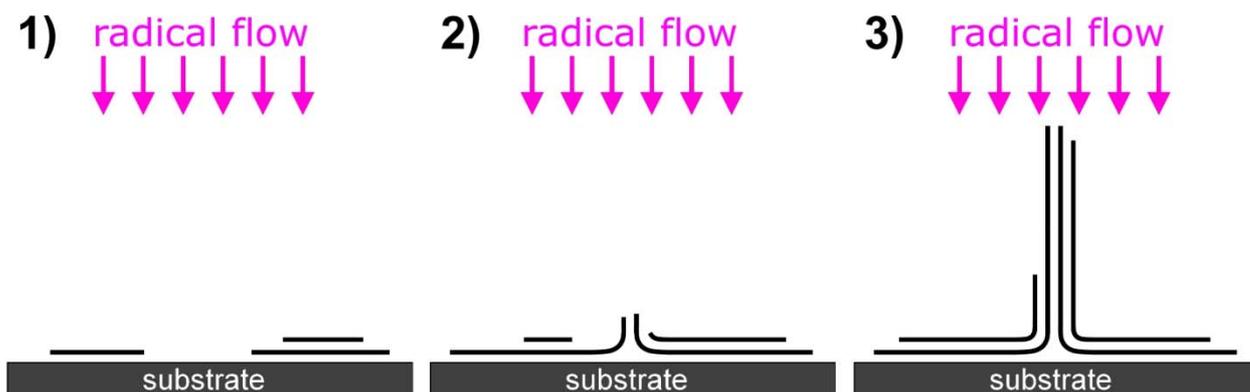


Рис. 16 Схематическое изображение различных этапов осаждения УНС: 1) образование подслоя; 2) нуклеация вертикальных наностенок; 3) вертикальный рост УНС.

1.4.1. Образование подслоя.

Практически во всех известных работах отмечается, что росту УНС предшествует образование на подложке горизонтального графенообразного подслоя. Если материал подложки является карбидообразующим (как, например, кремний), то образованию подслоя предшествует также образование карбида данного материала [41, 112]. Если несоответствие кристаллических структур подложки и графита не слишком велико, то образование графитообразного подслоя происходит непосредственно на поверхности подложки, в противном же случае образующийся подслоем на начальном этапе содержит значительную долю аморфного углерода (смесь sp^2 и sp^3 фаз углерода) (рис. 17) [112]. При определенных условиях на начальной стадии осаждения на подложке могут образовываться алмазоподобные кристаллиты, которые в дальнейшем, как и пространство между ними покрываются графитообразным подслоем [41, 113]. При этом важную роль в образовании подслоя играют структурные дефекты на поверхности подложки, возникающие в том числе при ионной бомбардировке [83]. Предварительное создание на подложке подобных дефектов (т.н. процедура посева) значительно ускоряет образование

на ней подслоя при осаждении УНС [41, 83]. В работе [114] на основе данных рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния показано, что образующийся на начальной стадии роста УНС на подложке графитообразный подслоя состоит из разориентированных графеновых слоев с турбостратированным типом упаковки, что, судя по всему, и является определяющим фактором для нуклеации вертикальных наностенок.

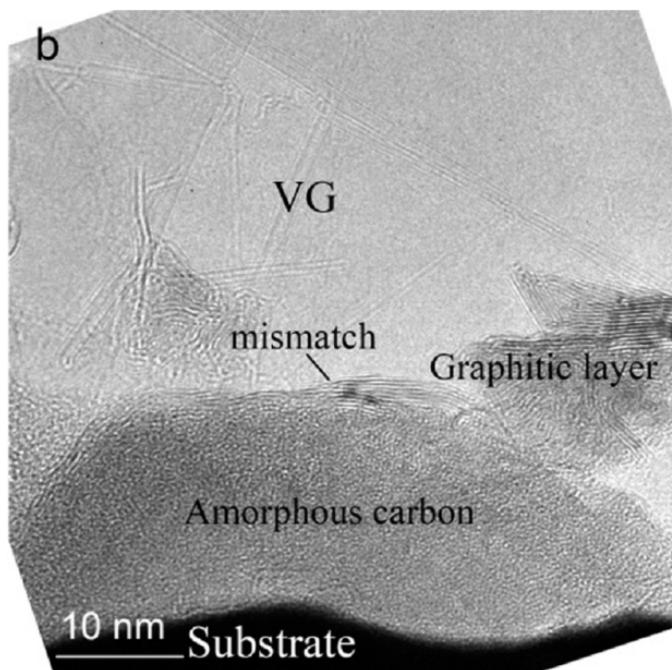


Рис. 17 Микрофотография подслоя на начальной стадии роста УНС, состоящего из аморфного углерода и графитообразных слоев, полученное на ПЭМ [110].

1.4.2. Нуклеация

Ключевым моментом осаждения УНС является изменение направления роста графеноподобного подслоя с горизонтального на вертикальное, и нуклеация, таким образом, вертикальных наностенок. Анализ снимков растущих пленок на начальной стадии нуклеации УНС, полученных при помощи просвечивающего электронного микроскопа, позволяет сделать вывод, что вертикальный рост УНС обусловлен столкновением и искривлением нарастающих друг на друга горизонтальных графеноподобных плоскостей подслоя (рис. 18 а) [41, 110]. Судя по всему, подобное поведение графеноподобных слоев обусловлено, как указывалось выше, их разориентированностью друг относительно друга на подложке [114], в результате чего при разрастании отдельные горизонтальные слои не срастаются вместе в один слой, а продолжают расти совместно в вертикальном направлении. Данное предположение коррелирует с тем фактом, что образующиеся в результате описанного процесса

наностенки имеют турбостратированную упаковку, т.е. состоят из разориентированных графеновых плоскостей [115]. Подобный механизм образования вертикальных наностенок наблюдался напрямую при осаждении графена методом молекулярно лучевой эпитаксии в местах соприкосновения разориентированных друг относительно друга доменов двухслойного графена (рис. 18 b) [116].

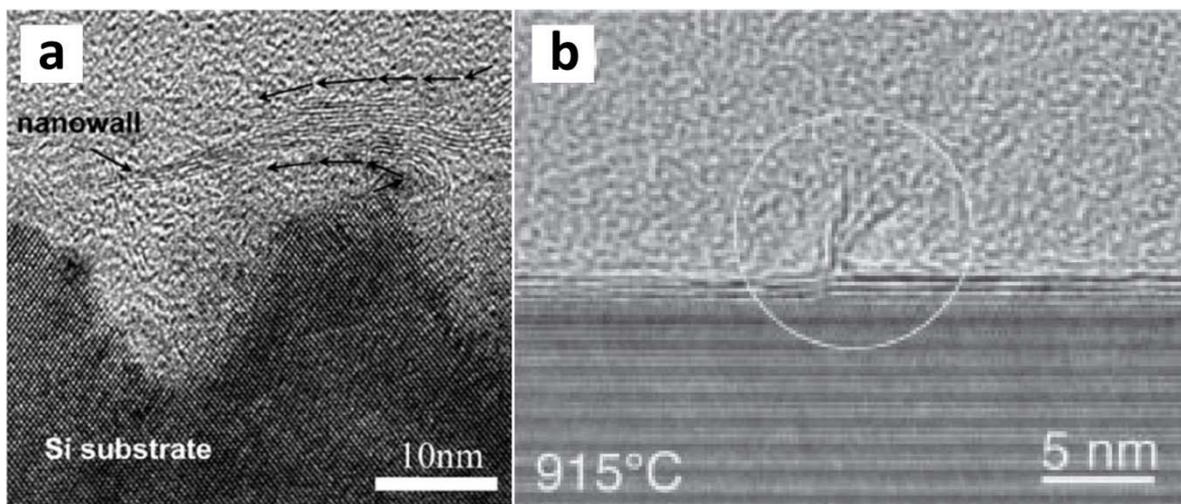


Рис. 18 Нуклеация наностенок при столкновении горизонтальных графеновых слоев при плазмохимическом осаждении УНС (a) [41] и при осаждении графена методом молекулярно-лучевой эпитаксии (b) [116].

Таким образом, два фактора приводят к вертикальному росту УНС вместо эпитаксиального осаждения графена: разориентированность подслоя и обилие углеводородных радикалов. Осаждение графена обычно проводится без зажигания плазмы путем термической активации газовой смеси, поэтому происходит значительно менее интенсивно и определяется взаимодействием газа с поверхностью подложки. При этом в зависимости от материала подложки возможны два механизма [117]. В случае металлов растворяющих углерод (например, никель) при нагревании происходит растворение и накопление углерода в подложке, а затем его сегрегация на поверхности в виде графеновой пленки при остывании. В этом случае возможно образование складок, но не вертикальных наностенок с разорванными связями на свободных границах. В случае металлов, не растворяющих углерод, поверхность которых служит катализатором разложения углеводородов (например, медь), происходит непосредственное осаждение на поверхности графеновой пленки в течение всего времени синтеза. При этом, как и в случае образования подслоя при росте УНС, пленка может образовываться в результате срастания разориентированных графеновых доменов. Эти домены, однако, не нарастают

друг на друга и не продолжают расти в вертикальном направлении, т.к. с их замыканием прекращается каталитическое разложение углеводородов металлической поверхностью.

Также в качестве механизма приводящего к изменению ориентации графеноподобных слоев подслоя с горизонтальной на вертикальную иногда указывается действие электрического поля в плазменных реакторах [111]. Однако, даже если этот механизм и имеет место, то не является определяющим фактором, т.к. рост УНС наблюдался и при полном отсутствии электрического поля при осаждении методом горячей нити [34, 72].

1.4.3. Вертикальный рост

После нуклеации УНС начинается их линейный рост, приводящий к увеличению высоты и ширины наностенок. По мере увеличения ширины наностенок отдельные наностенки сталкиваются друг с другом, образуя на подложке самоподдерживающуюся структуру, их рост в ширину прекращается, и далее увеличивается лишь их высота. При этом в литературе встречаются две интерпретации механизмов линейного роста УНС:

1) Встраивание углеводородных радикалов на свободной границе УНС, поступающих к ней в результате поверхностной диффузии после их адсорбции на боковой поверхности УНС. Подобный механизм роста УНС предлагается в работе [111]. Авторы обосновывают его тем, что энергия адсорбции атома углерода на поверхности графита (1.8 эВ) значительно превышает диффузионный барьер (0.13 эВ), что должно способствовать эффективной диффузии углеродных атомов по поверхности УНС. Авторы работы [110], взяв за основу механизм поверхностной диффузии, разработали математическую модель, с помощью которой попытались объяснить форму границ отдельных графеновых слоев многослойной наностенки (т.н. atomic steps), расположенных в виде концентрических окружностей, берущих начало у основания наностенки. Однако, как представляется, подобное объяснение не является единственно возможным и наблюдаемая структура УНС может быть объяснена и без использования механизма поверхностной диффузии.

2) Непосредственное встраивание углеводородных радикалов на свободной границе УНС. Аргументы в пользу данного механизма приведены в работе [41]. В ней указывается, что в отличие от атомов углерода, диффузия по поверхности наностенки метильных радикалов, которые рассматриваются авторами в качестве основных радикалов, обеспечивающих рост УНС, затруднена. Так, энергия адсорбции метильного

радикала на поверхности графена составляет ~ 0.68 эВ [118], тогда как величина диффузионного барьера сравнима или даже превышает это значение и составляет 0.6-0.8 эВ [119, 120]. Более того, в присутствии адсорбированного на поверхности графена водорода, диффузионный барьер может увеличиваться до 2.24 эВ [120]. Кроме того, в работе [41] приводится чисто феноменологический аргумент в пользу данной модели роста УНС. Так, масса отдельной наностенки $m \sim l^2$, где l - ее характерный линейный размер. В случае роста УНС за счет непосредственного встраивания радикалов на свободной границе скорость изменения массы наностенки $dm/dt \sim l$, из чего следует, что $l \sim t$. В случае же учета диффузии радикалов по поверхности $dm/dt \sim l^2$, из чего следует, что $l \sim e^t$. Результаты экспериментов показали линейную зависимость высоты УНС от времени (как и во многих других работах [97, 98]), что подвергает сомнению вклад поверхностной диффузии в рост УНС.

Вообще говоря, вопрос радикалов, участвующих в росте УНС остается малоизученным. Так, в углеводородной плазме различными спектроскопическими методами, о которых пойдет речь в п.5, фиксировалось наличие радикалов C_2 и CH_3 , в связи с чем, данные радикалы зачастую рассматриваются, как определяющие структуру УНС [71]. Однако, данный подход некорректен, ведь реальный состав плазмы намного сложнее, и для его количественного исследования требуется применение различных спектроскопических методов или численных теоретических моделей. При этом стоит отметить, что в то время как существуют теоретические модели, показывающие возможность роста графена, за счет метильных радикалов [121], для радикалов C_2 подобных моделей нет, и выводы о его участии в росте УНС неправомерны.

Отдельно стоит отметить направляющее действие электрического поля на линейный рост УНС. Так, помещение на подложку заземленных металлических объектов создает локальное электрическое поле, приводящее к одинаковой ориентации УНС вдоль линий поля в этой области (рис. 19 а) [111, 122, 123]. Перпендикулярное подложке электрическое поле улучшает вертикальную ориентацию УНС. В работе [4] были синтезированы УНС высотой 38 мкм в плазме СВЧ разряда при включении дополнительного поля смещения величиной 100 В. Несмотря на столь большую высоту УНС сохранили идеальную вертикальную ориентацию (рис. 19 b, c). Однако при уменьшении величины поля смещения до 50 В УНС переставали расти строго вертикально.

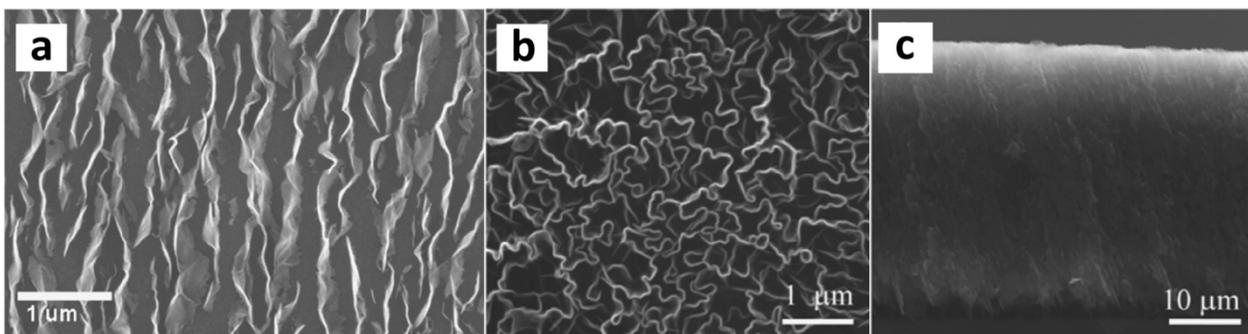


Рис. 19 а) Параллельно ориентированные в направлении плоскости кремниевой подложки УНС вблизи заземленного металлического цилиндра. Ориентация УНС совпадает с радиальным направлением цилиндра [111]; УНС осажденные в плазме СВЧ разряда при включении поля смещения величиной 100 В (b – вид сверху, c – вид сбоку) [4].

Помимо перечисленных трех стадий роста УНС реже отдельно выделяют четвертую стадию, идущую после или одновременно с третьей, в которой рассматривают различные процессы на поверхности растущих УНС. Так, эта стадия частично рассматривалась в работе [41], где обсуждался вопрос образования со временем на поверхности УНС конических углеродных нанотруб. Однако в целом, процессам, происходящим на поверхности УНС, практически не уделено внимания в литературе, хотя они играют существенную роль в росте УНС, во многом определяющую их структуру. Данный вопрос будет подробно рассмотрен в Главе 4 настоящей диссертации.

1.5. Экспериментальные и теоретические методы исследования радикального состава плазмы

Несмотря на определенные достижения в плазмохимическом газофазном осаждении УНС различной морфологии до сих пор нет четкого представления о механизмах роста подобных пленок и влиянии радикального состава плазмы на их микроструктуру и функциональные свойства. До сих пор многие исследования в этом направлении ограничивались установлением эмпирических закономерностей между параметрами синтеза и свойствами получаемых пленок. Однако, чтобы понять природу протекающих в плазме процессов осаждения пленок, нужно отталкиваться не от внешних экспериментальных параметров, а от параметров самой плазмы, в частности отслеживать концентрации углеводородных радикалов и ионов, присутствующих в плазме вблизи подложки. Для этой цели могут использоваться различные экспериментальные методы диагностики состава плазмы, такие, как масс-спектрометрия и другие спектроскопические методы, а также численное моделирование. Рассмотрим эти методы более подробно.

1.5.1. Масс-спектрометрия

При помощи масс-спектрометрии (МС) исследуются непосредственно ионы, находящиеся в плазме. Через небольшое отверстие в экстракторе, вводимом в плазменную область, ионы попадают в квадрупольный анализатор, на который подается переменное электрическое поле определенной величины и частоты, таким образом, что пролететь анализатор насквозь могут лишь ионы с определенным соотношением массы и заряда M/Q , тогда как остальные ионы гибнут на его стенках [124, 125]. Для исследования нейтральных молекул и радикалов, попадающие в масс-спектрометр частицы дополнительно ионизируются пучком электронов. Типичный масс-спектр углеводородной плазмы (СВЧ разряда на основе электрон-циклотронного резонанса в чистом метане) представлен на рис. 20 а. Видно, что доминирующими частицами являются молекулы метана CH_4 и метильные радикалы CH_3 , с соотношениями M/Q равными 16 и 15, соответственно. Небольшой сигнал от частиц с соотношениями M/Q равными 17 и 18 обусловлен наличием изотопов углерода ^{13}C в молекулах метана и молекулами воды, присутствующей в камере в виде примеси. При ионизации попадающих в масс-спектрометр частиц электронным пучком ионы, соответствующие исследуемым частицам, могут также образовываться в результате взаимодействия электронов с другими частицами. Так, например, при исследовании метильных радикалов, образующийся в результате прямой ионизации $\text{CH}_3 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + 2e$ ион CH_3^+ может также образовываться в результате диссоциативной ионизации метана $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$ [126]. Чтобы исключить из рассмотрения ионы, образовавшиеся в побочных реакциях используют технику измерения, носящую название appearance mass spectroscopy или threshold ionization mass spectrometry (TIMS) [125-129]. Для этого предварительно получают зависимость тока на детекторе от энергии пучка ионизирующих электронов в исходной рабочей смеси и при зажигании разряда (рис. 20 б). Различные каналы образования рассматриваемого иона имеют различные пороги ионизации (так, например 9.8 и 14.3 эВ для прямой и диссоциативной ионизации CH_3^+), поэтому по характеру профиля получаемой зависимости, определяют диапазон энергий, в котором реализуется лишь реакция прямой ионизации (<14 эВ на рис. 20 б). Уменьшение энергии электронов, однако, уменьшает сечение ионизации. Данная проблема решается при использовании фотоионизации исследуемых частиц, для чего, однако, требуется достаточно мощный

источник УФ излучения на определенной длине волны, что усложняет метод МС, называющийся в этом случае photoionization mass spectrometry (PIMS) [130].

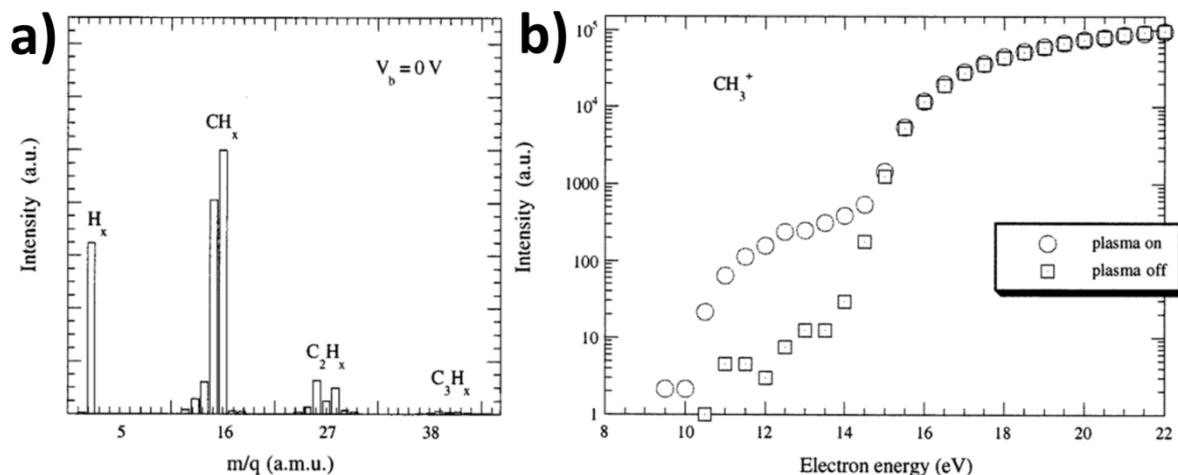


Рис. 20 а) Масс-спектр CH₄ плазмы СВЧ разряда в режиме электрон-циклотронного резонанса [125]; б) Зависимость выходного тока масс-спектрометра для CH₃⁺ ионов (M/Q=15) от энергии пучка электронов в исходной рабочей смеси в чистом метане (квадраты) и при зажигании плазмы (круги) [125].

Одной из главных проблем МС при исследовании свободных радикалов является возможность их реакций с другими частицами внутри масс-спектрометра, таким образом, что количество частиц, попавших на детектор, перестает соответствовать количеству частиц, прошедших в отверстие экстрактора из плазмы, а частицы с особенно коротким временем жизни невозможно зарегистрировать вовсе. Для уменьшения количества побочных реакций исследуемых частиц внутри спектрометра создаются условия высокого вакуума. Это ограничивает рабочее давление в реакторной камере до ~100 мТор (из-за наличия входного отверстия). Однако, максимально исключить взаимодействие частиц внутри масс-спектрометра позволяет создание коллимированного пучка частиц, распространяющихся строго параллельно. Выделение пучка из исследуемой газовой смеси происходит в два этапа. Сначала происходит сверхзвуковое расширение рабочей смеси, проходящей через отверстие экстрактора диаметром ~100 мкм при большом перепаде давления, после чего расположенным на некотором расстоянии скиммером диаметром 1 мм из расширяющегося газа выделяется параллельный пучок. При этом происходит дифференциальная откачка обоих объемов масс-спектрометра. Подобная схема носит название molecular beam mass spectrometry (MBMS) и представлена на рис. 21 [131]. Она позволяет проводить измерения в реакторных камерах с высоким давлением в десятки и сотни Тор.

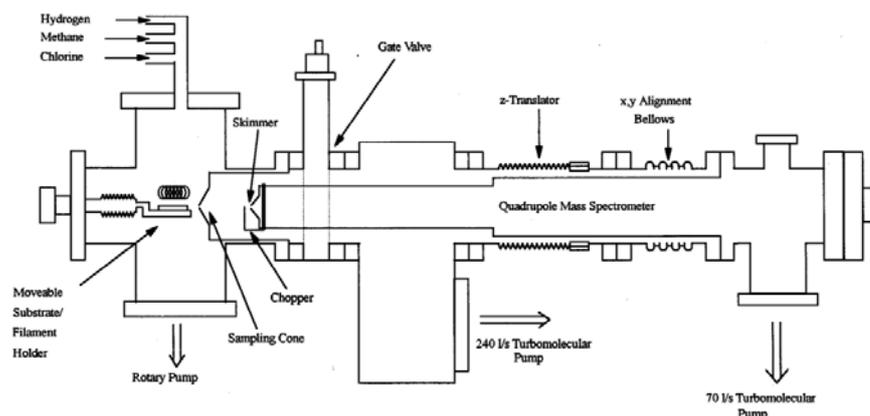


Рис. 21 Схематическое изображение масс-спектрометра с молекулярным пучком (molecular beam mass spectrometer), связанного с реактором ГХО методом ГН [131].

Калибровка МС для получения абсолютных концентраций частиц производится на основании сравнения известных концентраций стабильных молекул в рабочей смеси с интенсивностью соответствующего им сигнала детектора. МС позволяет одновременно исследовать большинство частиц, присутствующих в углеводородной плазме, однако, применение МС в каждом конкретном случае требует анализа возможных химических реакций с участием исследуемых частиц и оценки их влияния на получаемые результаты. В силу специфики измерений, МС в ряде случаев не обладает достаточным пространственным разрешением.

Альтернативой МС служат различные спектроскопические методы диагностики плазмы, основанные на изучении поглощения и испускания излучения исследуемыми частицами. Суть физических процессов, происходящих при использовании того или иного метода, схематически представлена на рис. 22. Рассмотрим более подробно каждый из этих методов.

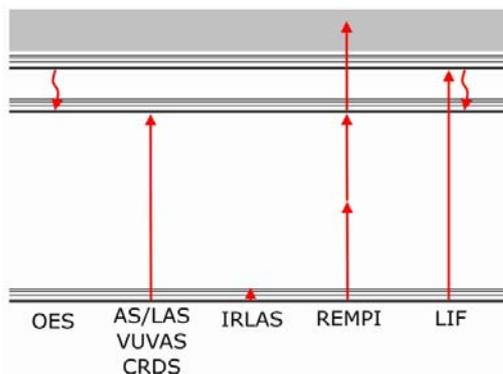


Рис. 22 Схематическое изображение физических процессов поглощения, испускания излучения и ионизации в различных спектроскопических методах.

1.5.2. Оптическая эмиссионная спектроскопия

Наиболее просто реализуемым методом диагностики частиц плазмы является оптическая эмиссионная спектроскопия (ОЭС, в иностранной литературе optical emission spectroscopy, OES), суть которой заключается в исследовании оптического излучения возбуждаемых в плазме частиц [105, 132-134]. На рис. 23 представлен типичный спектр оптической эмиссии углеводородной плазмы, на котором хорошо различимы линии излучения $H\alpha$ $H(n=3)\rightarrow H(n=2)$ ($\lambda=656.3$ нм), $H\beta$ $H(n=4)\rightarrow H(n=2)$ ($\lambda=486.1$ нм), полоса Свана $C_2(d^3\Pi_u)\rightarrow C_2(a^3\Pi_g)$ (основной пик ($v=0, v'=0$) полосы близок к ~ 516 нм) и полосы $CH(A^2\Delta)\rightarrow CH(X^2\Pi)$ ($\lambda \sim 431.4$ нм). Для проведения измерений ОЭС требуется лишь оптическая система, собирающая излучение и спектрометр. Простота данного метода позволяет использовать его для контроля параметров плазмы в режиме реального времени и исследования пространственных профилей эмиссии плазмы (различных линий и полос излучения) и позволила ему найти широкое распространение в практике. При помощи ОЭС исследуются непосредственно электронно-возбужденные частицы плазмы (M^*), т.к. интенсивность излучения напрямую связана с концентрацией излучающих компонент. Однако, при исследовании плазмы наибольший интерес вызывают не электронно-возбужденные, а основные состояния частиц (M), ввиду того, что их концентрации обычно на несколько порядков превышают концентрации излучающих компонент, вследствие чего последние оказывают минимальный эффект на общую плазмохимию и рост пленок. Концентрации же возбужденных частиц [M^*] не всегда однозначно связаны с концентрациями основных состояний [M]. Так, в случае возбуждения прямым электронным ударом $M+e\rightarrow M^*+e$ интенсивность возбуждения помимо концентрации основных состояний [M] и сечения реакции зависит от концентрации электронов и их энергии. Более того, возбужденные состояния M^* могут образовываться без участия основных состояний M , например в реакциях хемилюминесценции [135], диссоциативного возбуждения [136] и др. и в этом случае оценка концентрации [M] по интенсивности излучения вообще лишена смысла. Несмотря на это многие исследователи, используя лишь данные оптической эмиссионной спектроскопии, делают выводы о роли тех или иных радикалов в росте углеродных пленок, основываясь на сопоставлении интенсивности линий ОЭС и структуры осаждаемых пленок в различных режимах осаждения [105].

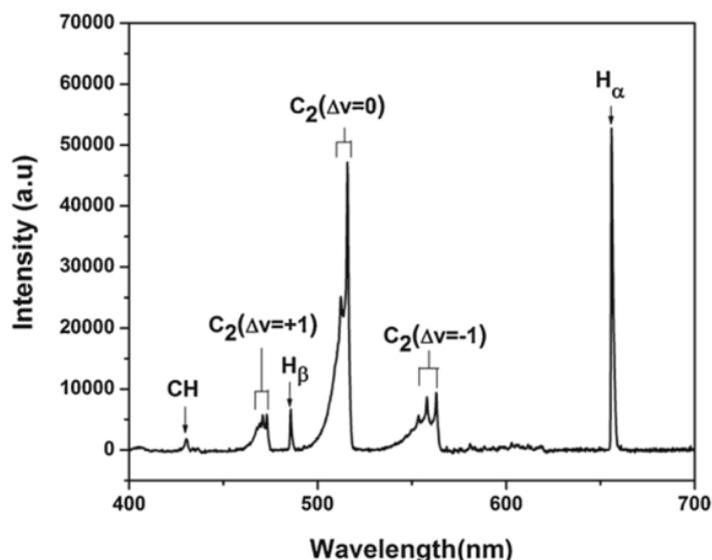


Рис. 23 Оптический эмиссионный спектр CH_4/H_2 плазмы СВЧ разряда [132].

Измерить относительные концентрации основных состояний частиц плазмы при помощи ОЭС возможно, используя метод актинометрии [133, 134], суть которого заключается в сравнении интенсивностей линий оптической эмиссии интересующих нас частиц X ($I_X = I_{X^* \rightarrow X + hv}$) и специально вводимых в газовую смесь в известном количестве частиц т.н. актинометра A ($I_A = I_{A^* \rightarrow A + hv}$). Для этого необходимо выполнение нескольких условий:

- 1) Актинометр вводится в незначительном количестве, не нарушая установившихся плазмохимических реакций;
- 2) Образование излучающих состояний, как исследуемых частиц, так и частиц актинометра происходит при возбуждении прямым электронным ударом основных состояний соответствующих частиц;
- 3) Сечения возбуждения для обеих частиц одинаковым образом зависят от энергии электронов и имеют одинаковые пороги;
- 4) Интенсивность тушения и других процессов с участием возбужденных состояний исследуемых частиц пренебрежимо мала.

В качестве актинометра зачастую (но не всегда) используются инертные газы, не участвующие в химических реакциях в плазме [133, 134]. Таким образом, концентрация основных состояний частиц актинометра $[A]$ известна и равна концентрации вводимого газа, а значит, любое изменение интенсивности линии I_A будет вызвано изменением электронной составляющей плазмы. Схожие механизмы возбуждения частиц X и A позволяют компенсировать влияние электронной составляющей на возбуждение частиц X ,

таким образом, что концентрация исследуемых частиц $[X]$ выражается простым соотношением

$$[X]=k \cdot [A] \cdot I_X / I_A , \quad (2)$$

где k некоторая константа. Однако, подбор актинометра для исследования конкретной эмитирующей частицы, удовлетворяющего всем вышеперечисленным условиям, является нетривиальной задачей и, вообще говоря, не всегда возможен. Чем менее строгим будет выполнение условий 1-4 тем более нелинейным будет соотношение (2) , что вызовет необходимость внесения поправочных коэффициентов [133, 134]. Так, например, в работах [134] и [133] показана возможность актинометрических измерений концентрации атомарного водорода в СВЧ CH_4/H_2 плазме в различных режимах осаждения алмазных пленок (при давлениях 20-150 Тор и вкладываемых мощностях 600-1500 Вт). В качестве актинометра был выбран аргон, при этом сравнивались интенсивности излучения возбужденных состояний $\text{H}(n=3)$ и $\text{Ar}(2p_1)$ (в обозначениях Пашена), имеющих близкие пороги возбуждения электронным ударом (12.09 и 13.48 эВ, соответственно). Сечения их возбуждения, однако, не точно пропорциональны, поэтому были рассчитаны коэффициенты возбуждения в зависимости от электронной температуры (T_e) и показано, что их отношение, чувствительное к T_e при низких электронных температурах, практически неизменно при $15000 \text{ K} < T_e < 20000 \text{ K}$, что позволяло использовать аргон в данных условиях в качестве актинометра. Также в этих работах было рассмотрено влияние параметров разряда на интенсивность различных каналов возбуждения исследуемых состояний и их нерадикационного распада и внесены соответствующие поправки в коэффициент k , учитывающие не пропорциональный характер зависимости (2).

Еще один недостаток ОЭС вытекает из принципа, лежащего в ее основе – ОЭС позволяет регистрировать лишь возбужденные частицы, излучающие в видимом (и ближнем УФ) диапазоне. Для углеводородной плазмы это H , H_2 , C_2 , C_3 и CH , тогда как реальная плазмохимия включает в себя на порядок больше компонент. Так, например, возбужденные состояния метила (CH_3), судя по многочисленным моделям участвующего в росте алмазных пленок [137-139] и углеродных наностенок [121], диссоциируют без излучения фотона [140]. Несмотря на это многие исследователи ограничиваясь лишь измерениями ОЭС и, находя определенные корреляции между интенсивностью линии излучения C_2 и структурой осаждаемых углеродных пленок (углеродных наностенок), делают вывод о критической роли данного радикала в их росте [105].

Решить проблему детектирования неизлучающих частиц и их количественного анализа позволяют спектроскопические методы, основанные на исследовании поглощения излучения внешнего источника частицами плазмы. Физический процесс, лежащий в основе спектроскопии поглощения, затрагивает непосредственно исследуемые частицы в основном состоянии, тогда как в ОЭС его связь с исследуемыми частицами опосредована через их возбужденные состояния.

1.5.3. Спектроскопия поглощения сплошного и лазерного излучения

При исследовании поглощения внешнего излучения частицами плазмы, сопровождающегося их переходом в электронно-возбужденные состояния с длинами волн соответствующих переходов, лежащих в видимой и УФ области могут применяться два принципиально разных типа внешнего излучения: со сплошным спектром (absorption spectroscopy, AS) и монохроматическое с изменяемой частотой (laser absorption spectroscopy, LAS). В первом случае в качестве источника излучения зачастую используется ксеноновая лампа, а для получения спектра поглощения излучения исследуемым веществом используется монохроматор [141-145]. Во втором случае в качестве источников излучения используются лазеры на красителях с накачкой эксимерным лазером, позволяющие получать монохроматическое излучение с изменяемой частотой (излучение в ближнем и среднем УФ диапазоне получают удвоением лазерной частоты с использованием нелинейных кристаллов) [146]. Для получения спектра поглощения в этом случае производится сканирование исследуемой линии поглощения путем изменения частоты лазерного излучения, а интенсивность прошедшего сигнала регистрируется фотодиодом. Несомненным достоинством использования сплошного излучения является простота данного метода. Однако, спектроскопия лазерного поглощения обладает двумя важными преимуществами. Во-первых, это существенно большая чувствительность, за счет возможности использования системы зеркал и многократного прохождения лазерного луча через исследуемую среду [95, 146-148]. Во-вторых, за счет использования монохроматического лазерного излучения спектральное разрешение ограничено не разрешающей способностью спектрометра, а лишь спектральной шириной лазерного излучения. Это позволяет получать спектры поглощения с более высоким разрешением и одновременно определять температуру исследуемых частиц по их вращательным линиям [149]. Главным же недостатком является сложность проведения эксперимента ввиду необходимости настройки

оптического резонатора. Также для каждой отдельной линии поглощения исследуемых частиц необходимо подбирать свой лазерный источник излучения с частотами, лежащими в соответствующем диапазоне. Кроме того, использование многократного прохождения излучения через исследуемую среду значительно уменьшает пространственное разрешение данного метода. Так, в работе [95] при 40 кратном отражении лазерного луча оно составляло 4 мм.

Для получения спектра поглощения плазмой внешнего излучения необходимо исключить из расчета излучение самой плазмы. Для этой цели проводят измерение четырех различных спектров: спектра суммарного излучения I_{total} , состоящего из излучения плазмы и расположенного за ней внешнего источника; спектра излучения внешнего источника $I_{external}$, измеряемого при выключенном разряде; эмиссионного спектра плазмы $I_{emission}$, измеряемого при выключенном внешнем источнике; фонового спектра I_{dark} при выключенном разряде и внешнем источнике. Коэффициент прозрачности при этом рассчитывается по формуле

$$T = (I_{total} - I_{emission}) / (I_{external} - I_{dark}). \quad (3)$$

Спектроскопия поглощения (как оптического, так и лазерного излучения) эффективно применяется для исследования концентрации метила в газовых смесях при осаждении углеродных пленок [141, 145, 146, 150]. Две линии поглощения CH_3 находится на длинах волн 215.8 и 216.4 нм ($B^2A'_1 \rightarrow X^2A''_2$) [151]. Вращательные линии CH_3 , как и у других многоатомных частиц, расположены близко друг к другу и не разрешаются даже при использовании лазерного излучения. Концентрация CH_3 радикалов в этом случае находится делением логарифма прозрачности на сечение поглощения на данной длине волны, для чего необходимы данные о температуре газа в области измерения. Данный метод позволяет определять концентрации CH_3 радикалов вплоть до $2 \cdot 10^{11} \text{ см}^3$, что соответствует коэффициенту поглощения 10^{-4} [141].

Спектроскопия поглощения используется и для определения концентраций излучающих частиц. Так, спектр поглощения для CH , как и эмиссионный спектр CH^* , включает в себя линии $A^2\Delta \leftarrow X^2\Pi(0-0)$ на 432 нм и $C^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi(0-0)$ на 314 нм. При этом более интенсивное свечение ксеноновой лампы на большей длине волны позволяет определять коэффициент поглощения вплоть до $2 \cdot 10^{-5}$ на 314 нм и до $1 \cdot 10^{-5}$ на 432 нм [145]. В спектре поглощения CH радикалов хорошо различима вращательная структура. Их линейная плотность рассчитывается при этом с использованием суммы сил осцилляторов для каждой линии перехода с весовыми коэффициентами распределения Больцмана для нижних вращательных уровней [142, 145].

Аналогично определяется концентрация C_2 радикалов по линии $C_2(d^3\Pi_u) \rightarrow C_2(a^3\Pi_g)$ (516 нм) [142-144] (рис. 24). В работах [142, 144] были измерены концентрации C_2 в СВЧ плазме в CH_4/H_2 , $Ar/H_2/CH_4$ и $Ar/H_2/C_{60}$ плазме в режимах осаждения алмазных пленок (50-100 Тор, 800 Вт) при различном соотношении газов, которые сопоставлялись с изменением интенсивности оптической эмиссии C_2^* . Была показана практически линейная зависимость между интенсивностью линии ОЭС и рассчитанными концентрациями C_2 при изменении различных параметров (соотношение газов, давление, температура подложки), что свидетельствует о том, что несмотря на зависимость от электронной составляющей плазмы интенсивность линии излучения C_2^* может служить для определения относительной концентрации C_2 радикалов в данном диапазоне параметров разряда (для других режимов это утверждение требует отдельной проверки). Это позволяет использовать ОЭС в данных условиях в качестве инструмента прямого контроля относительной концентрации C_2 радикалов, что предпочтительнее, ввиду большей чувствительности ОЭС (по подсчетам авторов до 10^8 см^{-3}) по сравнению с АС и простоты данного метода.

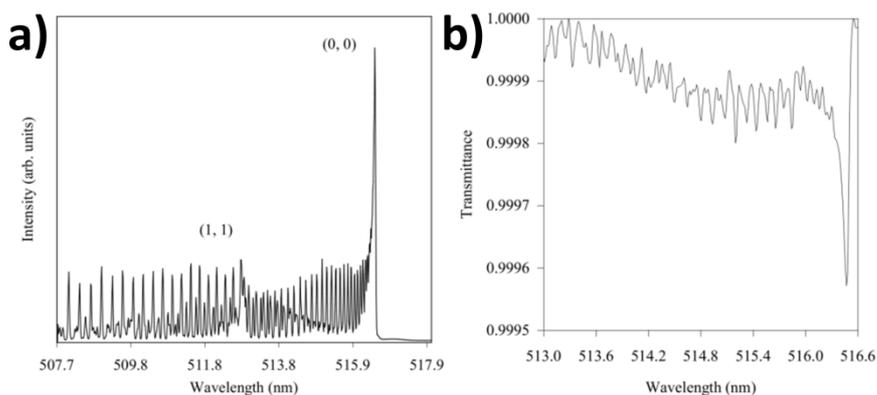


Рис. 24 а) спектр эмиссии C_2 радикалов, полоса Свана $C_2(d^3\Pi_u) \rightarrow C_2(a^3\Pi_g)$ ($\Delta v=0$); б) спектр поглощения излучения в полосе Свана C_2 радикалами [142].

Помимо указанных частиц спектроскопия поглощения позволяет регистрировать наличие многих других неизлучающих частиц (например, ацетилен [141]).

Стоит отметить, что, как и в случае ОЭС, несмотря на возможность двумерного сканирования объема плазмы, спектроскопия поглощения позволяет получать лишь интегральные характеристики плазмы по всей линии измерения, т.е. линейные концентрации исследуемых частиц. Получить усредненное значение абсолютной концентрации можно, поделив значение линейной концентрации на длину видимой области излучения плазмы, попадающей в объектив спектрометра. Для определения

концентрации метила такая оценка будет осложнена тем, что время жизни метильного радикала достаточно велико (7 мсек [148]) и заметное количество CH_3 радикалов может находиться за пределами плазменной области. При этом количественная оценка может осложняться еще и зависимостью сечения поглощения исследуемых частиц от температуры, непостоянной на линии измерения. Также спектроскопия поглощения обладает наименьшей чувствительностью из всех спектроскопических методов диагностики.

1.5.4. Спектроскопия затухания в оптическом резонаторе

Своеобразной модификацией спектроскопии лазерного поглощения является метод носящий название спектроскопии затухания в оптическом резонаторе (в иностранной литературе cavity ring down spectroscopy, CRDS), суть которого заключается в использовании не постоянного излучения, а короткого лазерного импульса (~15 нс), при этом регистрируется не относительное изменение интенсивности входного сигнала, а время угасания, за которое интенсивность излучения, выходящего из резонатора, падает в e раз. Коэффициент поглощения α при этом определяется формулой

$$\alpha L = \frac{t_r}{2} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right) \quad (4)$$

где L – длина пути поглощения, t_r – время однократного прохода лазерного импульса в резонаторе, t и t_0 – времена угасания импульса при наличии и отсутствии поглощающей среды в резонаторе, соответственно. Используемые в качестве источников излучения лазеры на красителях с накачкой эксимерными лазерами, позволяют получать импульсы длительностью до 10 нс. Этот метод обладает несколькими важными достоинствами. Во-первых, многократное прохождение излучения лазера через поглощающую среду позволяет измерять коэффициент поглощения вплоть до 10^{-7} [152]. При этом, как и в случае однократного прохождения лазерного луча через исследуемую среду, CRDS позволяет проводить ее двумерное сканирование с более высоким пространственным разрешением (0.5 мм [153]), нежели при многократном прохождении излучения под разными углами. Кроме того, время угасания сигнала не зависит от мощности лазера, поэтому флуктуации мощности излучения не влияют на измеряемый коэффициент поглощения. При помощи CRDS определяют концентрации CH_3 радикалов по переходу вблизи длины волны 216 нм [152, 153] и CN радикалов по переходу вблизи 431 нм [149].

1.5.5. Вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия поглощения

При исследовании электронных переходов с длинами волн меньше 200 нм спектроскопический метод носит название вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии поглощения (ВУФСП, в иностранной литературе vacuum ultraviolet absorption spectroscopy, VUVAS) в связи с тем, что излучение в данном диапазоне, называемое вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением, эффективно поглощается атмосферным кислородом, и все измерения необходимо производить в вакууме. Стандартные оптические материалы (например, кварц) также эффективно поглощают ВУФ-излучение, поэтому в качестве материала для фокусирующих линз используется фторид магния MgF_2 [96], обладающий достаточным коэффициентом пропускания для излучения с длиной волны >120 нм. Все это значительно усложняет проведение спектроскопических измерений. Также возникают трудности с поиском эффективных источников столь коротковолнового излучения. Обычно для этой цели используются т.н. источники резонансного излучения, представляющие собой микроразрядные лампы, в плазме которых присутствуют исследуемые частицы, таким образом, что эмитируемое ими излучение резонансно возбуждает основные состояния этих же самых частиц, но находящихся в исследуемой среде. Так, например, при исследовании основных состояний атомов водорода переход на первое возбужденное состояние происходит на длине волны 121.6 нм (линия L_α), а в качестве источника излучения применяется водородная микроразрядная лампа с полым катодом (рис. 25 а) [96, 154, 155]. Использование подобного источника резонансного излучения усложняет количественную интерпретацию данных, ведь для нее необходимо знать профиль линии L_α излучения лампы. Измеряемая экспериментально интенсивность поглощения в этом случае описывается формулой

$$G(kL) = \frac{\int f_1(\nu)[1 - \exp\{-kf_2(\nu)L\}]d\nu}{\int f_1(\nu)d\nu} \quad (5)$$

где $G(kL)$ – интенсивность поглощения, ν – частота, $f_1(\nu)$ – профиль линии L_α излучения водородной лампы $f_2(\nu)$ – профиль поглощения излучения атомами водорода в плазме, k – коэффициент поглощения на центральной частоте линии (таким образом, $f_2(\nu)$ нормирована на единицу на центральной частоте), L – длина пути поглощения. В работе [155] представлен метод получения аналитического выражения для функции $f_1(\nu)$ используемой лампы путем сравнения расчетных зависимостей $G(kL)$ с варьируемыми параметрами в $f_1(\nu)$ и экспериментальной зависимости $G(kL)$ при изменении мощности разряда (относительное изменение оптической толщины плазмы, связанной с концентрацией атомов водорода в плазме, рассчитывалось актинометрическим методом).

Вообще говоря, в спектре водородной лампы линия атомарного излучения имеет характерный профиль на фоне сплошного излучения молекулярного водорода. Уменьшением парциального давления водорода в водородной лампе добиваются уменьшения сплошного спектра до незначительного уровня [155]. Профиль поглощения излучения атомами водорода $f_2(\nu)$ полагается гауссовым с соответствующей температурой [155].

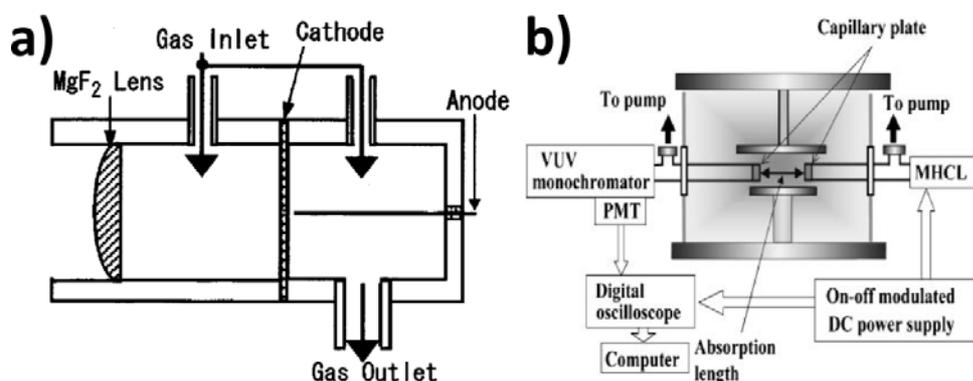


Рис. 25 а) Схематическое изображение микроразрядной лампы с полым катодом [155]; б) Схема измерения концентрации атомов водорода методом VUVAS в реакторе ЕВЧ реакторе ГХО [96].

Из-за достаточно большого сечения поглощения атомами водорода ВУФ излучения при проведении ВУФСП измерений может возникнуть эффект насыщения, приводящий к нарушению закона Бугера, когда значительная часть внешнего излучения атомарной линии $L\alpha$ лампы поглощается в плазме. Для решения этой проблемы приходится сокращать путь излучения в поглощающей среде. Так, в работах [96, 154] для этой цели в область плазмы вводились две металлические трубки с капиллярными пластинами, служащие входом и выходом для излучения и механически ограничивающие его взаимодействие с плазмой (рис. 25 б). Также существует проблема возможного фонового поглощения высокоэнергетического ВУФ-излучения другими углеводородными компонентами плазмы. В работе [154] для решения этой проблемы помимо исследования поглощения плазмой линии $L\alpha$ водородной лампой исследовалось также поглощение близлежащих линий азотной лампы, происходящее с участием только фоновых частиц, при этом последний спектр вычитался из первого.

Помимо резонансного излучения, может применяться также лазерное ВУФ-излучение. В работе [156] исследовалась концентрация атомов фтора по линиям поглощения на длинах волн 95.48 и 95.55 нм. Необходимое излучение генерировалось с использованием процессов двухфотонного поглощения и четырехволнового смешения в

ксеноне. Это позволило исключить фоновое поглощение другими частицами путем исследования поглощения на слегка сдвинутых относительно основных линий частотах, подобно тому, как это было сделано в [154] с использованием азотной лампы.

В работе [157] в качестве источника ВУФ излучения использовалось синхротронное излучение с длиной волны >114 нм, что позволило помимо атомарного водорода регистрировать также атомарный углерод, имеющий пики поглощения на длинах волн 165.8, 156.1, 132.9, 128.0 и 127.7 нм. Также регистрировался CH_3 радикал по линии поглощения на длине волны 150.3 нм. Однако, подобный метод не применим в лабораторных условиях.

1.5.6. Инфракрасная лазерная спектроскопия поглощения

Для частиц, состоящих из двух и более атомов, появляется возможность исследования спектра поглощения ИК излучения при колебательно-вращательных возбуждениях [95, 147, 148]. В качестве источников излучения используются полупроводниковые лазеры, для которых имеется возможность изменения частоты излучения в определенном диапазоне. Грубая регулировка частоты осуществляется изменением рабочей температуры, тогда как тонкая настройка частоты при сканировании линии поглощения осуществляется изменением величины тока. Данный метод носит название инфракрасной лазерной спектроскопии поглощения (в иностранной литературе *infrared laser absorption spectroscopy, IRLAS*) и обладает теми же достоинствами и недостатками, что и спектроскопия лазерного поглощения в УФ и видимом диапазонах. К его достоинствам относятся возможность повышения чувствительности за счет использования системы зеркал и многократного прохождения лазерного луча через исследуемую среду [95, 147, 148], а также возможность одновременного измерения температуры исследуемых частиц по вращательным состояниям CH_4 и C_2H_2 (правда, в этом случае реально диагностируется только холодная область, а не плазма) [158] или по доплеровскому уширению отдельной линии поглощения [159]. Недостатками его являются сложность измерений, необходимость подбора лазера для каждой исследуемой частицы и плохое пространственное разрешение. При этом в отличие от спектроскопии лазерного поглощения в УФ диапазоне в ИК диапазоне невозможно использование методики CRDS, т.к. для полупроводниковых лазеров невозможно получение импульса достаточно малой длительности. При помощи IRLAS определяют концентрации метильных радикалов в плазме [95, 147, 148], при этом рассматриваются ν_2 и ν_3

колебательные переходы, на длинах волн 16 и 3 мкм [160]. Так же этот метод используется и для определения концентраций других углеводородных компонент (например молекул CH_4 , C_2H_2 и C_2H_6 [147]).

1.5.7. Резонансно усиленная многофотонная ионизационная спектроскопия

Для измерения концентрации атомов водорода часто применяется метод, носящий название резонансно усиленной многофотонной ионизационной спектроскопии (в иностранной литературе resonance enhanced multiphoton ionization, REMPI), заключающийся в резонансном поглощении основным состоянием атома водорода ($n=1$) нескольких фотонов когерентного лазерного излучения, с переходом его в первое возбужденное состояние ($n=2$) и последующей ионизации при поглощении дополнительного фотона. Образующиеся при этом электроны собираются электрическим зондом, расположенным вблизи фокуса лазерного луча (рис. 26 а), а получаемый спектр представляет собой зависимость электрического тока от изменяемой частоты лазерного излучения (рис. 26 б). Для корректного проведения эксперимента необходимо добиться насыщения электронного тока, т.е. работать в таком диапазоне подаваемых на зонд напряжений, когда все образованные в результате ионизации электроны попадают на детектор, однако, набираемая ими при этом энергия еще не достаточно велика для ионизации других частиц при соударениях. По сравнению с ВУФСП этот метод намного проще, т.к. не требует наличия источника ВУФ-излучения и соответствующей сложной техники проведения эксперимента. Кроме того, воздействие менее высокочастотным излучением уменьшает вероятность его фонового поглощения другими частицами. Также этот метод позволяет получить более высокое пространственное разрешение, в том числе в некоторых случаях трехмерное. Так, в работе [161] детектирование водорода проводилось по схеме 2+1, при чем возбуждение $n=1 \rightarrow n=2$ (122 нм) происходило при поглощении двух фотонов от разных лазеров с длинами волн 266 и 224 нм, а третий фотон, необходимый для ионизации мог быть получен от любого из двух лазеров. За счет использования двух разных лазеров можно получить трехмерное пространственное разрешение, т.к. резонансное поглощение фотонов происходит лишь в области пересечения их лучей. Также возможна ионизация водорода по схеме 2+1 фотонами от одного лазерного источника с длиной волны 243.1 нм [162], однако при этом исключается возможность трехмерного пространственного разрешения. Возможна также схема с поглощением 3+1 фотонов с длиной волны 364.7 нм [163, 164]. Более

длинноволновое излучение исключает его фоновое взаимодействие с другими частицами и избавляет от необходимости удвоения частоты излучения лазера, что упрощает эксперимент. Также при помощи REMPI определяли концентрацию метильных радикалов при поглощении 2+1 фотонов с длиной волны 333.5 нм [162, 165].

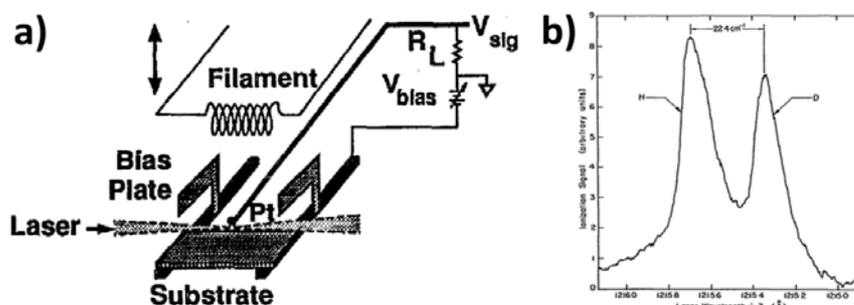


Рис. 26 а) Схема измерения концентрации частиц методом REMPI [165]; б) спектр резонансной многофотонной ионизации для атомов водорода и дейтерия [163].

REMPI обладает высокой чувствительностью (до 1 ppm), однако его применение ограничено лишь реакторами химического газофазного осаждения, тогда как в плазме его чувствительность существенно снижается из-за наличия мощного фонового источника электронов. Кроме того, из-за крайнего затруднения проведения точной калибровки REMPI дает возможность получения лишь относительных концентраций исследуемых частиц.

1.5.8. Лазерно-индуцированная флуоресценция

Получить трехмерное пространственное разрешение в сочетании с возможностью абсолютной количественной оценки концентрации частиц позволяет спектроскопический метод, носящий название лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ, в иностранной литературе laser-induced fluorescence, LIF) и основанный на регистрации оптической эмиссии исследуемых частиц при их возбуждении лазерным излучением. Эмиссионные измерения при этом проводятся по линии перпендикулярной лазерному лучу (рис. 27), и, таким образом, исследуется лишь излучение небольшого локального объема плазмы, образованного пересечением этих двух линий (после вычета собственного излучения плазмы на линии наблюдения, измеряемого до включения лазера), за счет чего достигается пространственное разрешение ~ 0.5 мм [166]. При этом исследуется именно спектр поглощения исследуемой частицы (сканированием определенной его области путем изменения частоты излучения лазера, как это происходит в спектроскопии

лазерного поглощения), а регистрация следующей за возбуждением эмиссии служит лишь показателем интенсивности возбуждения. Напомним, что в ОЭС интенсивность возбуждения частиц помимо их концентрации, зависит от плотности и энергии электронов (и других параметров плазмы в зависимости от каналов возбуждения), что не позволяет связать интенсивность регистрируемой эмиссии с концентрацией исследуемых частиц. В случае же ЛИФ использование внешнего источника возбуждения частиц, позволяет связать их концентрацию с интенсивностью оптической эмиссии. Для этого, во-первых, необходимо знать коэффициент поглощения частицами лазерного излучения с переходом на искомое возбужденное состояние, а так же заселенность состояний, что требует знание температуры. Во-вторых, необходимо знать квантовый выход люминесценции f , уменьшаемый, главным образом, в результате тушения при столкновительных реакциях. Данный параметр можно представить как отношение τ_{eff}/τ_0 , где τ_0 – время радиационного распада, а τ_{eff} – эффективное время люминесценции с учетом процесса тушения. Для оценки τ_{eff} часто проводят дополнительные измерения с временным разрешением при воздействии короткого лазерного импульса при различных давлениях P , а аппроксимацией полученной зависимости до $P=0$ получают значение τ_0 [167, 168]. И, наконец, необходимо определить объем, излучение из которого попадает в спектрометр, и связать интенсивность этого излучения с интенсивностью получаемого на выходе спектрометра сигнала, для чего проводятся специальные калибровочные измерения в газовой смеси с известной концентрацией исследуемых частиц (определяемой, например, методом титрования) [169]. Либо же калибровку можно провести, связав интегральную интенсивность ЛИФ сигнала на линии измерения с линейной концентрацией исследуемых частиц найденных другим спектроскопическим методом (например VUVAS в случае водорода [93]).

Все это делает ЛИФ достаточно трудоемким методом, требующим проведения точной калибровки и оценки влияния множества различных параметров в каждом конкретном случае. Кроме того, как и OES этот метод применим лишь для исследования частиц с излучающими возбужденными состояниями. Так, он успешно применялся для определения концентраций радикалов CH , C_2 и C_3 , при этом рассматривались линии поглощения всех трех частиц, лежащие в области излучения используемого лазера 425-438 нм, а флюоресценция наблюдалась по линиям $A - X(0,0)$ (431 нм) и $B - X(0,0)$ (388 нм) для CH , $d-a(2,1)(1,0)$ (470 нм) для C_2 и $A - X(000) - (000)$ (405 нм) для C_3 [167, 168]. Также C_2 наблюдался по линии $d - a(1,0)$ при возбуждении лазерным излучением с частотой ~ 470 нм [167]. При исследовании концентрации водорода рассматривается

излучение линии B_{α} ($n=3 \rightarrow n=2$) на длине волны 656 нм, а возбуждение уровня с $n=3$ из основного состояния происходит в результате резонансного поглощения двух фотонов с длиной волны 205 нм [93, 166, 169].

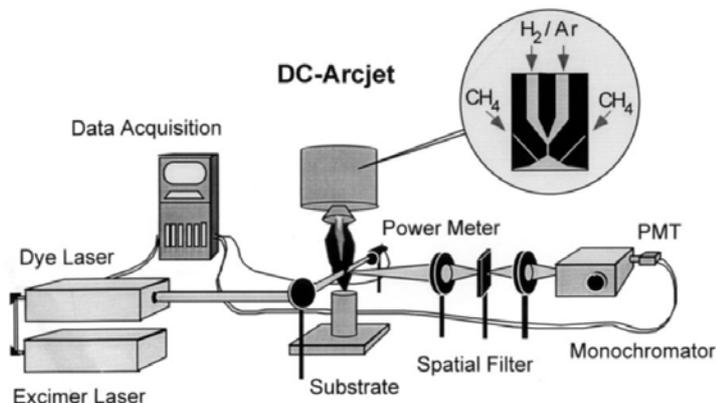


Рис. 27 Схема измерения концентраций частиц (СН радикалов) методом LIF в плазме реактора ГХО с дуговым плазмотроном [167].

1.5.9. Численное моделирование плазмы

Все описанные выше методы могут в той или иной степени служить для экспериментального определения концентраций различных углеводородных частиц при ГХО углеродных пленок, в том числе при осаждении УНС в плазме разряда РПТ (за исключением REMPI). Однако, из приведенного рассмотрения видно, что не существует какого-либо универсального метода, позволяющего определять концентрации всех интересующих исследователя частиц в различных условиях. Более того, каждый из рассмотренных методов обладает существенным набором ограничений, среди которых узкий набор регистрируемых частиц, недостаточная чувствительность, плохое пространственное разрешение, неоднозначность количественной интерпретации, сложность проведения эксперимента и дороговизна оборудования. Хорошим дополнением к экспериментальным методам диагностики плазмы может послужить ее численное моделирование, которое позволило бы по определенному набору входных экспериментальных параметров получать пространственное распределение концентраций активных углеводородных радикалов и газовой температуры.

Подобное численное трехмерное моделирование было успешно реализовано для наиболее простого случая реакторов ГХОГН (применительно к осаждению алмазных пленок). В работах [162, 170] помимо равновесной объемной химической кинетики для С/Н и С/Н/Н смесей и реакций на подложке были учтены собственно процессы неравновесной активации газовой смеси, а именно нагрев газа горячей нитью и

каталитическая диссоциация водорода H_2 на ее поверхности и вызываемые ими процессы тепло- и массопереноса. Расчетное распределение концентраций метила CH_3 хорошо согласовывались с экспериментально измеренными значениями, полученными методом CRDS, что указывало на корректность модели [170]. Данные трехмерного моделирования позволили указать на возможную роль CN радикалов в легировании алмазных пленок [162]. Как показано в работе [171] упрощенные одномерные модели [172-174] не позволяют адекватно описать газовую смесь из-за важности не учитываемых в них процессов тепло- и массопереноса в радиальном направлении. Более того, если размер нити или подложки сопоставим с расстоянием между ними, то становятся важными процессы тепло- и массопереноса не только в направлении перпендикулярном нити, но и вдоль нее, из-за чего невозможно полноценное описание газовой смеси даже в рамках двумерной модели [171].

В плазменных реакторах ГХО (РПТ, ВЧ, СВЧ) реализуется как неравновесная плазменная активация смеси, например, диссоциации молекулярных компонент (H_2 , C_xH_y) электронным ударом, так и термическая активация химических реакций диссоциации, конверсии углеводородов, например, с участием атомов и молекул водорода, при серьезном нагреве газа (до температур порядка 3000 К). За счет термических и неравновесных плазменных процессов активируется газофазная химия в нереагирующих или слабо реагирующих в нормальных условиях смесях. Целый комплекс различных, но сильно взаимосвязанных процессов, протекающих в разрядной плазме и внеплазменных областях, требует самосогласованного рассмотрения тепло- и массопереноса, плазмохимической кинетики и электродинамики, амбиполярной диффузии заряженных частиц, молекулярной диффузии и термодиффузии нейтральных компонент смеси. Сильная взаимосвязанность этих процессов затрудняет их отдельное изучение, используя упрощенные подходы. Для количественного описания этих разнородных процессов требуются пространственно многомерные (как минимум двумерные (2-D) в случае осесимметричного разряда) модели. Расчет по такой 2-D модели электронной и плазмохимической кинетики в реальных рабочих смесях (с минимум несколькими десятками нейтральных и заряженных компонент) самосогласованно с расчетом пространственного распределения электромагнитных полей в реакционной камере с поглощающей плазмой представляет собой чрезвычайно сложную и вычислительно времязатратную задачу.

Подобная двумерная цилиндрическая $2D(z,r)$ модель РПТ применительно к осаждению алмазных пленок представлена в работах [175-177]. В этой модели

рассматривалась достаточно упрощенная плазмохимия, включавшая в себя 38 обратимых реакций для 13 нейтральных компонент углеводородной плазмы (H , H_2 , CH_x , $x=0-4$, C_2H_y , $y=1-6$), реакции диссоциации H_2 и CH_4 электронным ударом и реакции ионизации водорода и рекомбинации электронов с единственным рассматриваемым ионом H_3^+ . Подобные упрощения были возможны ввиду того, что при осаждении АП используются достаточно небольшие концентрации метана (~1%). Так, например, именно поэтому в этих условиях рассматривалась только ионизация водорода. При осаждении же УНС типичная концентрация метана составляет 10% и в этих условиях может быть существенной ионизация других компонент (таких как ацетилен C_2H_2) и др. реакции.

В данной модели не рассматривались также эффекты катодного слоя, как, например, диссоциация и ионизация молекул катодным пучком электронов и вызываемый последней диффузионный ток электронов. Ввиду того, что осаждение пленок обычно производится на подложках, расположенных на аноде, данными эффектами зачастую можно пренебречь. Однако, в некоторых случаях для стабилизации разряда осаждение производят при отсутствии положительного столба РПТ [87], и тогда катодный слой и связанные с ним области оказывают непосредственное влияние на радикальный состав смеси над подложкой. Более того, как будет показано в главе 2, в разряде, используемом в настоящей работе, интенсивная ионизация в катодном слое приводит к образованию прилегающей к нему темной области с низкими приведенными полями E/N , занимающей 20% от всего разрядного промежутка, что оказывает заметное влияние на энергобаланс всего разряда. Кроме того, стоит отметить, что для модели РПТ, представленной в работах [175-177] не было проведено проверки на основе сравнения экспериментальных и расчетных концентраций частиц.

Подобные модели были разработаны также для СВЧ реакторов применительно к осаждению АП в $C/H/Ar$ [70, 133, 178], $C/H/O$ [135, 179], $C/N/H$ [180] и др. смесях, с тем отличием, что вместо процедуры нахождения электрического поля из уравнений для электрического тока $I = \int j_e 2\pi r dr$ [175, 176] или $\text{div } j = 0$ [177] использовалось упрощенное приближение $E/N = \text{const}$ во всей области разряда.

Таким образом, на сегодняшний день в литературе нет примеров моделирования разрядной плазмы в установках ГХО применительно к осаждению УНС и, в частности, плазмы РПТ. Существующие же модели плазмы в интересующих нас реакторах ГХОРПТ при осаждении алмазных пленок [175-177] требуют дополнительной проверки и доработки для применения их в режимах осаждения УНС.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Цилиндрически симметричная реакторная камера для осаждения УНС в плазме тлеющего разряда постоянного тока имела диаметр 19 и высоту 33 см (рис. 28). Ее стенки были изготовлены из нержавеющей стали, заземлены и охлаждались внешним водяным контуром. Внутри реакторной камеры располагался заземленный анод, на котором крепился молибденовый подложкодержатель диаметром 2.4 см с выступом по периметру высотой 1 мм для лучшей стабилизации разряда. Температура подложкодержателя измерялась введенной в реакторную камеру термопарой при помощи датчика ТРМ1. Через верхний фланец колпака в камеру посредством вакуумного уплотнения был введен охлаждаемый водой молибденовый катод диаметром 2.4 см. В процессе экспериментов устанавливались катоды различной формы (плоской, полусферической) в зависимости от параметров разряда. Расстояние между катодом и анодом варьировалось в диапазоне 2-3 см. Напряжение на катод подавалось при помощи источника постоянного тока. Через вакуумный штуцер во фланце катодного узла в рабочую камеру подавалась газовая смесь метана и водорода в заданной пропорции. Скорость подачи газов контролировалась расходомерами MFC-021 (Техноком, Россия) и варьировалась в пределах 0.5-10 л/час. Метан поступал в расходомер из газового баллона, водород генерировался путем электролиза дистиллированной воды электролизером САМ-1. Давление в камере измерялось емкостным манометром MKS PR4000 и регулировалось изменением скорости откачки при помощи натекателя. Откачка производилась форвакуумным насосом. Показания приборов, измеряющих основные характеристики разряда (ток, напряжение, давление, температуру подложкодержателя, скорости расходов газов) при помощи DAQ платы выводились на экран персонального компьютера в специальном диалоговом окне программы LabView (рис. 29).

Стандартная процедура осаждения УНС заключалась в следующем. На подложкодержателе располагалась подложка диаметром до 2 см. В качестве подложек использовались пластины кремния, стеклоуглерода или фольги различных металлов (никель, титан и др.). Предварительно подложки (кроме стеклоуглерода) подвергались процедуре посева с целью создания на их поверхности центров нуклеации для осаждения углерода, заключающейся в их механической обработке алмазной пастой в ультразвуковой ванне с последующей промывкой в чистой дистиллированной воде и сушкой. В начале процесса происходила откачка реакторной камеры до давления 10^{-3} Тор. Затем в камеру подавался водород (со скоростью 10 л/час). После повышения давления в

камере до ~20 Тор подавалось напряжение (1300 В) и давление уменьшалось до значений, при которых происходил пробой разрядного промежутка (10-15 Тор). Сразу после пробоя между электродами устанавливалось самосогласованное напряжение, постепенно повышающееся по мере роста давления. Значение тока устанавливалось независимо источником тока, и также постепенно повышалось вместе с давлением. При достижении давления 60 Тор подавался метан со скоростями 0.5-1.5 л/час (при одновременной подаче метана и водорода разряд горел нестабильно при низких давлениях) и в течение еще 3-10 минут параметры рабочей смеси доводились до рабочих значений ($P=100-200$ Тор, $I=0.5-1$ А, $U=600-850$ В, $T_{\text{подложки}} = 650-800$ °С). По истечении времени синтеза (20-60 мин), отсчитываемого с момента подачи метана напряжение выключалось, происходила быстрая откачка реакторной камеры и далее подложки остывали в вакууме. Изменение параметров разряда со временем в стандартном процессе осаждения УНС представлено на рис. 29.

Смотровые кварцевые окна по бокам реакторной камеры позволяли наблюдать разряд визуально и проводить спектрометрические измерения. Для этой цели использовался спектрометр Ocean Optics USB4000, предварительно откалиброванный по спектру теплового излучения вольфрамовой лампы с известным коэффициентом серости в области 300-900 нм и сплошному спектру дейтериевой лампы в области 180-300 нм. Ширина ячейки монохроматора составляла 0.2 нм. При помощи объектива спектрометр регистрировал интегральное излучение с конической области с диаметром фокусного пятна 1 мм (в области разряда ее форма была близка к цилиндрической). Используемая оптическая схема позволяла проводить пространственно разрешенные измерения спектров плазмы в горизонтальном и вертикальном направлениях, перпендикулярных направлению измерения. Кроме того, она позволяла производить горизонтально разрешенные измерения по линии, расположенной под углом к горизонту для регистрации спектра теплового излучения подложки. Также для измерения температуры электродов использовался двулучевой пирометр Williamson PRO 92-40-C-32, для которого также была собрана оптическая схема, позволяющая проводить пространственно разрешенные измерения температуры с пятна диаметром 2 мм.

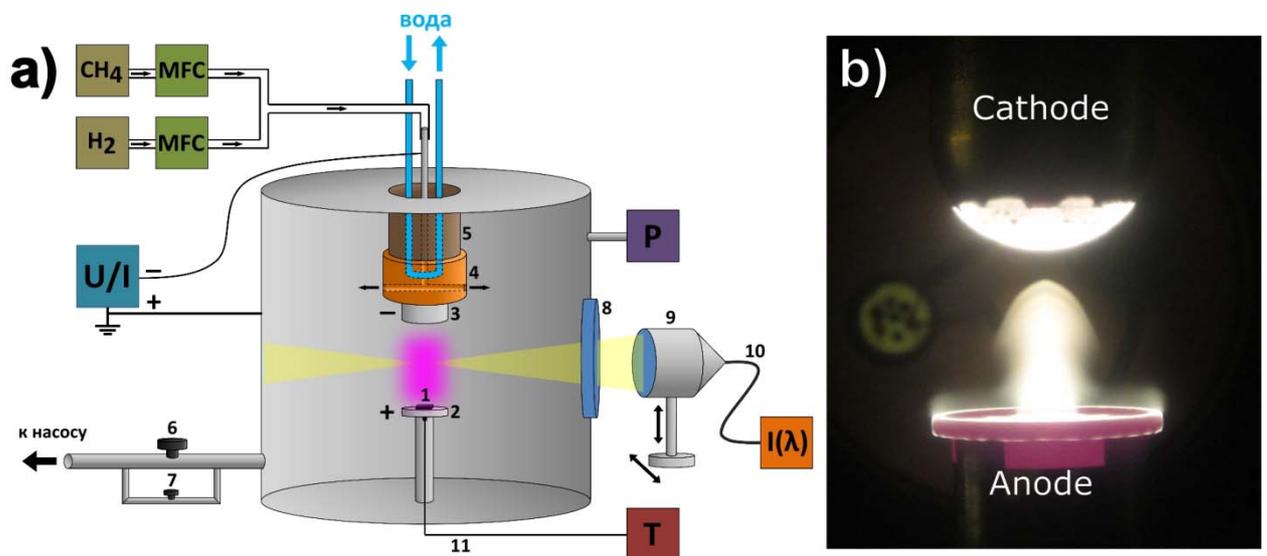


Рис. 28 а) Схематическое изображение плазмохимического реактора для синтеза УНС. 1 – подложка, 2 – молибденовый анод, 3 – молибденовый катод, 4 – медный охлаждающий цилиндр, 5 – керамический изолятор, 6 – грубый натекачель для быстрой откачки, 7 – прецизионный натекачель для регулирования давления, 8 – кварцевое смотровое окно, 9 – объектив, 10 – световод, 11 – термопара, CH_4 – баллон с метаном, H_2 – электролизер, MFC – расходомеры, U/I – источник тока, P – датчик давления, T – датчик температуры, $I(\lambda)$ – спектрометр. б) Фотография светящейся плазменной области. Молибденовый (Mo) катод-полусфера расположен сверху, Mo анод-подложкодержатель – снизу. Диаметры катода $D_c=2.4$ см и анода $D_a=2.4$ см.

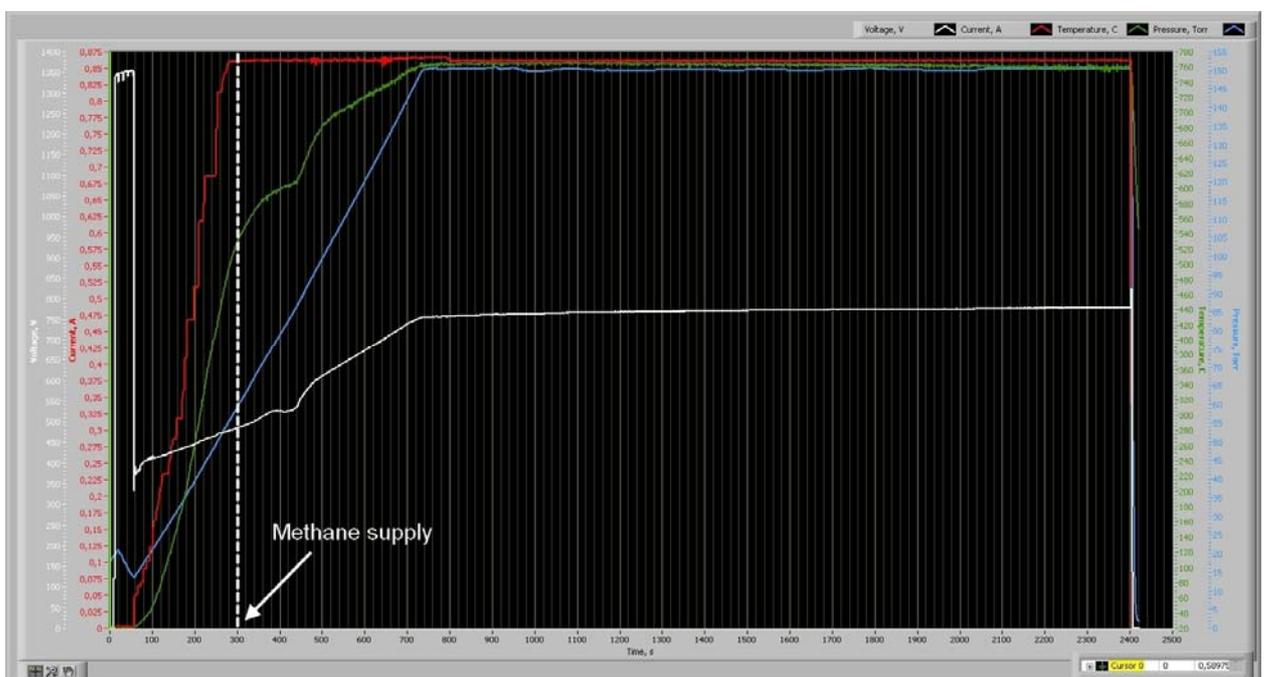


Рис. 29 Вид диалогового окна программы LabView после завершения стандартного процесса осаждения УНС, показывающий зависимость напряжения (белая линия), тока (красная линия), давления (синяя линия) и температуры подложкодержателя (зеленая линия) от времени.

ГЛАВА 3. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ПЛАЗМЫ РПТ

3.1. Введение

Морфология и внутренняя структура УНС синтезируемых в процессе плазмохимического осаждения во многом определяется радикальным составом плазмы и взаимодействием конкретных радикалов с поверхностью растущих структур. Поэтому изучение механизмов роста УНС требует определения радикального состава плазмы над подложкой в различных режимах осаждения. Как было показано в Гл. 1 п. 5, ни один из экспериментальных методов диагностики плазмы не позволяет полноценно описать ее состав. Добиться этого можно лишь используя комбинированный экспериментально-теоретический подход, с применением пространственно разрешенных моделей плазмы. В настоящей главе описывается численная двумерная модель плазмы РПТ, позволяющая по набору входных параметров (ток, давление, скорости подачи газов, температуры анода и катода, площадь катодного пятна) получать пространственные распределения компонент плазмы и температуры газа.

3.2. Параметры и диагностика моделируемого разряда

Моделирование проводилось для разрядного промежутка с полусферическим катодом, позволяющим добиться лучшей стабилизации плазмы в более широком диапазоне давлений и токов по сравнению с плоским катодом. Минимальное расстояние между катодом и анодом составляло $d=1.9$ см вдоль оси симметрии реакторной камеры (оси z). Размеры реакторной камеры были много больше размеров плазменной области разряда, локализованной в межэлектродном зазоре в пределах $L_{pl}=1.9$ см и $R_{pl}<1.3$ см по высоте и радиусу плазмы, соответственно.

Развернутые результаты представлены ниже для фиксированной смеси газов ($10\%CH_4/0.44\%N_2/0.11\%O_2/H_2$) и ее расхода ($F=10$ л/час) при разрядном токе $I=0.7$ А и давлении $p=150$ Тор. Напряжение составляло $U_d=690$ В. Азот и кислород попадали в камеру в результате натекания воздуха, скорость которого измерялась отдельно по динамике роста давления в вакуумной камере после выключения откачки. Этот режим являлся базовым для осаждения пленок, сформированных углеродными наностенками (УНС) высотой 3.8 ± 0.35 мкм (рис. 30) [75]. Скорость осаждения УНС (измеренная по массе осажденного материала) при этом составляла 0.9 мг/(ч \times см 2). Для алмазных пленок

такая массовая скорость соответствовала бы скорости роста $G \approx 2.5$ мкм/ч, типичной для подобных плазменных условий осаждения алмазных пленок в РПТ [175, 176] и СВЧ разрядах [70].

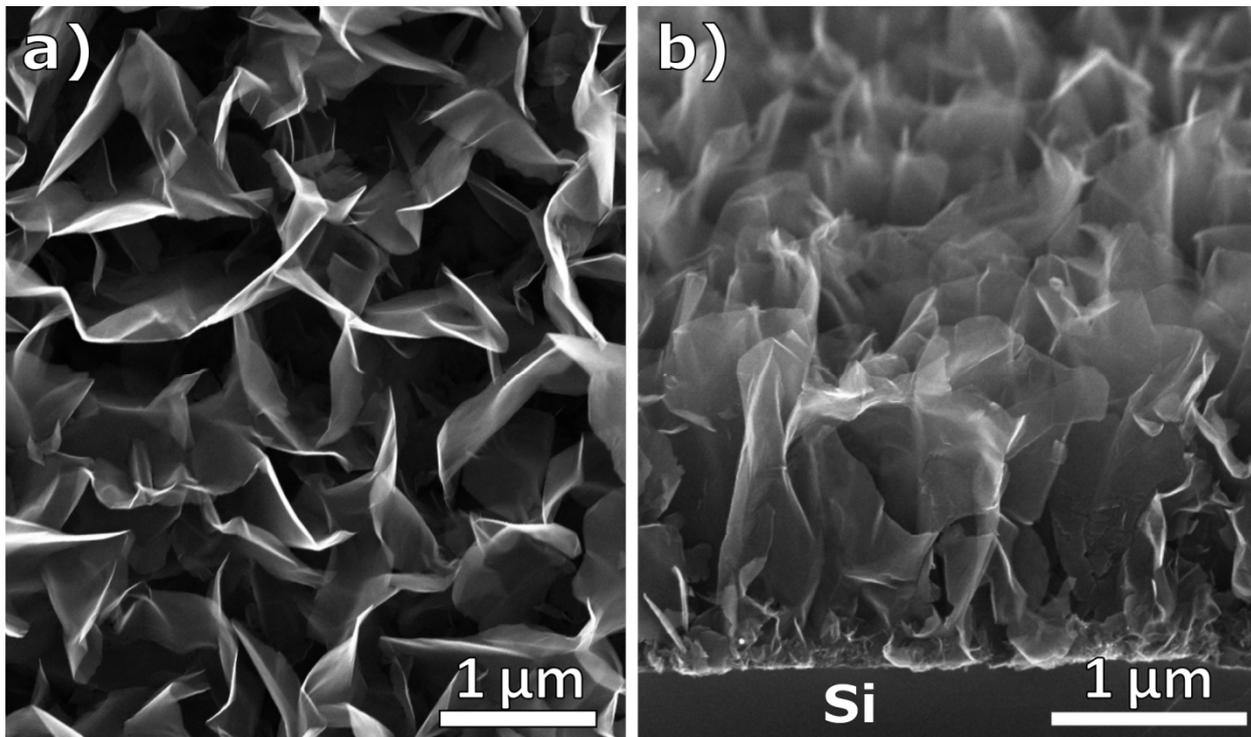


Рис. 30. Микрофотографии выращенной на кремнии пленки, вид сверху (а) и под углом 70° (b)

Температура подложкодержателя определялась по аппроксимации экспериментально измеренного эмиссионного спектра теплового излучения формулой Планка и составляла 1145 ± 20 К (Рис. 31).

Реакторная камера имеет три охлаждающих водяных контура. Один из них проходит внутри катода, два других по верхней крышке и боковым стенкам камеры, соответственно. Измерение температуры воды на входе и выходе каждого контура, при известном расходе воды, позволило оценить потоки тепла, уносимые каждым контуром. Они составили ~ 180 , 60 и 60 Вт для катода, верхней крышки и боковых стенок, соответственно. При этом предполагалось, что температура медной трубки охлаждающего контура совпадает с температурой воды в данной точке.

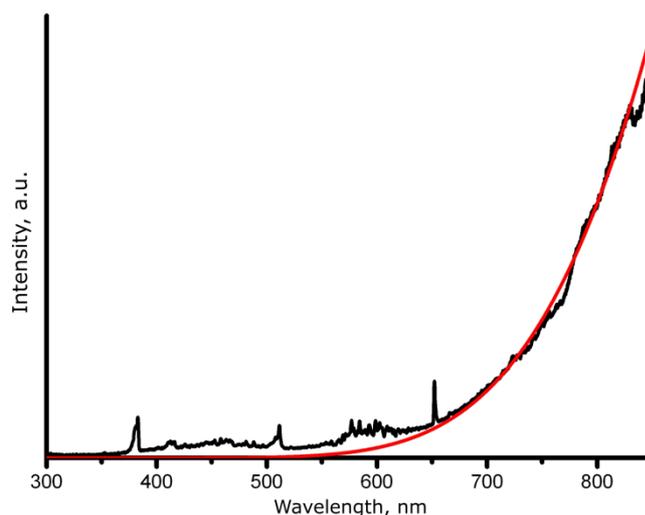


Рис. 31 Спектр оптического излучения плазмы и теплового излучения подложки при прохождении оптической оси измерения через центр подложки под углом 30° (черная линия) и аппроксимация полученного спектра по формуле Планка (красная линия).

3.3. Оптические эмиссионные профили излучающих компонент

На рис. 32 представлен типичный эмиссионный спектр, полученный в центральной области плазмы. Хорошо различимы линии H_α $H(n=3) \rightarrow H(n=2)$ ($\lambda=656.3$ нм), H_β $H(n=4) \rightarrow H(n=2)$ ($\lambda=486.1$ нм), полоса Свана $C_2(d^3\Pi_u) \rightarrow C_2(a^3\Pi_g)$ (516 нм) и полосы $CH(A^2\Delta) \rightarrow CH(X^2\Pi)$ (431.4 нм) и $CN(B^2\Sigma^+) \rightarrow CN(X^2\Sigma^+)$ ($\lambda=358.5, 388.2, 421.5$ нм для $\Delta v=1,0,-1$, соответственно). Экспоненциальный подъем пьедестала в области 180-500 нм обусловлен излучением молекулы водорода при переходах с молекулярных возбужденных уровней на распадный терм $H_2(b^3\Sigma^+_u)$.

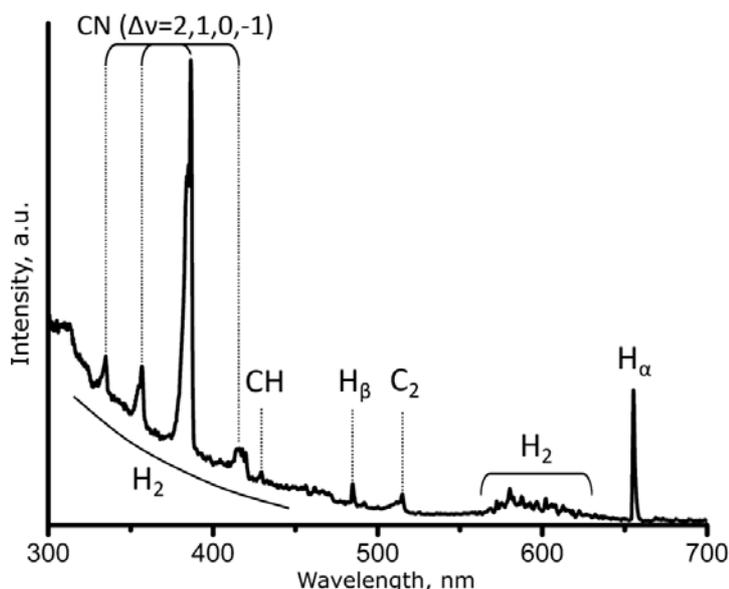


Рис. 32 Оптический эмиссионный спектр в центре разрядной области.

На рис. 33 представлены эмиссионные аксиальные и радиальные профили интенсивностей излучающих компонент $H(n=3)$, CN^* , C_2^* и CH^* , нормированные единицу. Измерения радиального профиля проводились на расстоянии 12 мм от катода. Аксиальные профили приведены в области 0-1.7 см от катода. т.к. при измерении вблизи подложкодержателя в области 1.7-1.9 см (1.9 см – плоскость подложкодержателя) в область измерения попадал выступ по краям подложкодержателя, необходимый для дополнительного центрирования разряда, о чем свидетельствовало появление в спектре сплошного теплового излучения. При измерениях вблизи катода мы не стали исключать прилегающую к нему область ввиду значимости качественного эффекта резкого возрастания интенсивности эмиссии в катодном слое, несмотря на трудность количественного сравнения с центральной плазменной областью.

Полученные эмиссионные профили в целом воспроизводят наблюдаемые визуально области плазмы: интенсивное свечение вблизи катода (0-0.15 см), положительный столб разряда (0.45-1.9 см) и темную область между ними. Однако, для отдельных спектральных линий есть несколько особенностей. Так, интенсивности линий излучения H_α и C_2^* (516 нм) падают в темной области более чем на порядок (в ~ 70 и ~ 20 раз, соответственно) по сравнению с центральной областью разряда, тогда как интенсивность линии CN^* уменьшается всего в ~ 6.5 раз и остается довольно существенной. Интенсивность CH^* в темной области также падает в ~ 6.5 раз, однако ее абсолютное значение значительно меньше. Также стоит отметить, что в отличие от H_α интенсивность линий CN^* , C_2^* и CH^* растет с приближением к аноду, и возможные причины этого будут детально обсуждаться в п. 3.6.

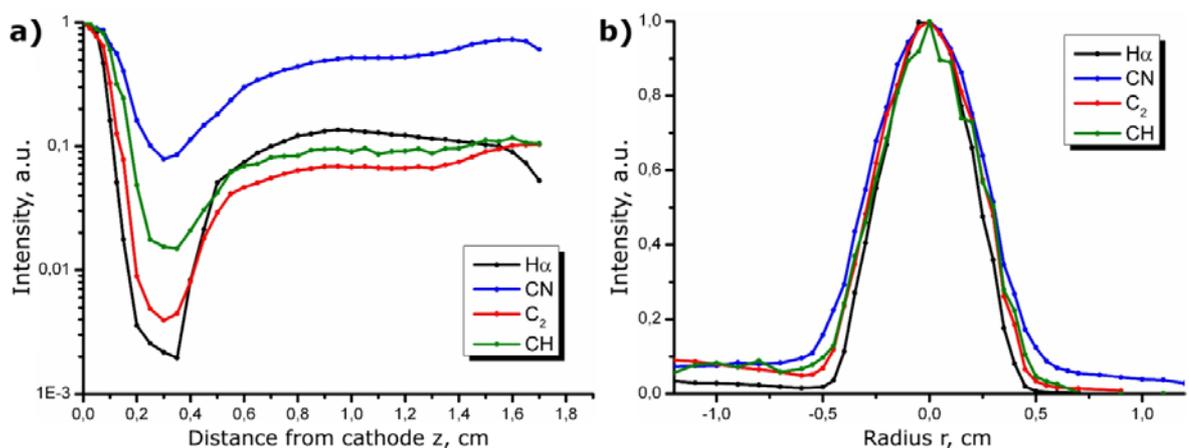


Рис. 33. а) Аксиальные распределения интенсивности излучения компонент ($r=0$). Абсолютные максимумы интенсивностей излучения $I_{CH}:I_{C_2}:I_{H_\alpha}:I_{CN}$ относятся как 1:4.9:6.5:13.3. б) Радиальные распределения интенсивности излучения компонент на высоте 7 мм от плоскости подложкодержателя. Абсолютные максимумы интенсивностей излучения $I_{CH}:I_{C_2}:I_{H_\alpha}:I_{CN}$ относятся как 1:3.4:15.6:34.4.

3.4. Двумерная цилиндрическая модель РПТ

Теоретическое изучение подобных РПТ с максимальными газовыми температурами порядка $T_{\max} \sim 3000$ К, температурами электронов $T_e > 1$ эВ и неравновесной функцией распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) [175-177] требует самосогласованного рассмотрения различных блоков процессов: тепло- и массопереноса, плазмохимической кинетики и электродинамики, амбиполярной диффузии заряженных частиц, молекулярной диффузии и термодиффузии нейтральных компонент смеси. Сильная взаимосвязь этих процессов не позволяет изучать их отдельно, используя упрощенные подходы. Поэтому для корректного учета всех этих явлений в цилиндрически симметричной реакторной камере РПТ была разработана самосогласованная, пространственно двумерная модель (далее 2-D(r,z)), в которой уравнения сохранения массы, импульсов, энергии, нейтральных и заряженных компонент реагирующей газовой смеси совместно с уравнением для электрического поля и уравнениями состояния численно решались до достижения установившегося режима. Полностью решаемые уравнения приведены в работах [175-177]. При постановке граничных условий для компонент смеси на подложке использовались механизмы поверхностных реакций встраивания CH_x в углеродную пленку и наиболее важные по влиянию на газофазную химию и нагрев подложки гетерогенные реакции гибели и рождения Н атомов $\text{H} + \text{CH}_s \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{C}_s$, $\text{H} + \text{C}_s \rightarrow \text{CH}_s$ (здесь C_s и CH_s – радикальные и гидрогенизированные поверхностные сайты углеродной пленки) [181]. На стенках реактора и подложкодержателе граничные условия для газодинамических параметров были стандартными условиями прилипания и непротекания для тангенциальной и нормальной компонент скорости, соответственно.

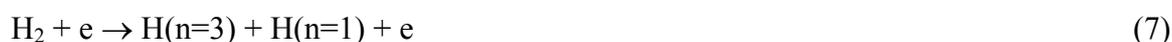
Нейтральная химическая кинетика Н/С/Н смеси базировалась на механизме GRI Mech 3.0 [182] для атомарного и молекулярного водорода (для которого дополнительно учитывалось неравновесное колебательное распределение [70]), углеводородов CH_x , $x=0-4$, C_2H_y , $y=1-6$, а также электронно-возбужденных уровней молекул H_2^* , и нижнего метастабильного уровня азота $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ [70, 180, 183]. Она была дополнена реакциями для C_2 , C_3H_x , $x=0-2$, C_4H_x , $x=0-2$ [70] и азотных компонент N_2 , NH_x , $x=0-3$, H_xCN , $x=0-2$ [162, 180, 183]. Конверсия кислородных компонент в подобных плазменных условиях изучалась в СВЧ реакторах [179] и РПТ в CO/H_2 смесях [184]. Из проведенных исследований следует, что кислород в горячей области будет присутствовать в основном в CO и H_2O молекулах, чьи сами по себе небольшие мольные доли (<0.05%) будут на порядок превосходить доли других кислородных компонент, поэтому в настоящей работе

пренебрегалось влиянием кислородных компонент на плазму РПТ. Плазмохимический механизм, развитый для схожей по параметрам плазмы СВЧ разряда, включал реакции для электронов и ионов H^+ , H_2^+ , H_3^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, N_2H^+ и $HCNH^+$ [70, 180, 183, 185].

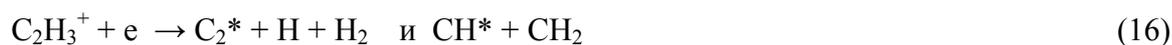
Помимо упомянутых выше были рассмотрены реакции для возбужденных компонент $H(n=2,3)$ [70], $CH(A^2\Delta)$, $C_2(d^3\Pi_u)$ [135, 177] и $CN(B^2\Sigma^+)$ для сравнения с измеряемыми профилями интенсивности излучения линий $M_i^* \rightarrow M_i + \hbar\omega$, где $M_i = H(n=2)$, $CH(X^2\Pi)$, $C_2(a^3\Pi_g)$, $CN(X^2\Sigma^+)$ (далее для удобства будут обозначаться как $H(n=2)$, CH , $C_2(a)$ и CN , соответственно), $M_i^* = H(n=3)$, $C_2(d^3\Pi_u)$, $CH(A^2\Delta)$, $CN(B^2\Sigma^+)$ (далее будут обозначаться как $H(n=3)$, C_2^* , CH^* и CN^* , соответственно). В их числе были прямое возбуждение (ПВ) электронным ударом M_i (и $H(n=1)$ для изучения линии H_α):



Диссоциативное возбуждение (ДВ):



Электрон-ионная диссоциативная рекомбинация (ДР):



А также реакции хемилюминесценции: $C(^3P) + CH \leftrightarrow C_2^* + H$, $C(^1D) + H + M \rightarrow CH^* + M$, $C(^3P) + N + M \rightarrow CN^* + M$, $CH_x + N \leftrightarrow CN^* + H_x$, $x=1,2$. Всего плазмохимическая кинетика и включала в себя 370 реакций для 47 компонент.

Константы скоростей обратных реакций определялись посредством транслятора химических реакций по термодинамическим и термохимическим данным [182, 186]. Коэффициенты ионизации компонент, диссоциации, колебательного и вращательного возбуждения молекулярных компонент и другие электронные коэффициенты рассчитывались по функции распределения электронов по энергиям, которая находилась из решения уравнения Больцмана в двучленном приближении [70] (в этой работе следует

отметить опечатку: E вместо правильного E^2 в коэффициенте C_ε кинетического уравнения (7)). В положительном столбе РПТ предполагалась локальная зависимость ФРЭЭ от приведенного электрического поля E/N , где N – концентрация газа.

Ранее в 2-D(r,z) моделях РПТ [75, 175-177, 184, 187] катодный слой и другие прикатодные области (отрицательного свечения и др.) упрощенно предполагались локализованными в узкой области, целиком находящейся в первом по z слое расчетных ячеек, и вся межэлектродная область описывалась в этих расчетах как положительный столб РПТ. Действительно, как показали представленные ниже расчеты, указанные прикатодные области находятся в пределах $\Delta z < 0.05$ см. Однако, из представленных на рис. 33 а оптических эмиссионных профилей видно, что темная область с малыми приведенными полями E/N , недостаточными даже для низкопорогового возбуждения компонент $C_2(a)$ и CH , простираются на расстояние ~ 0.4 см от катода, что составляет 20% от общей величины зазора, кроме того, для всех четырех измеряемых профилей интенсивностей излучения их абсолютные максимумы наблюдаются в узкой, прилегающей к катоду, области. В связи с этим в 2-D(r,z) модель был добавлен блок расчета релаксации энергии пучка электронов, выбитых ионами из катода и ускоренных в катодном слое, а также порожденных ими каскадов электронов. Набор и потерю энергии электронов, выбитых ионами из катода, нельзя описать в рамках двучленного приближения уравнения Больцмана. Поэтому для пучковых электронов в тонком катодном слое, с характерной толщиной $d_{cl} \approx 3.2 \times 10^{16}/N \approx 0.02$ см и катодным падением $U_{cl} \approx 270$ В [91], и в зоне релаксации пучка (рис. 34 а) проводились отдельные расчеты методом Монте-Карло (далее $МК_{cl}(z)$) со статистикой для 120000 пробных электронов и концентрациями основных компонент $H/C/N$ смеси, полученными из 2-D(r,z) расчета. Эти характерные концентрации брались для первой, прилегающей к катоду, ячейки ($0 \leq r \leq 0.05$, $0 \leq z \leq 0.05$ см) разностной сетки с размером ячеек 0.05×0.05 см по осям r и z (размер ячейки по оси z был равен суммарной толщине $\Delta z \approx 0.05$ см развития и релаксации катодного пучка электронов, рис. 34 а). Полученные в $МК_{cl}(z)$ модели и проинтегрированные по этой области $\Delta z \approx 0.05$ см источники ионизации, диссоциации, возбуждения и диссоциативного возбуждения и ионизации частиц $H/C/N$ смеси входили в 2-D(r,z) модель как внешние источники, пропорциональные плотности $j_{e-beam} = \gamma j_{ion}$ тока электронов, выбитых из катода результате ион-электронной эмиссии. Здесь γ - коэффициент ион-электронной эмиссии, а сумма абсолютных значений плотностей электронного и ионного тока дает плотность полного тока на катоде $j = j_{e-beam} + j_{ion}$.

Толщина катодного слоя оценивалась из табличного параметра $N_{cl}d_{cl} \approx 3.2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для H_2 [91] и концентрации газа $N_{cl} = p/(kT_{cl})$ в катодном слое. Ввиду скачка температуры ΔT (разности температуры газа у поверхности катода и температуры катода T_c) и положительного градиента $dT_g(z)/dz$ средняя температура катодного слоя T_{cl} должна превышать T_c на десятки градусов. Оценка температуры молибденового катода по калориметрическим измерениям отводимой от охлаждаемого катода мощности и необходимым для такого отвода градиентам температуры показывает, что эта температура не превышает 500 К. Температура газа в катодном слое от минимальных значений $T_c + \Delta T$ непосредственно у катода должна резко возрасти с увеличением расстояния от катода. Поэтому далее под T_{cl} будет подразумеваться и использоваться, в том числе и в граничных условиях 2-D модели, средняя по толщине катодного слоя температура газа. Оценить T_{cl} можно с помощью измеряемой площади S_{cl} катодного токового пятна, дающей плотность тока на катоде $j_{cl} = I/S_{cl}$, и табличного параметра $j_{cl}/(p \times 293/T_{cl})^2 \approx (8 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ А}/(\text{см}^2 \times \text{Тор})$ для H_2 [91]. Этот способ дает $T_{cl} = 900 \pm 50 \text{ К}$ с наблюдаемой площадью пятна $S_{cl} = 3.6 \text{ см}^2$. Как показали расчеты, вариации в граничных условиях температуры T_{cl} в пределах $\pm 100 \text{ К}$ слабо влияли на параметры плазмы и практически не меняли оценку толщины области релаксации пучка электронов, оставшейся в пределах $\Delta z < 0.05 \text{ см}$.

В первоначальной версии модели [175, 176] для расчета распределений зарядов и электрического поля E применялось два подхода: модель дисков с итерационной процедурой нахождения поля $E(z)$ (постоянного в каждом сечении разрядного промежутка) из уравнения баланса электронов и сохранения полного тока $I = \int j_e 2\pi r dr$ [175, 176] и более сложная модель с определением $E(r, z)$ из стационарного уравнения сохранения тока $\text{div } j = 0$ [177]. В обеих моделях вклад диффузионного переноса электронов и ионов в разрядный ток не учитывался. Несмотря на различия радиальных распределений концентраций n_e , n_i и E/N в этих подходах уровни абсолютных значений E/N и концентраций зарядов были близки, что и следовало ожидать ввиду резкой экспоненциальной зависимости скорости ионизации от E/N . Как будет показано, результаты $MK_{cl}(z)$ расчетов приводят к необходимости учета диффузионного тока в 2-D(r, z) модели. Наиболее удобной для расчета распределения аксиального поля $E(z)$ в этом случае оказалась модель дисков. Ниже приводятся результаты достигнутых стационарных режимов, когда все параметры плазмы, ее состав и их пространственные распределения

перестают меняться в процессе численного решения нестационарных уравнений такой 2-D(r, z) модели.

3.5. Результаты расчетов, структура РПТ, распределение и основные конверсии компонент

На рис. 34 а приведен расчетный профиль коэффициента ионизации α без учета вклада каскадных (рожденных в катодном слое и затем набирающих там энергию больше потенциала ионизации $I_{H_2}=15.43$ эВ) электронов. С учетом вклада каскада электронов получается порядка 30 ионизаций на один электрон, выбитый из катода в результате ион-электронной эмиссии. Основной первичный ион H_2^+ , производимый в катодном слое, быстро конвертируется в H_3^+ в реакции $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$. Ион H^+ , производимый в результате диссоциативной ионизации молекул H_2 , также быстро конвертируется в H_3^+ в трехтельной реакции $H^+ + H_2 + M \rightarrow H_3^+ + M$ [188]. H_3^+ ион конвертируется, в свою очередь, в более сложные $H_xC_yN_z^+$ ионы в различных реакциях ионной конверсии, таких как $H_3^+ + C_2H_2 \leftrightarrow C_2H_3^+ + H_2$, $H_3^+ + HCN \leftrightarrow HCNH^+ + H_2$, $H_3^+ + N_2 \leftrightarrow N_2H^+ + H_2$ [185].

Релаксация энергии пучка катодных электронов в ионизационных столкновениях приводит к абсолютному максимуму аксиальных профилей концентрации электронов n_e сразу за катодным слоем. Далее профили $n_e(z)$ резко спадают на длине порядка 0.2 см (рис. 34 b), что приводит к заметному вкладу диффузионного тока электронов $j_{dif} \approx e \times D_e N \times d(n_e/N)/dz$ в дополнение к плотности основного дрейфового тока $j_{drift} = e \times \mu_e N \times E/N \times n_e$. Высокие значения $n_e(z)$ и градиента $|dn_e(z)/dz|$ обеспечивают протекание заданного полного тока в этой области при полях $|E/N|$, заметно меньших, чем в положительном столбе. Как видно из профилей $|E/N|(z, r)$ и $n_e(z, r)$ для разных r (рис. 34 b), токовый канал, почти однородный по n_e , E/N и плотности тока $j(z, r)$ сразу за катодным слоем (в зоне $0 < z < 0.15$ см), затем становится неоднородным по радиусу из-за радиальной неоднородности температуры газа T_g (рис. 34 c). Радиальная неоднородность E/N и T_g (но не n_e) уменьшается вблизи анода (рис. 34 b) из-за стабилизирующего эффекта почти постоянной по радиусу температуры подложкодержателя.

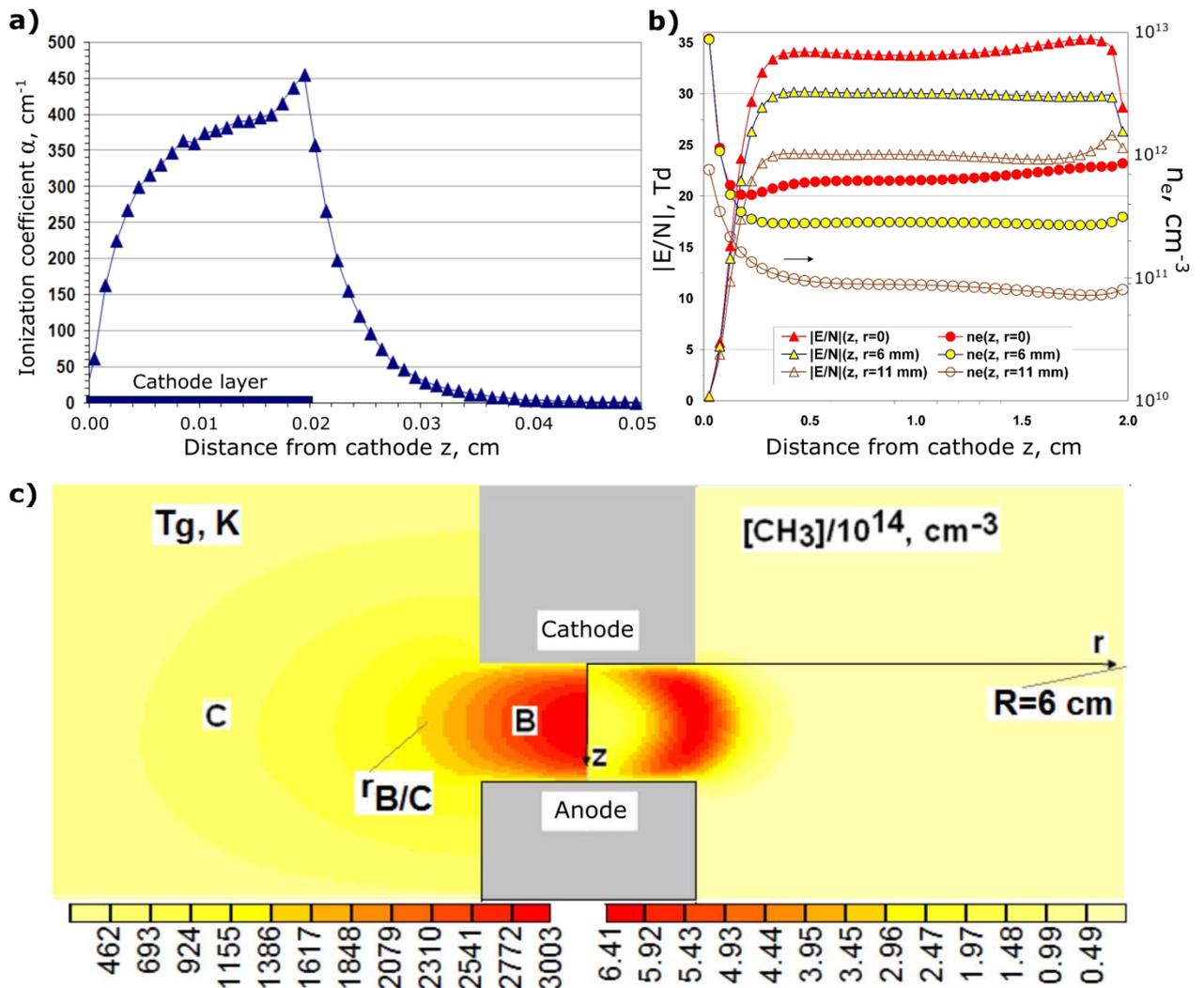


Рис. 34. а) Рассчитанный методом Монте-Карло для первичных, выбиваемых из катода, электронов профиль ионизационного коэффициента в и за катодным слоем (КС) с катодным падением $U=270$ В, толщиной КС $d_{cl} \approx 0.02$ см и газовой температурой в КС $T_g=900$ К. б) Аксиальные распределения концентрации электронов $n_e(z)$ и модуля приведенного поля $|E/N|(z)$ ($E < 0$, здесь не показан крутой подъем модуля поля в тонком КС ($0 < z < d_{cl}$)). в) Двумерные по r (горизонтальное направление) и z (вертикальное направление) распределения температуры газа T_g (левая половина рисунка) и концентрации метила CH_3 (правая половина). На левой половине отмечены зоны преимущественных конверсий углеводородов $2CH_4 \rightarrow C_2H_2$ (зона **В**) и $C_2H_2 \rightarrow 2CH_4$ (зона **С**), а их разделяющая граница $r_{B/C}$ лежит в области температур $T_g \sim 1400-1450$ К.

2-D(r,z)&MK $_{cl}(z)$ модель позволяет получить распределение температуры газа (рис. 34 в) и концентраций всех рассматриваемых компонент плазменной смеси в объеме ректора (таблица 2, рис. 34 в), в том числе над поверхностью подложки (вблизи анода), что важно с точки зрения осаждения углеродных пленок. Так, доминирующим углеводородным радикалом над подложкой является метильный радикал CH_3 , что подтверждает его доминирующую роль в плазменно-активированном осаждении УНС. Напротив, концентрация $C_2(a)$ радикала, часто рассматривавшегося в качестве основного

прекурсора роста УНС, на 5 порядков меньше, что минимизирует его роль в процессах осаждения УНС (более подробно вопрос роли различных углеводородных радикалов в росте УНС будет рассмотрен в следующей главе). Кроме того, 2-D(r,z)&MK_c(z) модель позволяет детально проследить конверсии компонент плазмы, и выделить области их различного направления. Рассмотрим более подробно некоторые из них.

Именно высокой газовой температурой и Н атомами активируется конверсия углеводородных компонент. Н атомы производятся главным образом за счет термической диссоциации водорода $H_2 + M \leftrightarrow 2H + M$ и углеводородов $C_xH_y + M \rightarrow C_xH_{y-1} + H + M$, интегральный вклад которой на порядок превосходил вклад плазменной диссоциации $H_2 + e \rightarrow 2H + e$. Три области с различными T_g , X(H) и направленностями конверсий C_xH_y были выявлены в подобных плазмохимических реакторах [70, 158] с близкой по параметрам СВЧ плазмой: центральная, горячая плазменная зона **A** и опоясывающие ее оболочки **B** и **C**. В горячей центральной части **A** с характерным радиальным размером ~3.5 см и температурами газа $2200 < T_g < 2900$ К имелось близкое к равновесному распределение компонент в группах C1 (CH_x (x=0-4)) и C2 (C_2H_y (y=0-6)), зависящее главным образом от локальных значений [H], [H₂], T и термохимических данных компонент. В средней зоне **B**, при температурах $1400 < T_g < 2200$ К, метан, разлагаясь на CH_x радикалы в Н-сдвиговых реакциях, конвертировался в C_2H_2 [70, 158] со значительным потреблением Н атомов (порядка четырех атомов на конверсию $2CH_4 \rightarrow C_2H_2$). Обратная конверсия $C_2H_2 \rightarrow 2CH_4$ происходила во внешней зоне **C** с газовыми температурами $500 < T_g < 1400$ К без итогового потребления Н атомов. Однако они играли ключевую роль в этой многоступенчатой конверсии, выступая здесь в роли активатора.

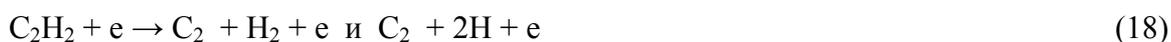
Таблица 2. Расчетные концентрации (в см⁻³) компонент по оси разряда над анодом-подложкой (z=1.975 см, температура газа T_g=1429 K), в центре разрядного промежутка (z=1 см, T_g=3003 K) и над катодом (z=0.025 см, T_g=1234 K)

| z, см | 1.975 | 1 | 0.025 |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| H | 3.36×10 ¹⁵ | 2.38×10 ¹⁶ | 1.27×10 ¹⁵ |
| CH ₄ | 2.21×10 ¹⁵ | 1.60×10 ¹⁴ | 3.78×10 ¹⁵ |
| CH ₃ | 1.56×10 ¹⁴ | 1.42×10 ¹⁴ | 1.17×10 ¹⁴ |
| ³ CH ₂ | 3.70×10 ¹¹ | 1.32×10 ¹³ | 4.38×10 ¹¹ |
| ¹ CH ₂ | 1.10×10 ¹⁰ | 1.59×10 ¹² | 2.90×10 ⁹ |
| CH | 5.47×10 ⁹ | 1.86×10 ¹² | 8.54×10 ⁹ |
| C | 5.35×10 ⁹ | 1.38×10 ¹² | 9.59×10 ⁸ |
| C ₂ (a) | 2.45×10 ⁹ | 7.62×10 ¹¹ | 2.63×10 ¹¹ |
| C ₂ H | 7.77×10 ¹⁰ | 5.22×10 ¹³ | 3.01×10 ¹¹ |
| C ₂ H ₂ | 2.41×10 ¹⁶ | 6.79×10 ¹⁵ | 3.15×10 ¹⁶ |
| C ₂ H ₃ | 1.20×10 ¹³ | 3.27×10 ¹² | 1.79×10 ¹³ |
| C ₂ H ₄ | 3.74×10 ¹⁴ | 3.80×10 ¹² | 9.58×10 ¹⁴ |
| C ₂ H ₅ | 1.56×10 ¹¹ | 1.21×10 ¹⁰ | 6.59×10 ¹¹ |
| C ₂ H ₆ | 1.38×10 ¹² | 9.98×10 ⁸ | 6.24×10 ¹² |
| C ₃ | 1.91×10 ¹² | 2.00×10 ¹² | 1.55×10 ¹² |
| C ₃ H | 7.79×10 ¹⁰ | 1.13×10 ¹¹ | 4.07×10 ¹⁰ |
| C ₃ H ₂ | 1.92×10 ¹⁴ | 2.33×10 ¹³ | 3.26×10 ¹⁴ |
| C ₄ | 5.62×10 ⁵ | 2.99×10 ⁹ | 1.35×10 ⁷ |
| C ₄ H | 5.45×10 ⁸ | 1.62×10 ¹¹ | 4.32×10 ¹⁰ |
| C ₄ H ₂ | 5.60×10 ¹³ | 1.94×10 ¹³ | 3.63×10 ¹⁴ |
| H(n=2) | 4.12×10 ⁶ | 2.43×10 ⁸ | 3.77×10 ⁹ |
| H(n=3) | 2.33×10 ⁵ | 2.42×10 ⁷ | 2.41×10 ⁹ |
| N ₂ | 2.17×10 ¹⁵ | 6.44×10 ¹⁴ | 2.76×10 ¹⁵ |
| NH ₃ | 1.28×10 ¹² | 4.17×10 ¹¹ | 4.61×10 ¹² |
| NH ₂ | 8.20×10 ⁹ | 8.50×10 ¹⁰ | 1.28×10 ¹⁰ |
| NH | 2.83×10 ⁹ | 4.56×10 ¹⁰ | 2.60×10 ¹⁰ |
| N | 6.02×10 ⁹ | 3.13×10 ¹⁰ | 8.30×10 ¹¹ |
| HCN | 1.72×10 ¹³ | 6.12×10 ¹² | 3.85×10 ¹³ |
| H ₂ CN | 2.38×10 ⁸ | 1.96×10 ⁸ | 1.24×10 ¹⁰ |
| CN | 2.41×10 ⁸ | 3.03×10 ¹⁰ | 2.18×10 ¹⁰ |
| N ₂ (A3) | 1.07×10 ¹⁰ | 8.94×10 ⁹ | 2.53×10 ⁹ |
| CH* | 2.98×10 ⁷ | 1.30×10 ⁸ | 3.85×10 ⁹ |
| C ₂ * | 1.44×10 ⁷ | 8.39×10 ⁷ | 9.11×10 ⁸ |
| CN* | 2.21×10 ⁶ | 6.05×10 ⁶ | 2.70×10 ⁷ |
| e | 8.54×10 ¹¹ | 6.25×10 ¹¹ | 8.65×10 ¹² |
| C ₂ H ₂ ⁺ | 7.43×10 ¹¹ | 5.17×10 ¹¹ | 1.50×10 ¹² |
| C ₂ H ₃ ⁺ | 6.47×10 ¹⁰ | 1.04×10 ¹¹ | 6.76×10 ¹² |
| H ₃ ⁺ | 1.70×10 ⁷ | 1.52×10 ⁹ | 1.43×10 ¹¹ |
| H ⁺ | 2.06×10 ⁵ | 1.06×10 ⁸ | 8.42×10 ⁹ |
| H ₂ ⁺ | 6.41×10 ⁴ | 3.10×10 ⁶ | 3.77×10 ⁹ |
| HCNH ⁺ | 4.67×10 ¹⁰ | 2.39×10 ⁹ | 2.34×10 ¹¹ |
| N ₂ H ⁺ | 2.61×10 ⁵ | 5.49×10 ⁶ | 2.91×10 ⁹ |
| H ₂ | 9.81×10 ¹⁷ | 4.51×10 ¹⁷ | 1.13×10 ¹⁸ |

В отличие от этой СВЧ разрядной картины в рассматриваемом РПТ с существенно меньшим плазменным объемом (характерный радиус плазменного столба $R_{pl} \sim 1.3$ см) практически отсутствовала зона **A**: скорость конверсии $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ хотя и спадала от максимума в центре ($r_B \sim 1.1$ см) зоны **B** при уменьшении радиальной координаты, но продолжалась вплоть до оси ($r=0, z$) реактора, где температуры газа достигают $T_g \sim 3000$ К. Наличие здесь сверхравновесных для таких T_g концентраций CH_4 и CH_3 и, как следствие, их преимущественных конверсий в C_2H_x компоненты обусловлено диффузионным переносом метана и метила в горячую приосевую область из не столь отдаленных, как в упомянутых выше СВЧ разрядах, более холодных областей (рис. 34 с). Кроме того, в зонах **B** и **C** наблюдаются дополнительные, менее масштабные, нетто-конверсии $\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$, соответственно. Центры зон **B** и **C** отмечены на рис. 34 с, а граница $r_{B/C}$, их разделяющая, лежит в области температур $T_g \sim 1400-1450$ К. Например, $r_{B/C} \sim 1.8$ см для центрального ($z=d/2$) сечения разрядного промежутка.

Как и в СВЧ плазменных реакторах для осаждения алмазных пленок [70, 180], доминирующей углеводородной компонентой в горячей плазменной зоне РПТ является ацетилен C_2H_2 , доля которого по концентрации от всех C_xH_y превышает там 90%. Распределение компонент в группе C1 во многом определяется равновесием быстрых H-сдвиговых (H-shifting) реакций $\text{CH}_x + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_{x-1} + \text{H}_2$, $x=1-4$. Как видно из рис. 34 с, максимальные концентрации метила, основного строительного материала для осаждения углеродных пленок, достигаются в зоне **B** в кольцевом слое с температурами газа $T_g \sim 1900-2100$ К (в области максимумов скоростей нетто-конверсии $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$), сходящейся ближе к оси над поверхностью подложки. Только учитывая эту сложную пространственную картину конверсий, можно получить концентрации компонент над подложкой (табл. 1), необходимые для анализа и расчета процессов осаждения углеродных пленок.

Диссоциация основных компонент (таких как H_2 , C_2H_2 , CH_4 , N_2 , HCN) катодным пучком является в относительно холодной катодной зоне важным источником различных радикалов в сравнении с их источниками в реакциях термической диссоциации. Например, важнейшим источником молекул C_2 в катодной зоне является диссоциация ацетилена [189] катодным пучком электронов:



Концентрация ацетилена $[\text{C}_2\text{H}_2](r=0) \sim 3.1 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в катодном слое почти на 5 порядков превышает даже максимальные концентрации $[\text{C}_2(a)] \sim 7.7 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ в центре разряда. В

работе [186] приведены сечения для пяти каналов диссоциации C_2H_2 , в том числе и для интересующих нас каналов (18). Расчеты показывают, что концентрации радикалов C_2 , CN и N у катода будут на порядки больше с учетом этих процессов диссоциации катодным пучком, чем без их учета.

3.6. Сравнение расчетных и экспериментальных эмиссионных профилей

Проверкой для развитой модели может стать сравнение экспериментально измеренных профилей интенсивности излучения $M_i^* \rightarrow M_i + h\nu$ (рис. 33) с расчетными аксиальными линейными концентрациями $\{M_i^*\}(z)$ (интегралами концентраций $[M_i^*](r,z)$ по диаметру разрядной камеры) (рис. 35 а) и радиальными профилями их концентраций в центре зазора (рис. 35 с). В наших расчетах будем считать, что измеряемые интенсивности излучения $I_i \sim A_i \times \{M_i^*\}$ пропорциональны коэффициентам Эйнштейна A_i и линейным концентрациям компонент $\{M_i^*\}$. Видно качественное совпадение экспериментальных и расчетных профилей (рис. 35 в сравнении с рис. 33). Далее рассмотрим подробнее вклад различных механизмов образования возбужденных частиц во всех областях разрядной плазмы.

Стоит отметить, что соотношения измеряемых интенсивностей излучения компонент I_i нельзя сравнивать напрямую с расчетными $\{M_i^*\}$, поскольку для их корректного сопоставления необходимо учитывать различия в коэффициентах Эйнштейна радиационного распада A_i (например, $A_{CH^*} = 1.85 \times 10^6$, $A_{C_2^*} = 7.63 \times 10^6$, $A_{CN^*} = 1.48 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ для переходов $v=0 \rightarrow v'=0$ и $A_{N(n=3)} = 4.4 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$), спектральное разрешение монохроматора и вращательную структуру верхних и нижних состояний данного радиационного перехода (какие и сколько линий $M^*(v=0, J) \rightarrow M(v'=0, J')$, $J'=J, J \pm 1$, Q, P и R ветвей попадают в единичную спектральную ячейку монохроматора, как меняется вклад этих линий при разных температурах газа $T_g(z,r)$). Так, из-за разности почти на порядок в величине вращательных постоянных $B_e(CH(A^2\Delta)) = 21.5 \text{ K}$, $B_e(CH(X^2\Pi)) = 20.8 \text{ K}$ и $B_e(CN(B^2\Sigma^+)) = 2.84 \text{ K}$, $B_e(CN(X^2\Sigma^+)) = 2.73 \text{ K}$ (по данным NIST, <http://webbook.nist.gov>) существенно больше переходов с различными наборами вращательных уровней J, J' будет попадать в единичную ячейку монохроматора шириной 0.2 нм для CN^* излучения по сравнению с CH^* излучением. Эти факторы частично снимают наблюдаемое противоречие между соотношением экспериментальных интенсивностей $I(CN^*)/I(CH^*) \sim 30$ в центральной разрядной зоне (рис. 33 а) и противоположным соотношением расчетных

$\{CN^*\}/\{CH^*\} \sim 0.04$ (рис. 35 а). Кроме того, эти расчетные концентрации CN (и CN*) должны быть примерно в 3.5 раза выше [180] при учете колебательной неравновесности HCN из-за быстрой экзотермической реакции $CN + H_2 \leftrightarrow HCN + H$. Обратная к этой реакция является доминирующим источником CN практически во всей разрядной камере.

3.6.1. Центральная разрядная область

В центральной горячей разрядной области (положительном столбе РПТ), где происходит основная наработка M_i за счет термически-активированных реакций (диссоциации, реакций с H атомами) и достигаются максимумы их концентраций, прямое возбуждение электронным ударом (6) является доминирующим механизмом накачки верхних уровней радиационных переходов. Сечения возбуждения атомов $H(n=1)$ брались из работы [190]. Сечения ПВ молекулярных компонент (кроме CN) брались из работ [191-193]. Для CN мы не нашли сечений в литературе и, как оценку сверху, записывали коэффициент возбуждения в Аррениусовском виде $k_{CN} = k_{0CN} \times \exp(-E_{CN}/T_e)$ с энергией активации $E_{CN} = 3.1$ эВ, близкой к порогу возбуждения CN*, и предэкспоненциальным фактором $k_{0CN} = 3.5 \times 10^{-8}$ см³/с, равным максимальному из соответствующих расчетных (по ФРЭЭ и сечениям возбуждения) предэкспоненциальных факторов $k_{0C_3} = 3.5 \times 10^{-8}$, $k_{0C_2} = 10^{-8}$ и $k_{0CH} = 1.5 \times 10^{-9}$ см³/с, входящих в соответствующие формулы $k_{M_i} = k_{0M_i} \times \exp(-E_{M_i}/T_e)$ (здесь и далее температура электронов T_e в эВ). Собственно процессы возбуждения (6) дают аксиальные профили излучения молекулярных компонент с максимумом в центре разрядного промежутка и значительным падением при приближении к аноду и темному пространству у катода ввиду спада концентраций $[M_i]$. Характерные скорости ПВ (6) в центре разрядной области при температуре электронов $T_e \approx 1.4$ эВ были следующими: $R_{pc}(C_2(a) + e \rightarrow C_2^* + e) = k_{6C_2} \times n_e \times [C_2(a)] \approx 1050 \times [C_2(a)]$, $R_{pc}(CH + e \rightarrow CH^* + e) \approx 115 \times [CH]$ и $R_{pc}(CN + e \rightarrow CN^* + e) \approx 2300 \times [CN]$ и $R_{pc}(H(n=1) + e \rightarrow H(n=3) + e) \approx 0.11 \times [H(n=1)]$ (В этих выражениях $[C_2(a)]$, $[CH]$, $[CN]$ и $[H(n=1)]$ – концентрации соответствующих частиц, а числовые множители перед ними – частоты (в с⁻¹) возбуждения). Как видно, коэффициент скорости k_{6H} высокопорогового ($E_H = 12.1$ эВ) процесса ПВ атомов $H(n=1)$ на порядки меньше коэффициентов скорости (k_{6C_2} , k_{6CH} , k_{6CN}) низкорогового ПВ (6) молекул с порогами возбуждения ~ 2.5 , 2.9 и 3.2 эВ, соответственно.

Что касается процессов диссоциативного возбуждения молекул, то они оказались в центральной части разряда менее существенными по сравнению с реакциями ПВ (6). Из

этих процессов ДВ (8-12) наибольшее приближение к скоростям ПВ обеспечивали скорости реакций (8) и (12) (в центре разряда на уровне ~35% от ПВ молекул C_2 и CN соответственно). Стоит также отметить, что заметный вклад в излучение CH^* во всем разрядном объеме вносил процесс (15) диссоциативной рекомбинации $C_2H_2^+$ ионов с электронами. Подробнее процессы ДР (13-17) обсуждаются ниже в разделе 6.1.3.

Радиальные профили излучения в положительном столбе были подобными в эксперименте и расчете для всех рассматриваемых компонент (рис. 33 б и 35 б). Заметим, что для получения истинных радиальных экспериментальных профилей интенсивностей из имеющихся интегральных (вдоль хорд, отстоящих от оси на разных расстояниях r) интенсивностей необходимо проведение процедуры Абеля. Однако и без нее видны качественно подобные радиальные зависимости и диаметр основного излучающего столба плазмы.

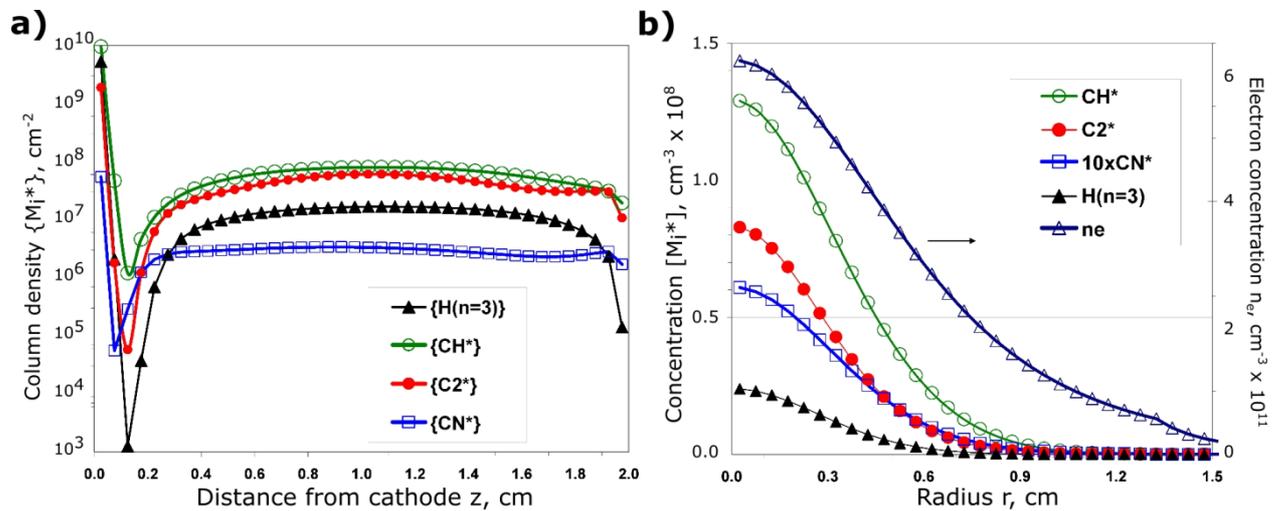


Рис. 35 а) Линейные концентрации излучающих компонент $H(n=3)$, $CH(A^2\Delta)(v=0)$, $C_2(d^3\Pi_g)(v=0)$ и $CN(B^2\Sigma^+)(v=0)$ как функции расстояния от катода. б) Радиальные распределения концентрации излучающих компонент $CH(A^2\Delta)$, $C_2(d^3\Pi_g)$, $CN(B^2\Sigma^+)$, $H(n=3)$ (левая ось y) и концентрации электронов n_e (правая ось y) в центральном сечении ($z=1$ см) разрядного промежутка.

3.6.2. Области релаксации катодного пучка электронов

Прямое возбуждение (6) пучковыми электронами и их каскадами в прикатодной области рассчитывалось методом Монте-Карло и дало интегральные (по толщине $\Delta z=0.05$ см катодного слоя и зоны релаксации пучка, рис. 34 а) скорости возбуждения компонент H , $C_2(a)$, CH и CN , сравнимые или меньше, чем скорости их ПВ электронным ударом (6) в центре разрядной области. Таким образом, учет только ПВ (6) в принципе не позволяет описать экспериментальные профили интенсивностей (рис. 33 а).

В катодной области на передний план выходит высокопороговое диссоциативное возбуждение (ДВ) катодным пучком компонент с высокими концентрациями: молекул H_2 для производства H^* ; C_2H_2 , CH_4 и C_2H_4 для производства CH^* ; C_2H_2 для производства C_2^* и HCN для производства CN^* . Рассмотрим подробнее эти процессы.

Рассчитанная по $MK_{cl}(z)$ модели средняя (по суммарной толщине $\Delta z=0.05$ см катодного слоя и зоне релаксации пучка) суммарная скорость (в $см^{-3}c^{-1}$) ДВ (7) (с сечениями из работы [194]) и ПВ (6) [194] была $\int R_{cl}(H(n=3))dz/\Delta z \approx 2.1 \times [H(n=1)] + 0.26 \times [H_2]$. Здесь $[H(n=1)]$ и $[H_2]$ – концентрации (в $см^{-3}$) невозбужденных H атомов и молекул H_2 в области катодного слоя. Этот источник (в основном процесс ДВ (7) ввиду соотношения $[H]/[H_2] \sim 0.001$, таблица 2) обеспечивал локальный максимум $\{H(n=3)\}(z < 0.05$ см), более чем на два порядка превышающий локальный максимум $\{H(n=3)\}(z = 1$ см) в центре разрядного промежутка (рис. 35 а). В отличие от модели экспериментальный максимум интенсивности $I(H_\alpha)$ у катода лишь на порядок превышал $I(H_\alpha)$ в центре разряда (рис. 33 а). Во многом это связано со сферической геометрией катода, при которой в прикатодную эмиссию $I(H_\alpha)(z \sim 1.9$ см) вклад давал не весь катодный слой (как в случае модельного плоского катода), а лишь небольшая его часть в окрестности вершины катодной сферы. Провести систематические исследования разряда с плоским катодом не удавалось ввиду неустойчивости разряда.

В литературе имеются сечения образования $CH(A^2\Delta)$ (и других излучающих компонент) при диссоциативном возбуждении CH_4 [195, 196], C_2H_4 [195] и C_2H_2 [136, 197] электронным ударом. Измеренные в работах [195] по CH^* излучению в диапазоне 420-440 нм сечения σ_{emis} реакций (9,10,11) ($\sigma_{emis} \sim (1-2.5) \times 10^{-18}$ $см^2$ в диапазоне энергий электронов $\varepsilon=40-200$ эВ) являются интегральными сечениями образования $CH(A^2\Delta, v', J')$ в различных колебательных (v) и вращательных (J) состояниях с наибольшими интенсивностями излучения в полосе $v'=0 \rightarrow v=0$. Вклад в образование CH^* реакции (10) был больше, чем реакций (9) и (11), ввиду соотношения $[C_2H_2] \gg [CH_4] + [C_2H_4]$ в области катодного слоя. В 2-D(r,z)&MK_{cl}(z) модели мы учитывали реакции (9) и (10), обеспечивающие у катода источник $\int R_{cl}(C_yH_x \rightarrow CH^*)dz/\Delta z \approx 0.46 \times [CH_4] + 0.29 \times [C_2H_2]$ и локальный максимум линейной концентрации $\{CH^*\}$, на два порядка превосходящий $\{CH^*\}$ в центре разряда (рис. 35 а). Заметим, что максимумы использованных сечений [136, 195] процессов ДВ (9,10) почти на порядок меньше максимума полного сечения канала $CH_4 + e \rightarrow CH + H + H_2 + e$ [198].

Имеющиеся в литературе данные по сечениям различных реакций ДВ C_2H_2 , в том числе и реакций (8,10), собраны в работе [197]. Так, там приведено измеренное в [136] сечение σ_8 процесса ДВ (8), которое было порядка $\sim 10^{-18}$ см² в диапазоне энергий электронов 30-300 эВ. Процесс ДВ (8) с этим сечением σ_8 обеспечивал источник C_2^* от пучка электронов $\int R_{cl}(C_2H_2 \rightarrow C_2^*) dz / \Delta z \approx 0.3 \times [C_2H_2]$ и давал максимум $\{C_2^*\}$ в области катодного слоя, в ~ 30 раз превосходящий $\{C_2^*\}$ в центре разряда (рис. 35 а).

Как и для отношений $[C_2H_2]/[C_2(a)] \gg 1$ и $[CH_4]/[CH] \gg 1$, концентрация $[HCN](r=0) \sim 4 \times 10^{13}$ см⁻³ над центром катода много больше (на три порядка) даже максимальных концентраций $[CN]$ в центре разряда (таблица 2), а излучение $CN(B^2\Sigma^+) \rightarrow CN(X^2\Sigma^+) + h\nu$ при диссоциативном возбуждении HCN электронным ударом известно уже более 30 лет [199]. Для реакции (12) мы нашли в литературе только ненормированное сечение σ_7 с порогом $\varepsilon = 8.8$ эВ и широким максимумом в области энергий электронов 17 – 40 эВ [199]. Расчеты показывают, что для максимума этого сечения на уровне 3×10^{-17} см² катодный источник $\int R_{cl}(HCN \rightarrow CN^*) dz / \Delta z \approx 9 \times [HCN]$ обеспечивает локальный максимум $\{CN^*\}$ у катода, на порядок превосходящий $\{CN^*\}$ в центре разряда (рис. 35 а).

3.6.3. Прианодная область

Относительно холодная прианодная область (характерная температура газа у анода $T_g \sim 1200-1400$ К, рис. 34 с) характеризуется повышенными концентрациями молекул H_2 , C_2H_2 , CH_4 , и HCN при падении концентраций основных состояний излучающих частиц, как в прикатодной области, но относительно невысокой средней энергией электронов, как в центральной разрядной области. Поэтому скорости реакций ПВ (6) в прианодной области существенно меньше, чем в центре и здесь за эмиссию C_2^* , CN^* и CH^* ответственны преимущественно другие процессы, такие как относительно низкопороговые реакции ДВ (8-12) и электрон-ионной ДР (13-17). Так, для производства C_2^* , CH^* и CN^* здесь оказались существенны реакции ДВ (8), (10) и (12) с коэффициентами скорости (в см³/с) $k_8 = 3.4 \times 10^{-11} \times \exp(-9/T_e)$, $k_{10} = 1.4 \times 10^{-11} \times \exp(-12.8/T_e)$ и $k_{12} = 2.8 \times 10^{-9} \times \exp(-8.8/T_e)$, полученными из свертки ФРЭЭ с соответствующими сечениями [136, 197, 199]. Например, в прилегающей к аноду области толщиной $\delta z \sim 1.5$ мм скорости ДВ молекул C_2H_2 и HCN на порядок и более превосходили ПВ молекул $C_2(a)$ и CN соответственно.

Что касается механизма электрон-ионной ДР, то для таких процессов в литературе имеются, как правило, только полные коэффициенты скоростей реакций по различным каналам (без привязки к конкретным электронно-возбужденным продуктам) [189, 198]. Поэтому мы использовали такие полные коэффициенты скоростей как предэкспоненциальные множители k_0 в формулах $k_i = k_0 \times \exp(-E_i/T_e)$ для коэффициентов k_i [см³/с] ($i=13-17$) скоростей реакций (13-17). Здесь неизвестные энергии активации E_i были варьируемыми параметрами, их значение должно быть больше, чем модули реакционных энергий $|\Delta E_i|$ эндотермических реакций ($E_i > |\Delta E_i|$). Значения $|\Delta E_i|$ для рассматриваемых реакций не превосходили 2 эВ ($|\Delta E_i| < 2$ эВ). Экзотермическая реакция (14) и оба канала реакции (16) имели малые полные доли соответствующих каналов (<3%) [189]. Реакции (13,15,17) с энергиями активации в диапазоне $E_i \sim 2.6-4$ эВ оказались существенными источниками излучающих компонент в прианодной области, а реакция (15) для CN^* - еще и в центральной области. Результаты расчетов с коэффициентами скоростей реакций ДР $k_{13} = 3.8 \times 10^{-9} \times \exp(-4/T_e)$, $k_{15} = 1.7 \times 10^{-9} \times \exp(-2.6/T_e)$ и $k_{17} = 5.8 \times 10^{-8} \times \exp(-3.1/T_e)$ совместно с реакциями ДВ (8,10,12) и ПВ (6) позволили обеспечить качественную корреляцию профилей $\{\text{C}_2^*\}(z)$, $\{\text{CN}^*\}(z)$ и $\{\text{CN}^*\}(z)$ (рис. 35 а) с измеренными интенсивностями $I_i(z)$ (рис. 33 а) и, в частности, объяснить наблюдаемый подъем эмиссии C_2^* , CN^* и CN^* вблизи анода (рис. 33 а и 35 а). Без учета процессов ДВ и ДР линейные концентрации $\{\text{C}_2^*\}(z)$, $\{\text{CN}^*\}(z)$ и $\{\text{CN}^*\}(z)$ падали при приближении к аноду на два и более порядка, подобно поведению профиля $\{\text{H}(n=3)\}(z)$ (рис. 35 а). Такой значительный спад $\{\text{H}(n=3)\}(z)$ у анода связан со сравнительно высокими порогами процессов ПВ Н атомов и ДВ H_2 молекул (12.1 эВ и 16.5 эВ, соответственно).

3.6.4 Темная область

В области низких полей (температур электронов T_e) и концентраций основных состояний излучающих компонент существенными источниками излучения могут быть только низкопороговые (или беспороговые) процессы, такие как рассмотренные выше (в разделе 6.1.3) реакции электрон-ионной ДР (13-17). Реакции (13,15,17) оказались существенными источниками излучающих компонент в темной области. Как и в зоне катодного слоя, сферическая форма катода не позволяла измерить излучение только из темной области (убрать вклады более горячих областей, все более отстоящих от поверхности катода при удалении по радиусу от оси z), что затрудняет количественное сравнение.

Помимо реакций электрон-ионной ДР эмиссия в ее локальном минимуме (рис. 35 а) зависит также от диффузионных потоков излучающих компонент из области катодного слоя. Причем, в случае преимущественного баланса только двух процессов (радиационного распада и диффузионного потока из области прикатодных максимумов) в области минимума приведенного поля E/N (рис. 34 б), наиболее крутой спад и глубокий провал интенсивностей $I_i(z)$ (Рис. 33 а) и $\{M_i^*\}(z)$ (рис. 35 а) наблюдается для компонент $H(n=3)$ и C_2^* с большими отношениями коэффициента A_i радиационного распада к диффузионному коэффициенту D_i : $A_{H(n=3)}/D_{H(n=3)} > A_{C_2^*}/D_{C_2^*} \gg A_{CH^*}/D_{CH^*}$. Отметим также, что реакции хемилюминесценции для C_2^* , CH^* [135] и CN^* [200] не давали заметных вкладов в эмиссию во всем разрядном промежутке, включая и темное пространство.

В заключение отметим, что проблема дополнительных механизмов накачки излучающих компонент в различных разрядных областях, а также гибели этих компонент, в основном, в реакциях с атомами H и молекулами H_2 , остается открытой. Так, в работе [201] выявлено тушение C_2^* в реакции $C_2^* + H_2 \rightarrow C_2H^* + H$, которое в наших условиях составляло 20%-25% от скорости радиационного распада C_2^* . Подобную же долю в наших расчетах имело реакционное тушение $H(n=3)$ в реакциях $H(n=3) + H_2 \rightarrow 3H$ и $H(n=3) + H_2 \rightarrow H_3^+ + e$ [15], а наиболее заметным может быть тушение CH^* на молекулах H_2 и ее производство в прямой и обратной реакциях $CH^* + H_2 \leftrightarrow CH_2 + H$ [70]. Для рождения CN^* дополнительным механизмом может быть возбуждение молекулы HCN электронным ударом (19) с последующей быстрой реакцией (20), а гибели CN^* – реакционное тушение на H_2 в реакции (-20), обратной к реакции (20):



Однако для таких реакций, как правило, отсутствуют данные по коэффициентам реакций, поэтому в данной работе не рассматривались механизмы генерации излучения плазмы типа (19,20).

3.7. Сравнение расчетного и экспериментального напряжения

Дополнительным подтверждением корректности модели является ее способность воспроизводить экспериментальное разрядное напряжение U_d . Из расчетного падения напряжения $U_{pc} = 350$ В во всем разрядном промежутке за исключением катодного слоя и

экспериментального полного разрядного напряжений U_d можно получить следующую оценку катодного падения $U_{cl} = U_d - U_{pc} \approx 340$ В для рассматриваемого горячего катода. Это значение U_{cl} превосходит табличные катодные падения $U_{cl} \approx 210-270$ В в чистом H_2 для катодов из разных материалов [91] (в приведенной в этой книге таблице 14.1 отсутствуют данные для нашего случая молибденового катода). Кроме возможных эффектов значительной примеси C_xH_y компонент, еще одной причиной повышенных расчетных U_{cl} может быть различие формы катодов в модели (цилиндр) и эксперименте (цилиндр с вершиной в виде полусферы того же диаметра) с соответствующим увеличением межэлектродного зазора от минимального $d(r=0)=1.9$ см на оси ($r=0$) до возрастающего на 25% зазора $d(r=1 \text{ см}) \approx 2.4$ см на границе катодного слоя (рис. 28 б). Заметим, что радиус токовой области $R_{pl} \sim 1.3$ см (по критерию падения на порядок концентрации электронов $n_e(R_{pl})/n_e(r=0)=0.1$ в центральном сечении разряда $z=1$ см) был вдвое больше, чем радиус $r_{glow} \sim 0.6$ см видимой области излучающей плазмы (рис. 33 б и 35 б), в которой протекает лишь 50% от полного тока. Для экспериментального катода с полусферическим торцом средневзвешенный по $j_e(r)$ зазор получается равным $d_{cp} = \int d(r) j_e(r) r dr / \int j_e(r) r dr \approx 2.3$ см. Расчет для зазора $d_{cp}=2.3$ см дает $U_{pc}=405$ В, что соответствует катодному падению $U_{cl}=285$ В, близкому к диапазону табличных катодных падений [91]. Рассмотренное увеличение зазор на 15% не меняет принципиально структуру разряда и основные процессы, приводя лишь к вполне ожидаемому увеличению максимальной газовой температуры (от ~ 3000 К в расчете с базовым $d=2$ см до 3060 К) и сопутствующей, в пределах десятков процентов, вариации концентраций компонент $H/C/N$ смеси, например, максимальная мольная доля H атомов возрастает от $X(H)=5\%$ до 6%. Для удобства сравнения с оптико-эмиссионными профилями мы в данной работе приводим результаты расчетов с базовым зазором $d=2$ см.

3.8. Сравнение расчетного и экспериментального энергобаланса

Рассмотрим сейчас энергобаланс плазмы положительного столба рассматриваемого РПТ с характерной удельной поглощаемой мощностью порядка десятков $Вт/см^3$, достигающей 80 $Вт/см^3$ в центре разряда. Из поглощаемой в положительном столбе мощности P_{pc} (которую можно оценить из полной мощности $P=I \times U_d \approx 485$ Вт за вычетом мощности P_{cl} , поглощаемой в катодном слое) порядка 2% идет в ионы (из отношения подвижностей $\mu_{C_xH_y+}/\mu_e \sim 0.02$) и затем сразу в тепло, главным образом, в результате упругих столкновений ионов с молекулами газа. Каналы поглощения и трансформации

остальных $\sim 98\%$ мощности P_{pc} , идущей в электронную компоненту, более многообразны и интересны. Большая часть P_{pc} идет в нагрев газа: $\approx 10\%$ напрямую (доля упругих соударений электронов), а $> 85\%$ P_{pc} за счет быстрой $V \rightarrow T$ и $R \rightarrow T$ релаксации колебательно-вращательных уровней молекул H_2 и C_2H_2 (в основном на атомах H) приводит к нагреву H атомов с последующей быстрой диссипацией их кинетической энергии в упругих столкновениях с H_2 , H и C_xH_y . Таким образом, подавляющая часть P_{pc} идет на поддержание высоких газовых температур $T_g \approx 2600-3000$ К в излучающем плазменном столбе. Такой стационарный уровень T_g определяется балансом этого энерговыделения, составляющего $> 95\% P_{pc}$ (оставшаяся малая доля идет в основном на излучение и диссоциацию электронным ударом), и отводом тепла, главным образом посредством газовой теплопроводности, к электродам и к стенкам реактора. В расчете по 2-D модели полная вложенная мощность P отводилась из реактора следующим образом: ≈ 225 Вт на катод, ≈ 150 Вт на анод-подложкодержатель, ≈ 60 Вт к верхней и нижней стенкам реактора и оставшиеся ≈ 50 Вт на боковую стенку реактора. Эти потоки тепла согласовывались с калориметрическими измерениями отвода тепла водяными контурами, охлаждающими катод и стенки камеры (раздел 2).

3.9. Выводы

С помощью развитой 2-D(r,z)&MK_{el}(z) модели рассчитаны основные параметры плазмы РПТ в режиме осаждения углеродных наностенок. Расчет методом Монте Карло релаксации катодного пучка с последующим учетом ионизации газа катодным пучком в 2-D(r,z) модели РПТ, а также учетом в ней диффузионного тока электронов и вариации площади сечения токового канала, позволили в явном виде получить темную зону длиной ~ 2 мм с полями E/N , существенно меньшими, чем приведенные поля в положительном столбе $E/N \sim 30-35$ Тд. Были рассчитаны распределения концентраций компонент, температуры газа, рассмотрены энергетический баланс плазмы, ключевые процессы плазмохимической кинетики.

Высокой газовой температурой и степенью диссоциации водорода (молярная доля H атомов достигает 5%) определяется эффективность конверсии углеводородных компонент и производство необходимых для осаждения углеродных пленок радикалов, в нашем случае главным образом метила CH_3 . Концентрация CH_3 над подложкой на несколько порядков превышала концентрации других углеводородных радикалов (таблица 2) и была достаточной для обеспечения наблюдаемых скоростей роста углеродных наностенок. Две

области с различными T_g , $X(H)$ и направленностями конверсий C_xH_y были выявлены в рассматриваемом РПТ разряде: центральная горячая зона **В** (с температурой $1450 < T_g < 3000$ К и преимущественной конверсией $2CH_4 \rightarrow C_2H_2$) и опоясывающая ее холодная и большая по объему оболочка **С** (с температурой $T_g < 1450$ К и преимущественной конверсией $C_2H_2 \rightarrow 2CH_4$).

Была проведена верификация модели, на основе сравнения экспериментальных оптических эмиссионных профилей излучающих компонент $H(n=3)$, C_2^* , CH^* , CN^* , величины разрядного напряжения и теплоотвода с рассчитанными концентрациями возбужденных компонент, напряжением и тепловыми потоками в плазме, соответственно. Была выявлена важная роль процессов диссоциативного возбуждения электронами молекул H_2 , C_2H_2 , CH_4 , HCN в генерации рассматриваемых излучающих компонент в различных областях РПТ, наиболее выраженная в области катодного слоя при возбуждении молекул катодным пучком электронов. Также показано, что процессы ион-электронной рекомбинации могут обеспечить в прианодной области подъем на порядки концентраций излучающих молекулярных компонент до уровня, сравнимого с центральной зоной разряда, где генерация излучения определяется главным образом процессами прямого возбуждения электронным ударом.

Используемая численная модель плазмы РПТ, результаты моделирования и апробация модели описаны в работе [202].

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РОСТА УНС И ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ В РПТ

Как было указано в Гл. 1 п. 4, в литературе имеется устоявшееся представление о механизме нуклеации УНС на подложке и предложены различные модели их последующего вертикального роста. Однако, различные процессы, происходящие на боковой поверхности УНС во время синтеза и определяющие их микроструктуру, до сих пор остаются неизученными. Протекание данных процессов во многом обусловлено радикальным составом плазмы и взаимодействием конкретных радикалов с поверхностью УНС, поэтому их изучение требует определения радикального состава плазмы в различных режимах осаждения. Как было показано в Гл. 1 п. 5, ни один из экспериментальных методов диагностики плазмы не позволяет полноценно описать ее состав. Добиться этого можно лишь используя комбинированный экспериментально-теоретический подход, с применением пространственно разрешенных моделей плазмы. Подобная численная двумерная модель плазмы РПТ и ее корреляция с экспериментальными данными были описаны в Гл. 3. Именно с использованием данной модели осуществлялось определение радикального состава плазмы при осаждении УНС в представленном в настоящей главе исследовании.

Обычно в процессе плазмохимического газофазного осаждения углеродных материалов параметры разряда меняются плавно, достигая стационарных значений. Однако, для изучения процессов происходящих на поверхности УНС в данной работе был предложен многоступенчатый метод синтеза. Его суть заключается в резком изменении макропараметров разряда (тока, давления), приводящем, в свою очередь, к изменению радикального состава плазмы после некоторого времени осаждения в стационарных условиях. При этом плазма измененного состава взаимодействует с поверхностью УНС, образовавшейся на предыдущем этапе, что в наиболее яркой степени проявляет различные поверхностные процессы. В данном исследовании было изучено изменение структуры УНС на различных этапах в двух- и трехэтапных режимах осаждения при изменении макропараметров разряда и радикального состава плазмы.

Осаждение УНС происходило на кремниевых подложках размером 6×6 мм. Процесс зажигания разряда и установления стационарных разрядных условий описан в Гл. 2. В стандартном режиме (S0) осаждение велось в течение 25 мин при токе 0.7 А, давлении 150 Тор и скоростях протока метана и водорода 1 и 10 л/ч, соответственно. Температура подложки и разрядное напряжение составляли при этом 1000 °С и 690 В,

соответственно (температура подложки измерялась по аппроксимации спектра сплошного излучения подложки планковским спектром, см. Гл.3 п. 3.2). Часть образцов была синтезирована в режимах, включавших резкое (в течение 5 с) изменение контролируемых разрядных параметров (тока и давления) после 20 минут осаждения в режиме S0. Так, в режиме S0-S1 ток повышался с 0.7 до 0.9 А, температура при этом возрастала до 1080 °С, а давление и напряжение оставались неизменными. В режиме S0-S2 при постоянном токе давление понижалось со 150 до 100 Тор, при этом падали и значения температуры и напряжения до 900 °С и 600 В, соответственно. В режиме S0-S3 происходило одновременное повышение тока до 0.9 А и понижение давления до 100 Тор. Напряжение при этом падало до 600 В а температура оставалась практически неизменной (980 °С). Во всех случаях длительность второго этапа синтеза составляла 5 мин. Оценки показывают, что после резкого изменения все параметры плазмы достигали квазистационарных значений в течение менее чем минуты. Параметры разряда во всех режимах представлены в таблице 3.

Таблица 3 Параметры осаждения УНС в различных режимах.

| | S0-S0 | | S0-S1 | | S0-S2 | | S0-S3 | |
|--|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 | 5 |
| Время, мин | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 | 5 | 20 | 5 |
| Давление, Тор | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 100 | 150 | 100 |
| Ток, А | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.9 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.9 |
| Напряжение, В | 690 | 690 | 690 | 690 | 690 | 600 | 690 | 600 |
| Температура подложки, °С | 1000 | 1000 | 1000 | 1080 | 1000 | 900 | 1000 | 980 |
| Скорости протока CH ₄ /H ₂ , л/ч | 1/10 | 1/10 | 1/10 | 1/10 | 1/10 | 1/10 | 1/10 | 1/10 |

Структура осаждаемых пленок исследовалась при помощи СЭМ Carl Zeiss Supra 40 и ПЭМ JEOL JEM 2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Спектры КР исследовались при помощи рамановского микроскопа Renishaw inVia, в качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер (514 нм), излучение которого фокусировалось на поверхности образца в пятно диаметром 5 мкм.

Для определения изменения удельной площади поверхности пленок, получаемых в различных режимах, измерялась емкость ДЭС, образующегося на их поверхности. Электродны изготавливались путем осаждения УНС на фольгу из нержавеющей стали в

соответствующих разрядных условиях после чего подвергались вакуумной сушке при 120 °С в течение 12 часов. Симметричные двухэлектродные ячейки изготавливались в аргоновом перчаточном боксе (Labconco Protector CA), в качестве электролита использовался одномолярный раствор тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIM BF₄, Aldrich) в безводном ацетонитриле (Aldrich). Циклическая вольтамперметрия проводилась при помощи потенциостата Biologic SAS SP-300 при скорости развертки 100 мВ/с.

На рис. 36 представлены микрофотографии УНС, полученных в описанных выше процессах S0-S0, S0-S1, S0-S2 и S0-S3 и диаграммы изменения параметров разряда в этих процессах. Осаждение в стандартном режиме S0-S0 с неизменными параметрами (рис. 36 а) приводило к росту УНС высотой 3.8 ± 0.35 мкм (рис. 36 b, c). Отдельные наностенки были вертикально ориентированы на подложке и, как видно на микрофотографиях, полученных на ПЭМ (вставка на рис. 36 b), состояли из 8-15 графеновых слоев. Внизу между подложкой и УНС виден алмазоподобный подслой толщиной не более 200 нм. Он образуется на начальном этапе синтеза в первые минуты после подачи метана, когда условное соотношение концентраций $[CH_4]/[H_2]$ намного меньше номинального значения, что способствует осаждению sp^3 фазы углерода [41]. Данный подслой представлен одинаково во всех исследуемых режимах, поэтому в дальнейшем не будет рассматриваться. Кроме того, в нижней части боковой поверхности УНС присутствует множество протравленных дефектов (рис. 36 c), механизм образования которых будет обсуждаться далее.

Резкое увеличение тока в режиме S0-S1 (рис. 36 d) приводило к заметному изменению морфологии осаждаемых УНС (рис. 36 e, f). При продолжающемся вертикальном росте УНС на их боковой поверхности образовывалось множество вторичных наностенок меньшего размера. Данный процесс носит название вторичной нуклеации и будет подробно обсуждаться ниже. Интересно также отметить, что в данном режиме на боковой поверхности УНС отсутствовали протравленные дефекты, наблюдаемые в режиме S0-S0.

Понижение давления в режиме S0-S2 (рис. 36 g) приводило к существенному увеличению интенсивности травления боковой поверхности УНС. На рис. 36 h, i видно, что протравленные дефекты в большом количестве присутствуют на поверхности УНС практически по всей их высоте. В то же время, сравнение высоты УНС после 20 мин осаждения в режиме S0 (2.4 ± 0.3 мкм, рис. 38) и финальной высоты УНС после осаждения в двухступенчатого режиме S0-S2 (2.8 ± 0.3 мкм, рис. 36 g) показывает, что

даже при интенсивном травлении боковой поверхности УНС их вертикальный рост продолжался (хотя его скорость существенно снижалась).

Изменение тока и давления в описанных выше режимах приводило к значительному изменению структуры УНС, однако в обоих этих случаях существенно менялась также и температура подложки, затрудняя анализ влияния этих параметров на структуру УНС в отдельности. Поэтому было дополнительно проведено осаждение УНС в режиме S0-S3, в котором увеличение температуры при повышении тока компенсировалось ее уменьшением при понижении давления, так что температура подложки на этапах S3 (980 °С) и S0 (1000 °С) практически не различалась в пределах погрешности ее определения по спектру излучения (рис. 36 j). В результате высота осажденных УНС (рис. 36 k, l) составила 3.1 ± 0.37 мкм. На их боковой поверхности, как и в режиме S0-S1, наблюдалась нуклеация вторичных наностенок правда в значительно меньшем количестве, а нижняя ее часть содержала протравленные дефекты, как и в режиме S0-S0. Стоит при этом отметить, что верхняя часть УНС была прозрачна для электронов СЭМ, а их верхние границы были похожи на прямые ломаные линии с углами между ними близкими к 120°.

Исследование структуры осажденных пленок при помощи СЭМ указывают на значительное увеличение площади поверхности УНС в режиме S0-S1. Для подтверждения этого факта были проведены дополнительные электрохимические измерения. Циклические вольтамперограммы рабочих электродов на основе УНС в электролите на основе ацетонитрила (рис. 37 а) указывают на более чем двукратное увеличение удельной емкости ДЭС на единицу площади (с 200 мкФ/см² до 425 мкФ/см²) для образца с большим количеством вторичных наностенок, полученном в режиме S0-S1. Это указывает на значительное увеличение площади поверхности УНС, что согласуется с микроскопическими исследованиями.

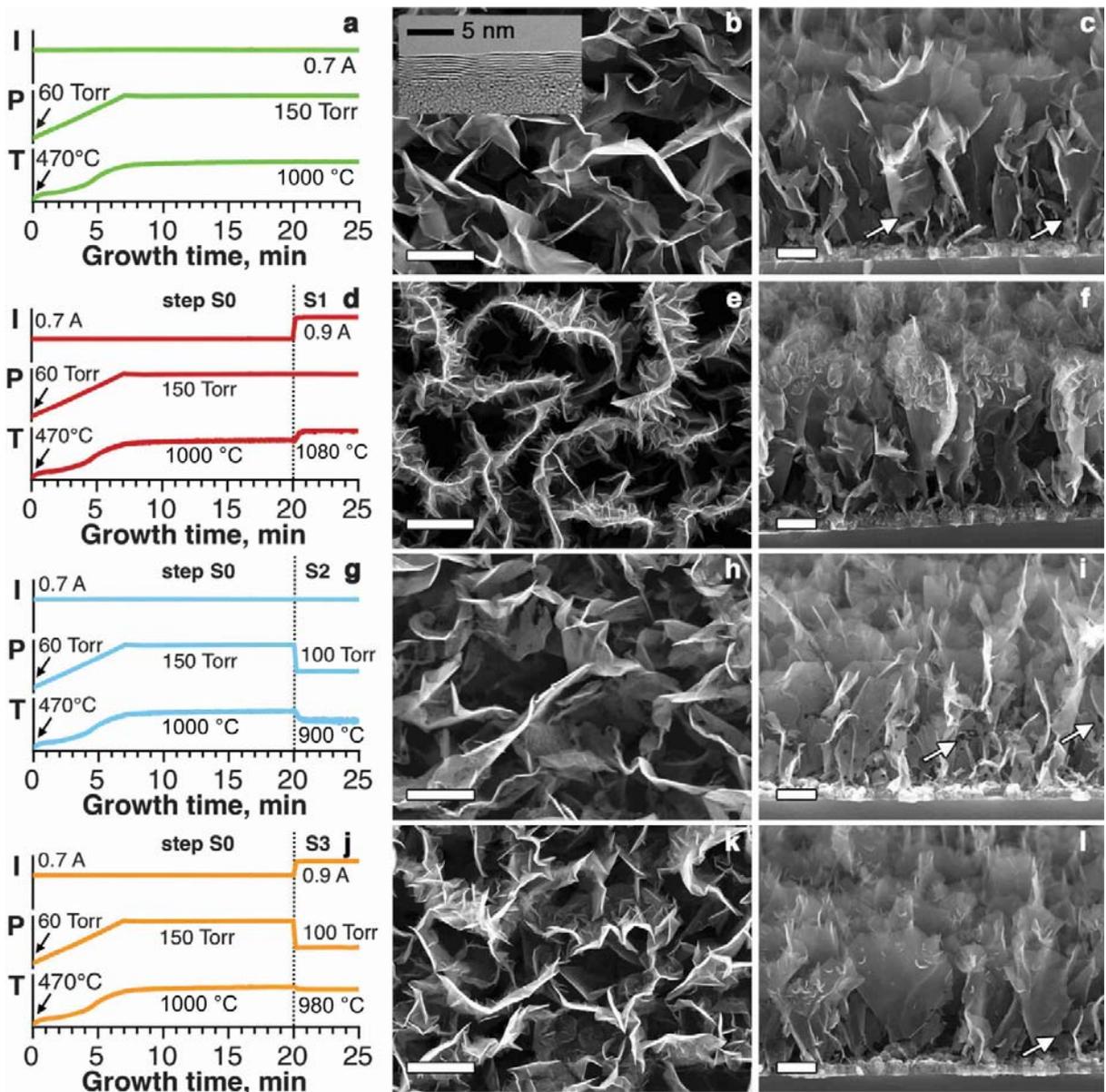


Рис. 36 Режимы осаждения (a, d, g, j) и микрофотографии УНС, полученных в соответствующих режимах, сверху (b, e, h, k) и под углом 70° (c, f, i, l). Длина масштабной метки 1 мкм.

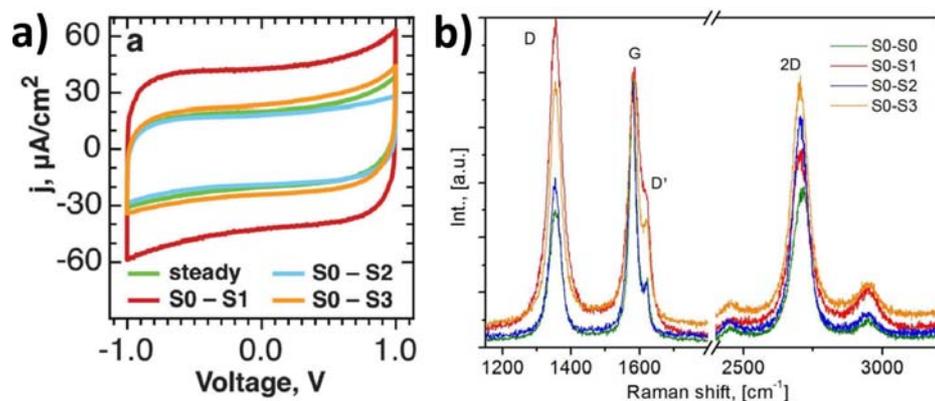


Рис. 37 а) Циклические вольтамперограммы двухэлектродных ячеек с УНС, осажденных в различных режимах, в качестве рабочих электродов; б) Спектры КР УНС, осажденных в различных режимах

Спектры КР пленок приведены на рис. 37 в. Область 1200-3200 см^{-1} содержит все основные характеристические пики графеноподобных материалов [203]. Отношения между интенсивностями основных компонент спектров для различных образцов, полученные путем деконволюции, представлены в таблице 4. G-мода в спектре КР графена обусловлена собственными колебаниями графеновой решетки, тогда как наличие D и D' мод связано с дефектами различной природы. Отношение интенсивностей D и G мод (I_D/I_G) при этом указывает на степень дефектности кристаллической решетки графена. Как видно из таблицы 4, I_D/I_G заметно возросло для УНС, содержащих вторичные наностенки. Так, с 0.51 для УНС, полученных в стандартном режиме S0-S0, оно возросло до 1.36 для УНС, полученных в режиме S0-S1, и до 0.97 для УНС, полученных в режиме S0-S3 и характеризуемых менее интенсивной вторичной нуклеацией. Это указывает на то, что процесс вторичной нуклеации приводил к образованию дополнительных дефектов в структуре УНС. Отношение же $I_D/I_{D'}$ не зависит от количества дефектов, однако чувствительно к их типу [204]. Для перечисленных образцов оно составляло порядка 2.8, что указывает доминирующее количество дефектов, обусловленных наличием границ графеновых плоскостей. Это согласовывается с увеличением отношения I_D/I_G для образцов со вторичной нуклеацией ввиду появления множества новых граничных состояний. Для образца же, полученного в режиме S0-S2 и содержащего множество протравленных областей (дырок), отношение $I_D/I_{D'}$ значительно выше и составляло 3.7, что указывает на доминирующую роль точечных дефектов (углеродных вакансий). С образованием этих дефектов связан также незначительный рост отношения I_D/I_G для указанного образца (с 0.51 до 0.65)

Таблица 4. Параметры пиков КР УНС, осажденных в различных режимах.

| | S0-S0 | S0-S1 | S0-S2 | S0-S3 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| I_D/I_G | 0.51 | 1.36 | 0.65 | 0.97 |
| $I_D/I_{D'}$ | 2.9 | 2.8 | 3.7 | 2.8 |
| I_{2D}/I_G | 0.59 | 0.81 | 0.87 | 0.99 |
| FWHM_{2D} | 71 | 78 | 58 | 68 |

Появление 2D моды, являющейся вторым порядком D моды, в спектре КР графеноподобных материалов не связано с наличием дефектов, однако, ее положение, интенсивность, форма и полуширина чувствительны к типу упаковки графеновых

плоскостей (турбостратированная или АВАВ упаковки) [205, 206]. В нашем случае для всех образцов 2D пик являлся симметричным и относительно широким, что указывает на турбостратированный тип упаковки графеновых плоскостей в УНС.

Для четырех указанных режимов было проведено численное моделирование параметров плазмы с использованием модели, описанной в Гл. 3. Таблица 5 содержит рассчитанные концентрации компонент плазмы в точке на высоте 0.25 мм над центром подложки. Для всех режимов доминирующим углеводородным радикалом являлся метильный радикал CH_3 , концентрация которого на несколько порядков превосходила концентрации других углеводородных радикалов. Это подтверждает его главенствующую роль в росте УНС [41], происходящем, судя по всему, в результате последовательного присоединения CH_3 радикалов к граничным углеродным атомам в результате реакций абстракции водорода [121]. Концентрация C_2 радикалов была на 5 порядков меньше, что делает несостоятельными предположения некоторых авторов о его значительном вкладе в рост УНС [71, 105]. Однако, несмотря на то, что концентрации остальных углеводородных радикалов уступали концентрации CH_3 на несколько порядков, они также могут оказывать влияние на структуру УНС, пусть и не обеспечивая основной прирост их массы в процессе осаждения, что будет обсуждаться ниже.

Таблица 5. Рассчитанные концентрации (в см^{-3}) компонент плазмы в точке на высоте 0.25 мм над центром подложки в различных режимах.

| z, см | S0 | S1 | S2 | S3 | S4 |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| H | 3.19×10^{15} | 4.70×10^{15} | 1.03×10^{15} | 1.60×10^{15} | 3.20×10^{15} |
| CH_4 | 1.89×10^{15} | 8.91×10^{14} | 6.27×10^{15} | 3.35×10^{15} | 2.39×10^{15} |
| CH_3 | 1.40×10^{14} | 1.02×10^{14} | 2.20×10^{14} | 1.93×10^{14} | 1.81×10^{14} |
| $^3\text{CH}_2$ | 4.10×10^{11} | 5.40×10^{11} | 1.46×10^{11} | 3.16×10^{11} | 5.22×10^{11} |
| $^1\text{CH}_2$ | 1.44×10^{10} | 2.12×10^{10} | 4.96×10^9 | 1.06×10^{10} | 1.91×10^{10} |
| CH | 5.92×10^9 | 1.16×10^9 | 9.94×10^8 | 3.38×10^9 | 7.52×10^9 |
| C | 6.30×10^9 | 1.59×10^{10} | 5.26×10^8 | 2.40×10^9 | 7.66×10^9 |
| $\text{C}_2(\text{a})$ | 3.05×10^9 | 4.35×10^9 | 2.36×10^9 | 3.92×10^9 | 3.25×10^9 |
| C_2H | 1.41×10^{11} | 3.50×10^{11} | 1.33×10^{10} | 4.22×10^{10} | 2.02×10^{11} |
| C_2H_2 | 2.13×10^{16} | 2.03×10^{16} | 1.45×10^{16} | 1.46×10^{16} | 2.86×10^{16} |
| C_2H_3 | 5.93×10^{12} | 5.06×10^{12} | 3.68×10^{12} | 3.21×10^{12} | 7.76×10^{12} |
| C_2H_4 | 1.81×10^{14} | 1.02×10^{14} | 2.11×10^{14} | 1.18×10^{14} | 2.33×10^{14} |
| C_2H_5 | 6.36×10^{10} | 2.44×10^{10} | 2.44×10^{11} | 1.12×10^{11} | 9.08×10^{10} |
| C_2H_6 | 5.89×10^{11} | 1.31×10^{11} | 7.31×10^{12} | 2.23×10^{12} | 9.21×10^{11} |
| C_3 | 1.21×10^{12} | 1.88×10^{12} | 2.81×10^{11} | 7.11×10^{11} | 1.95×10^{12} |

| | | | | | |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| C ₃ H | 6.38×10 ¹⁰ | 8.16×10 ¹⁰ | 2.11×10 ¹⁰ | 4.07×10 ¹⁰ | 1.08×10 ¹¹ |
| C ₃ H ₂ | 1.52×10 ¹⁴ | 1.24×10 ¹⁴ | 1.21×10 ¹⁴ | 1.38×10 ¹⁴ | 2.52×10 ¹⁴ |
| C ₄ | 5.22×10 ⁵ | 2.72×10 ⁶ | 1.24×10 ⁵ | 3.87×10 ⁵ | 1.51×10 ⁶ |
| C ₄ H | 7.61×10 ⁸ | 1.58×10 ⁹ | 2.83×10 ⁸ | 5.14×10 ⁸ | 1.36×10 ⁹ |
| C ₄ H ₂ | 4.95×10 ¹³ | 4.97×10 ¹³ | 2.90×10 ¹³ | 3.32×10 ¹³ | 9.15×10 ¹³ |
| H(n=2) | 7.03×10 ⁶ | 1.41×10 ⁷ | 9.98×10 ⁵ | 2.82×10 ⁶ | 6.77×10 ⁶ |
| H(n=3) | 4.43×10 ⁵ | 9.23×10 ⁵ | 6.03×10 ⁴ | 1.83×10 ⁵ | 4.19×10 ⁵ |
| N ₂ | 1.92×10 ¹⁵ | 1.79×10 ¹⁵ | 1.55×10 ¹⁵ | 1.48×10 ¹⁵ | 2.09×10 ¹⁵ |
| NH ₃ | 1.22×10 ¹² | 1.27×10 ¹² | 1.16×10 ¹² | 1.39×10 ¹² | 1.10×10 ¹² |
| NH ₂ | 9.12×10 ⁹ | 1.60×10 ¹⁰ | 3.13×10 ⁹ | 7.03×10 ⁹ | 8.45×10 ⁹ |
| NH | 2.85×10 ⁹ | 5.90×10 ⁹ | 9.39×10 ⁸ | 2.29×10 ⁹ | 2.65×10 ⁹ |
| N | 5.79×10 ⁹ | 1.13×10 ¹⁰ | 2.85×10 ⁹ | 5.39×10 ⁹ | 5.26×10 ⁹ |
| HCN | 1.53×10 ¹³ | 1.98×10 ¹³ | 1.13×10 ¹³ | 1.05×10 ¹³ | 1.65×10 ¹³ |
| H ₂ CN | 1.27×10 ⁸ | 1.31×10 ⁸ | 1.35×10 ⁸ | 1.32×10 ⁸ | 1.37×10 ⁸ |
| CN | 3.12×10 ⁸ | 6.92×10 ⁸ | 1.09×10 ⁸ | 1.65×10 ⁸ | 3.45×10 ⁸ |
| N ₂ (A3) | 1.49×10 ¹⁰ | 1.77×10 ¹⁰ | 1.02×10 ¹⁰ | 1.52×10 ¹⁰ | 1.35×10 ¹⁰ |
| CH* | 1.17×10 ⁷ | 1.77×10 ⁷ | 6.75×10 ⁶ | 1.37×10 ⁷ | 1.37×10 ⁷ |
| C ₂ * | 1.65×10 ⁷ | 1.25×10 ⁷ | 6.34×10 ⁶ | 1.20×10 ⁷ | 2.06×10 ⁷ |
| CN* | 2.49×10 ⁶ | 3.56×10 ⁶ | 1.22×10 ⁶ | 1.75×10 ⁶ | 2.40×10 ⁶ |
| e | 9.24×10 ¹¹ | 1.10×10 ¹² | 6.88×10 ¹¹ | 9.06×10 ¹¹ | 9.96×10 ¹¹ |
| C ₂ H ₂ ⁺ | 8.06×10 ¹¹ | 9.48×10 ¹¹ | 5.91×10 ¹¹ | 7.83×10 ¹¹ | 8.99×10 ¹¹ |
| C ₂ H ₃ ⁺ | 7.49×10 ¹⁰ | 1.02×10 ¹¹ | 5.94×10 ¹⁰ | 8.83×10 ¹⁰ | 5.89×10 ¹⁰ |
| H ₃ ⁺ | 3.65×10 ⁷ | 6.97×10 ⁷ | 1.30×10 ⁷ | 2.99×10 ⁷ | 2.18×10 ⁷ |
| H ⁺ | 4.63×10 ⁵ | 1.15×10 ⁶ | 1.32×10 ⁵ | 5.31×10 ⁵ | 4.49×10 ⁵ |
| H ₂ ⁺ | 1.48×10 ⁵ | 2.19×10 ⁵ | 4.81×10 ⁴ | 1.04×10 ⁵ | 1.30×10 ⁵ |
| HCNH ⁺ | 4.29×10 ¹⁰ | 4.78×10 ¹⁰ | 3.71×10 ¹⁰ | 3.54×10 ¹⁰ | 3.83×10 ¹⁰ |
| N ₂ H ⁺ | 4.66×10 ⁵ | 7.69×10 ⁵ | 2.25×10 ⁵ | 4.65×10 ⁵ | 3.07×10 ⁵ |
| H ₂ | 9.12×10 ¹⁷ | 8.60×10 ¹⁷ | 6.86×10 ¹⁷ | 6.43×10 ¹⁷ | 8.95×10 ¹⁷ |
| CH ₃ /H | 0.044 | 0.022 | 0.213 | 0.120 | 0.056 |

Чтобы понять механизм образования дырок в нижней части УНС было проведено осаждение пленок в режиме S0 при различных временах (15, 20, 25, 35 мин). На графике на рис. 38 показана зависимость высоты УНС от времени осаждения. Видно, что эта зависимость линейна, причем точка пересечения с осью времени указывает, что непосредственный вертикальный рост УНС начинался лишь после 12.5 мин, в течение которых происходило образование подслоя и нуклеация УНС. Из рис. 38 видно, что дырки присутствовали в нижней части УНС на каждом этапе их роста, однако, с

увеличением высоты УНС увеличивалась и высота области, занимаемой дырками. Это свидетельствует о том, что дырки образовывались в результате постепенного травления уже сформированной, изначально цельной поверхности растущих УНС. С ростом УНС травлению подвергались новые, расположенные все выше и выше области их боковой поверхности.

Судя по всему, дырки образовывались в результате травления поверхности УНС водородом [207]. Для подтверждения этого факта образец, полученный в стандартном режиме S0, был подвержен воздействию чистой водородной плазмы с разрядными параметрами, идентичными параметрам режима S0 в течение 5 минут. После воздействия водородной плазмой большое количество дырок, подобных описанным выше, было образовано по всей высоте УНС (рис. 39). Стоит при этом отметить, что дырки, образованные как при травлении в чистом водороде, так и в случае осаждения в режиме S0, в большинстве случаев имели не круглую форму, а скорее близкую к многоугольной. Это свидетельствует об анизотропном травлении графеноподобных плоскостей УНС, при котором протравленные области имеют границы типа зигзаг [207].

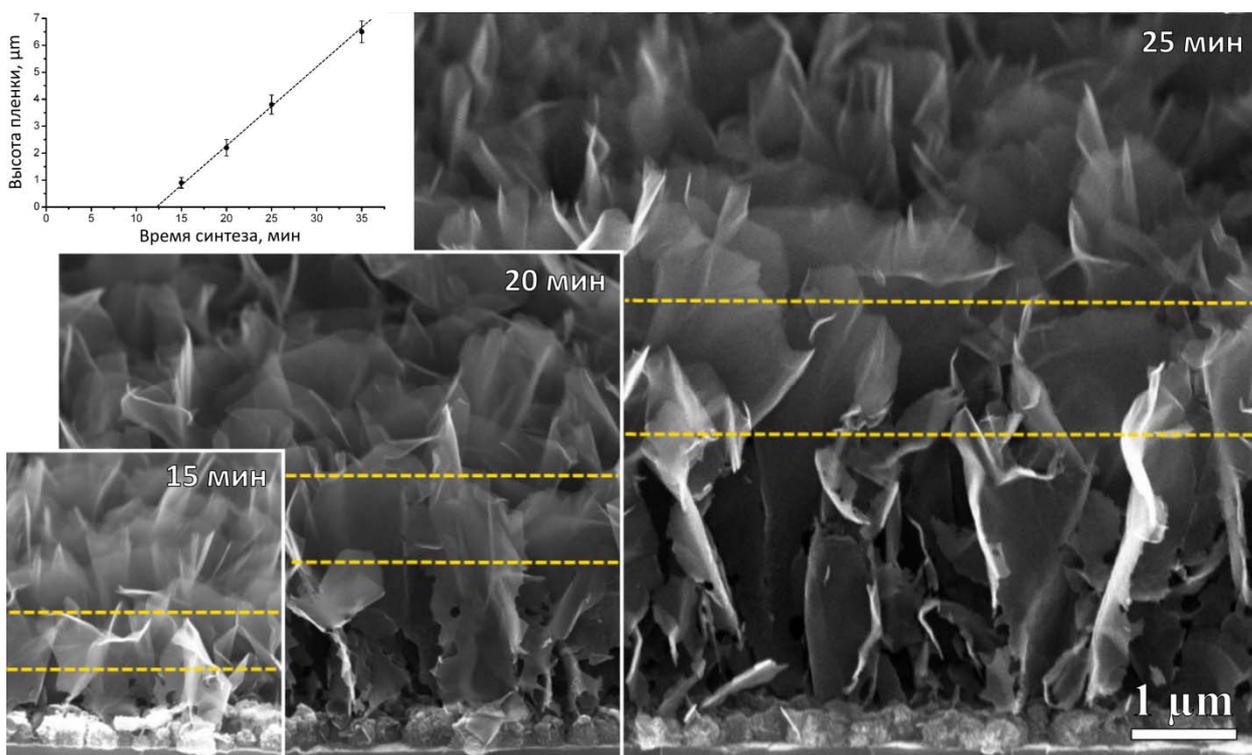


Рис. 38 Микрофотографии УНС (под углом 70°), осажденных в стационарном режиме S0 в течение различного времени. Верхняя пунктирная линия показывает высоту УНС, нижняя – высоту протравленной области. На вставке показана зависимость высоты УНС от времени осаждения.

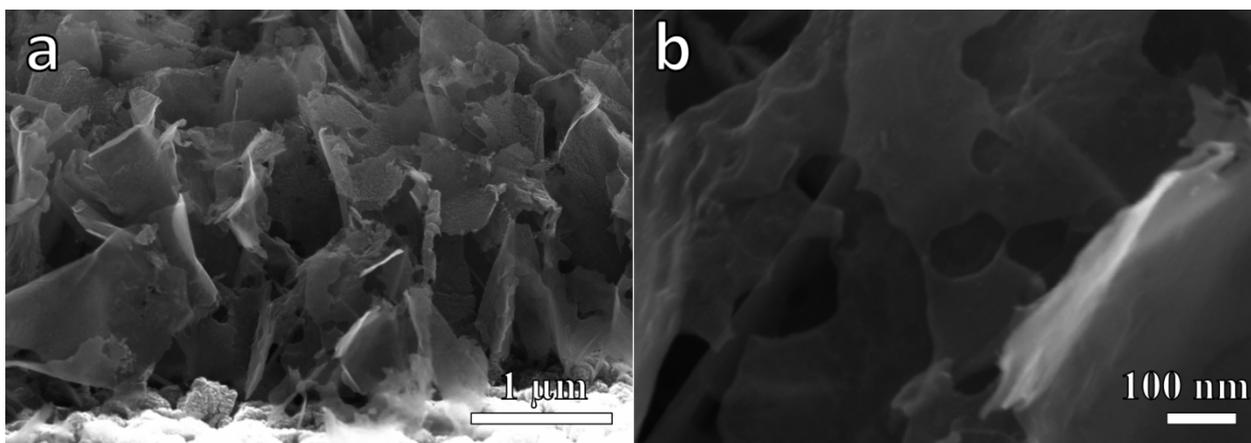


Рис. 39 Микрофотографии УНС (под углом 70°), осажденных в стационарном режиме S0-S0, после травления в водородной плазме в течение 5 минут.

Однако, если в случае воздействия чистой водородной плазмой травлению подвергалась вся поверхность УНС, включая их верхние границы, то в процессе S0 травилась только нижняя их часть, тогда как вертикальный рост УНС продолжался. Причина повышенной интенсивности травления боковой поверхности в нижней области УНС может заключаться в следующем. В стационарном режиме из плазмы на поверхность пленки падает постоянный поток радикалов, однако распределение их концентрации внутри пленки может определенным образом изменяться вдоль высоты УНС. Так, часть радикалов C_xH_y встраивается в активные центры, расположенные на краях УНС [41, 121]. Кроме того, как C_xH_y , так и H радикалы могут претерпевать множество столкновений с боковой поверхностью УНС. При этом часть радикалов может уходить из плазмы, например, в результате химической адсорбции на поверхности графена [208]. Оба этих фактора могут привести к тому, что соотношение концентраций C_xH_y и H радикалов вдоль высоты УНС изменится в достаточной степени для смещения баланса реакций в сторону травления боковой поверхности УНС (рис. 40).

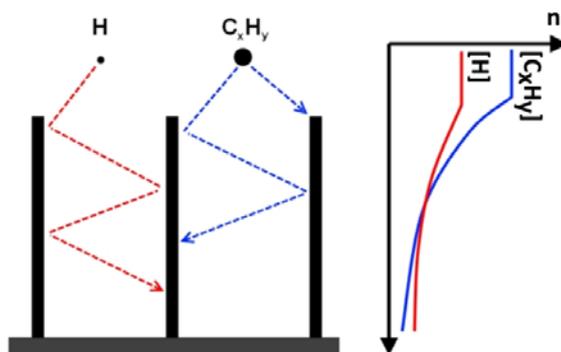


Рис. 40 Схематическое изображение изменения концентраций водородного и углеводородных радикалов на различной глубине УНС.

Резкое понижение давления со 150 до 100 Тор в процессе S0-S2 приводило к значительной интенсификации травления боковой поверхности УНС и образованию дырок по всей их высоте. Это происходило даже несмотря на значительное увеличение доли метильных радикалов ($[CH_3]/[H]$ увеличивается с 0.044 до 0.213), что, казалось бы, должно наоборот приводить уменьшению интенсивности травления. Однако, помимо изменения радикального состава плазмы с уменьшением давления также значительно падала температура подложки. В работе [207] было показано что наиболее интенсивно травление графена в водородной плазме происходит при температурах 300-600 °С, тогда как при уменьшении и увеличении температуры относительно данного диапазона интенсивность травления падает. Таким образом, уменьшение температуры с 1000 до 900 °С в нашем случае могло привести к увеличению интенсивности травления боковой поверхности УНС. При этом, важно отметить, что и в этом случае, как и в режиме S0 травление имело место лишь на боковой поверхности УНС, практически затрагивая их свободную границу, и, более того, вертикальный рост УНС продолжался, пусть и с существенно меньшей скоростью (~0.08 мкм/мин в режиме S2 вместо ~0.3 мкм/мин в режиме S0).

Увеличение тока в процессе S0-S1 приводило к исчезновению дырок в нижней части УНС. Судя по всему после повышения тока происходил т.н. процесс «залечивания» протравленных дефектов, образовывавшихся в течение первых 20 минут синтеза. Теоретическая возможность подобного «залечивания» точечных дефектов в графене с участием радикалов CH_x ($x=1,2,3$) была показана в работе [209]. Реакции встраивания CH_x радикалов в углеродные вакансии на поверхности графена являются экзотермическими и в целом безбарьерными [209]. Поэтому интенсивность таких реакций главным образом определяется потоком CH_x радикалов на подложку. При увеличении тока концентрация метильных радикалов уменьшалась, однако, возрастали концентрации остальных углеводородных радикалов в том числе CH и CH_2 . Кинетика «залечивания» с участием различных радикалов может быть различна. Так, несмотря на то, что в целом процесс «залечивания» с участием всех трех радикалов является в целом безбарьерным и для его запуска не требуется дополнительной энергии, «залечивание» с участием CH , CH_2 и CH_3 радикалов требует на различных своих стадиях преодоления 2, 3 и 4 барьеров средней величиной 0.98, 1.59 и 1.9 эВ, соответственно, при этом суммарное значение выделяемой энергии составляет 22.75, 12.46 и 6.81 эВ, соответственно. [209]. Поэтому несмотря на то, что абсолютные концентрации CH и CH_2 радикалов меньше, «залечивание» дефектов может быть чувствительно к изменению их доли в смеси. Стоит отметить, что при

уменьшении давления в режиме S0-S2 концентрация CH и CH_2 радикалов уменьшалась, что, также могло служить причиной увеличения интенсивности травления.

Кроме того, при увеличении тока в процессе S0-S1 увеличивалась температура подложки, что, как указывалось выше, может приводить к уменьшению интенсивности травления. Увеличение же тока с одновременным понижением давления приводило к изменению радикального состава плазмы при практически неизменной температуре подложки. Так, как и в режиме S0-S2 увеличивалась концентрация метильных радикалов и уменьшались концентрации остальных C_xH_y радикалов (кроме C_2 и C_2H_3), хотя их уменьшение было менее значительным. При этом количество протравленных дефектов в боковой поверхности оставалось практически на том же уровне, что и в режиме S0. Это свидетельствует о том, что изменение радикального состава плазмы в рассматриваемых пределах все же не оказывало значительного эффекта на интенсивность травления/залечивания, которая в большей степени определялась температурой подложки.

Рассмотрим теперь механизмы процесса вторичной нуклеации. Увеличение тока в режиме S0-S1 а также одновременное увеличение тока с понижением давления в режиме S0-S3 приводило в обоих случаях к активации нуклеации вторичных наностенок на поверхности первичных УНС. Микрофотография подобных структур, полученное при помощи ПЭМ, представлено на рис. 41 а. Более детальное изучение структуры вторичных УНС позволяет предположить два механизма их образования:

1) Адсорбируемые на поверхности УНС углеводородные радикалы образуют новые графеновые слои, утолщая тем самым первичные УНС. Разрастаясь и сталкиваясь друг с другом, эти слои изменяют направление роста с горизонтального на вертикальное относительно поверхности первичной УНС, в результате чего происходит нуклеация вторичной наностенки (см. рис. 41 b, слева). Такая гипотеза подтверждается микрофотографией, показанной на рис. 41 с.

2) Внешние графеновые слои УНС в процессе роста наталкиваются на различные дефекты, в результате чего изменяют направление своего роста (рис. 41 b, справа). При этом не важно, принадлежат ли эти внешние слои наностенке, образовавшейся в результате нуклеации на подложке, или же это новые слои, сформированные из адсорбированных на поверхности УНС углеводородных радикалов. Свидетельством протекания вторичной нуклеации по такому пути является, например, микрофотография, показанная на рис. 41 d.

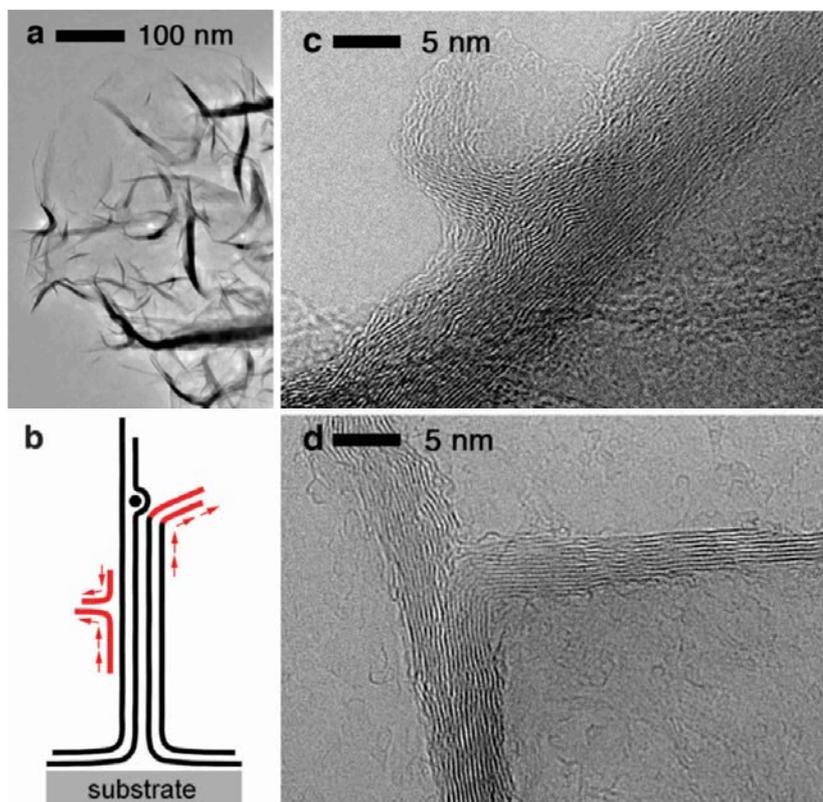


Рис. 41 Микрофотографии вторичных УНС, полученные на ПЭМ (а, с, d) и схематическая иллюстрация возможных механизмов вторичной нуклеации (b).

Таким образом, протекание вторичной нуклеации определяется процессами адсорбции различных углеводородных радикалов на боковой поверхности УНС и их встраивания в свободную границу УНС, приводящими к росту новых графеновых слоев и образованию дефектов. Как указывалось выше, последовательное встраивание CH_3 радикалов на свободной границе УНС судя по всему обеспечивает вертикальный рост последних [121]. К сожалению, в литературе нет данных о встраивании на свободной границе УНС/графена других углеводородных радикалов, что, однако, не исключает возможности подобных реакций. Адсорбция различных радикалов на боковой поверхности графена изучена лучше. Во многих работах рассчитаны энергетические параметры данных реакций для CH_3 [118-120, 208], C [210-212], CH [208], C_2H [208], C_2H_3 [208], C_2H_5 [208] и др. радикалов, при этом их кинетика для различных радикалов может быть различной. Так, например, энергии связи E с поверхностью графена для указанных радикалов составляют $E(\text{CH}) = 2.1$ эВ [208] > $E(\text{C}_2\text{H}) = 1.9$ эВ [208] > $E(\text{C}) = 1.2$ [210]; 1.4 [211]; 1.78 [212] > $E(\text{C}_2\text{H}_3) = 1.2$ эВ [208] > $E(\text{CH}_3) = 0.68$ эВ [118]; 1.2 эВ [208] > $E(\text{C}_2\text{H}_5) = 0.9$ эВ [208]. При этом если для реакции адсорбции CH_3 радикала на поверхности графена

активационный барьер составляет 0.28 эВ [118], то адсорбция атома углерода С является безбарьерной (на поверхности УНТ) [212].

Повышение тока в процессе S0-S1 приводило к уменьшению концентрации CH_3 радикалов и к росту концентраций других углеводородных радикалов, таких как С, СН, CH_2 , C_2H , C_3 , C_3H , что указывает на их возможную роль в процессе вторичной нуклеации. Кроме того, сопутствующее повышение температуры подложки должно было привести к увеличению кинетики встраивания радикалов на границе и на боковой поверхности УНС, что также могло способствовать росту дефектной искривленной пленки на второй этапе [51]. При этом, судя по всему, вторичная нуклеация происходила преимущественно по механизму 2, в котором важную роль играют дефекты на поверхности УНС. На это указывает тот факт, что область УНС, на которой происходила вторичная нуклеация, имеет четко выраженную нижнюю границу, расположенную на высоте пленки, выросшей в течение первых 20 мин синтеза. Кроме того, видно, что вторичные наностенки расположены даже вблизи самой верхней границы первичных УНС, тогда как в случае вторичной нуклеации по механизму 1, они должны были бы располагаться на некотором расстоянии от нее.

С другой стороны результаты осаждения в режиме S0-S3 указывают на то, что температура не является определяющим фактором для протекания вторичной нуклеации. В данном режиме значительно возростала доля метильных радикалов по отношению к водороду, хотя и уменьшались концентрации остальных C_xH_y радикалов. Таким образом, нуклеацию вторичных наностенок в этом случае можно связать лишь с адсорбцией на поверхности первичных УНС CH_3 радикалов. При этом вторичная нуклеация происходила, судя по всему, преимущественно по механизму 1, на что указывает образование вторичных наностенок на визуально бездефектной поверхности, происходящее на некотором расстоянии от верхней границы пленки и не имеющее четкой нижней границы.

Таким образом, в описанных выше случаях к активизации вторичной нуклеации приводили различные факторы, в результате чего она протекала по-разному и с различной интенсивностью. Чтобы подчеркнуть определяющую роль радикального состава плазмы в процессе вторичной нуклеации, был дополнительно проведен двухэтапный процесс с повышением на втором этапе скорости подачи метана с 1 до 2.5 л/час (S0-S4). Из-за относительно большого объема реакторной камеры рост концентрации метана происходил постепенно и достаточно медленно, так что к концу второго этапа (т.е. по истечении 5 мин) условная доля метана по отношению к водороду в камере составляла лишь

$[CH_4]/[H_2] \approx 0.15$. Остальные параметры разряда оставались практически неизменными (не считая незначительный рост напряжения). Несмотря на плавное повышение концентрации метана, четко видно изменение структуры УНС на втором этапе, выраженное в появлении большого количества вторичных наностенок (рис. 42). Результаты численного расчета для подобной смеси (таблица 5) указывают на рост концентрации всех углеводородных радикалов, что и приводит к активизации процессов вторичной нуклеации. Необходимо, однако, тщательнее сравнить результаты синтеза пленок в режимах S0-S3 и S0-S4. В обоих режимах температура подложки оставалась практически неизменной, и изменялись лишь концентрации радикалов. При этом, несмотря на то, что повышение концентрации метильных радикалов в режиме S0-S3 было значительнее (отношение $[CH_3]/[H]$ составляло 0.120 и 0.056 в процессах S0-S3 и S0-S4, соответственно), интенсивность вторичной нуклеации во втором случае была намного выше. Это указывает на доминирующую роль в этом процессе других углеводородных радикалов, например, C, CH, CH₂, C₂H, C₃, C₃H, несмотря на то, что их абсолютные концентрации на несколько порядков меньше. По всей видимости, эти радикалы ответственны за образование дефектной искривленной поверхности УНС на втором этапе в режимах S0-S1 и S0-S4, тогда как падение их концентраций в режиме S0-S3 приводило к росту УНС с тонкой (прозрачной для электронов СЭМ) гладкой поверхностью и ровными границами.

Также стоит отметить, что повышение концентрации углеводородных радикалов в режиме S0-S4 приводило к эффективному «залечиванию» дефектов на поверхности УНС. Аналогично проведенному выше сравнению с режимом S0-S3, в котором «залечивания» дефектов не наблюдалось, это указывает на менее значимую роль CH₃ радикалов в «залечивании» дефектов по сравнению с другими радикалами (CH, CH₂).

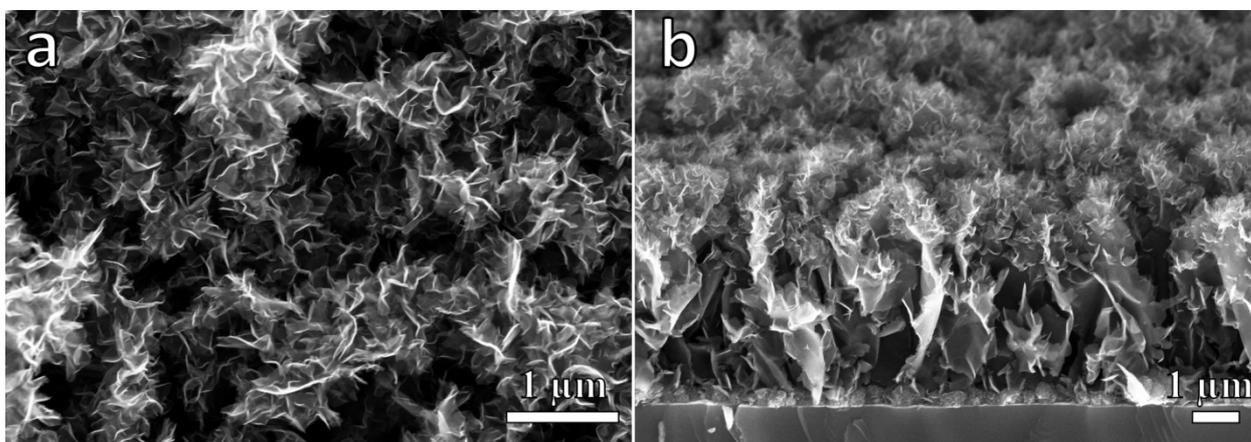


Рис. 42 Микрофотографии УНС (вид сверху (а) и под углом 70° (б)), полученных в режиме S0-S4 при повышении скорости подачи метана.

Чтобы исследовать влияние дефектов на поверхности УНС на протекание вторичной нуклеации были проведены трехэтапные процессы S0-S2-S1 и S0-S2-S3, схематически изображенные на рис. 43 (необходимо, правда, отметить, что повышение давления на третьем этапе в процессе S0-S2-S1 происходило постепенно и занимало 4 мин). Таким образом, после первых 25 мин синтеза (т.е. после процесса S0-S2) пленка должна была иметь характерную структуру с множеством протравленных дефектов по всей высоте УНС (рис. 36 h, i). Далее именно на этой дефектной поверхности должен был активироваться процесс вторичной нуклеации путем повышения тока (S1) или одновременного повышения тока с понижением давления (S3). В результате в обоих случаях наблюдалось значительное увеличение количества вторичных наностенок по сравнению с соответствующими двухэтапными процессами S0-S1 и S0-S3. Кроме того, после предварительного создания дефектов вторичная нуклеация происходила на значительно большей поверхности УНС, в некоторых случаях протекая у самой подложки. Это однозначно указывает на важную роль поверхностных дефектов для нуклеации вторичных наностенок независимо от ее механизма.

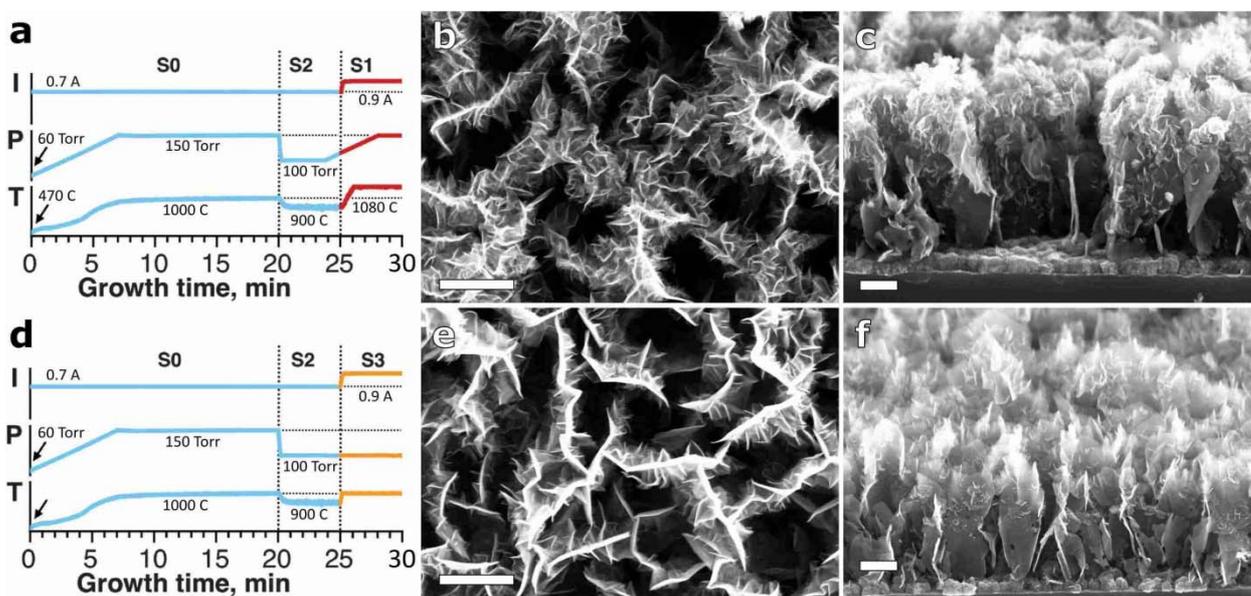


Рис. 43 Трехэтапные режимы осаждения (a, d) и микрофотографии УНС, полученных в соответствующих режимах, сверху (b, e) и под углом 70° (c, f).

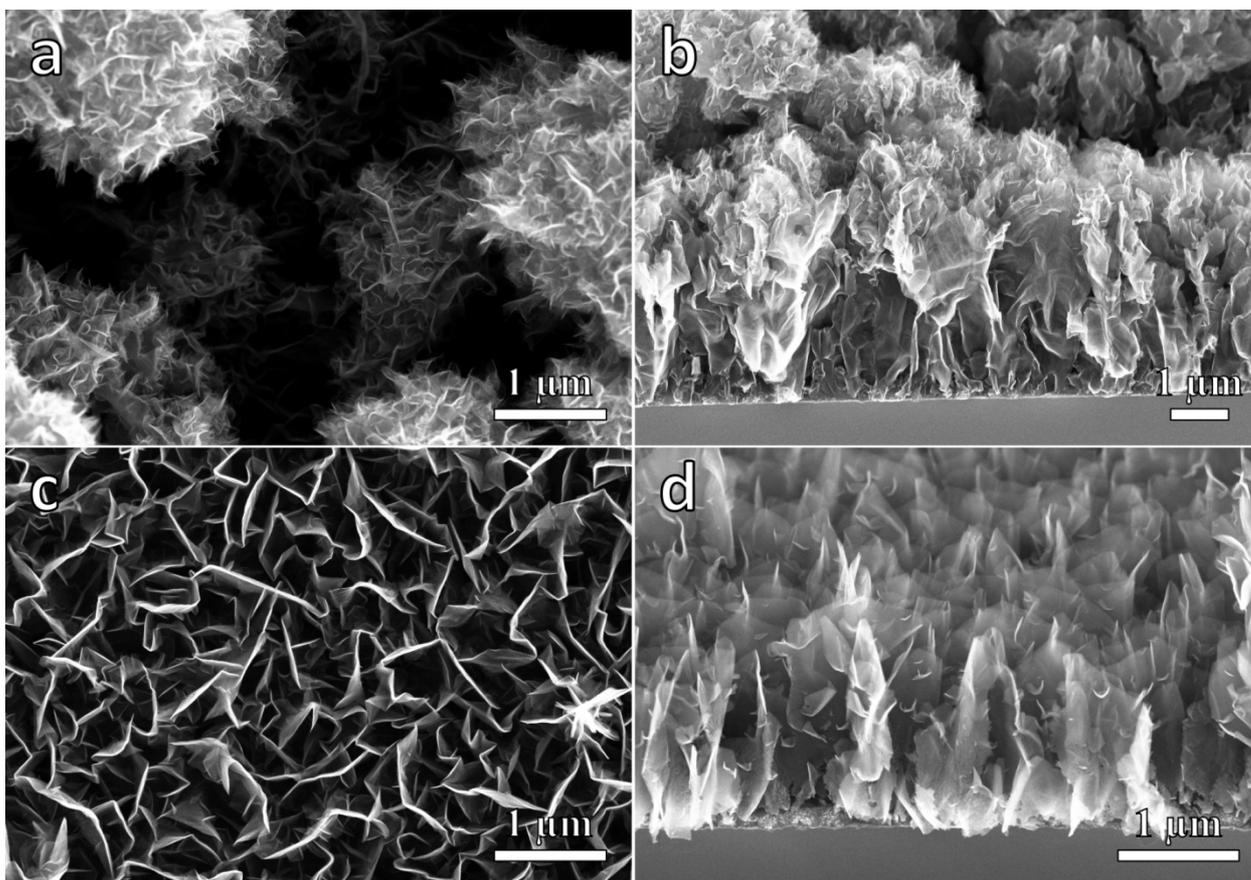


Рис. 44 Микрофотографии УНС, осажденных в стационарных режимах S1 (a, b) и S3 (c, d), вид сверху (a, c) и под углом 70° (b, d).

Стоит еще раз отметить, что концепция многоступенчатого синтеза позволяет отдельно рассматривать влияние различных факторов на процессы, происходящие на поверхности УНС. На рис. 44 показаны пленки, выращенные в режимах S1 и S3 в течение 25 минут. Описанные выше процессы вторичной нуклеации (для S1 и S3) и «залечивания» дефектов (для S1), имеющие место в этих режимах происходили с самого начала роста пленки, что затрудняет их анализ.

Описанные выше результаты можно тезисно сформулировать следующим образом:

- линейный рост УНС происходит в основном за счет CH_3 радикалов, тогда как другие углеводородные радикалы, например, C , CH , CH_2 , C_2H , C_3 , C_3H и пр. могут быть ответственными за образование дефектов на растущей поверхности УНС.

- скорость травления боковой поверхности и свободной границы различна. Травление боковой поверхности может происходить даже при продолжающемся вертикальном росте.

- возможен обратный процесс залечивания дефектов, происходящий, судя по всему, при участии CH , CH_2 , CH_3 и, возможно, других радикалов.

- процесс «залечивания» дефектов на поверхности УНС активизируются при увеличении концентраций углеводородных радикалов, однако, его кинетика существенно зависит от типа радикалов. Так, CH_3 радикалы, несмотря на присутствие в плазме в максимальной абсолютной концентрации, судя по всему, участвуют в «залечивании» дефектов в меньшей степени.

- температура оказывает заметное влияние на интенсивность травления боковой поверхности УНС. Уменьшение температуры в пределах 900-1100 °С приводит к увеличению интенсивности травления.

- нуклеация вторичных наностенок происходит в результате адсорбции углеводородных радикалов на поверхности первичных УНС, образования новых внешних графеновых слоев и их столкновения друг с другом в процессе роста, или же в результате изменения направления роста внешних графеновых слоев при столкновении с дефектами на поверхности наностенки.

- процесс вторичной нуклеации на поверхности УНС активизируются при увеличении концентраций углеводородных радикалов, однако, его кинетика для различных радикалов различна. Так, CH_3 радикалы, несмотря на максимум абсолютных концентрации, судя по всему, участвуют в процессе вторичной нуклеации в меньшей степени по сравнению с C , CH , CH_2 , C_2H , C_3 , C_3H и др.

- процесс вторичной нуклеации происходит интенсивнее при повышенной температуре, способствующей более интенсивному встраиванию радикалов на границе и боковой поверхности УНС.

- для отдельных углеводородных радикалов, участвующих в процессах «залечивания» дефектов и вторичной нуклеации, кинетика этих процессов может быть различна. Так увеличение концентрации лишь только метильных радикалов может привести к активизации вторичной нуклеации без заметного «залечивания» дефектов.

Результаты исследования механизмов роста УНС излагаются в работах [75, 187, 213].

ГЛАВА 5. САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ, ОСАЖДАЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ УНС

Как указывалось в Гл.1 п.2 благодаря своей разветвленной структуре УНС могут использоваться в качестве подложки для нанесения различного рода наночастиц. Получаемый таким образом нанокompозитный материал может служить в качестве электродов в различных электрохимических приложениях [58, 61, 62, 64-66], подложек для анализа веществ методом гигантского комбинационного рассеяния [49, 50] и газовых детекторов [44]. В данной главе рассматривается явление самоорганизации осаждаемых на поверхности УНС металлических (Ag, Al, Co, Mo, Ni, Ta) и полупроводниковых (Si) наночастиц в линейные структуры, и обсуждаются возможные его механизмы, связанные со структурой поверхности УНС.

Для осаждения наночастиц использовались УНС, осажденные в углеводородной плазме РПТ на кремниевых подложках толщиной 460 мкм, площадью 1 см² и имеющих ориентацию (100). Осаждение УНС происходило в течение 25 мин при давлении 100 Тор, токе 0.9 А, напряжении 670 В и скорости потока метана и водорода 0.8 и 10 л/час, соответственно. Температура подложки составляла порядка 1000 °С. Для анализа структур на ПЭМ УНС осаждались на сетке из нержавеющей стали. Осаждение наночастиц происходило методом магнетронного распыления в атмосфере аргона при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Тор и температуре 250-300 °С в течение 10-30 с. Скорость осаждения при этом составляла 0.8 нм/с. Стоит отметить, что высота УНС не превышала 1.5 мкм, благодаря чему осаждаемые наночастицы проникали вглубь пленки и равномерно покрывали поверхность УНС.

Было обнаружено, что наночастицы осаждаются на поверхности УНС не хаотически, а образуют на ней линейные квазипериодические структуры различного типа. Первый из таких типов представлен на рис. 45 а. Молибденовые наночастицы располагались в виде условно коаксиальных замкнутых витков. В областях между указанными линейными структурами наночастицы располагались, равномерно покрывая поверхность. Среднее расстояние между наночастицами составляло 2-7 нм. Поперечная микрофотография отдельной наностенки, полученная при помощи ПЭМ (рис. 45 б), наглядно демонстрирует то, что наночастицы располагались на границах отдельных графеновых слоев многослойной наностенки (т.н. моноатомных ступенях). Таким образом, представленное на рис. 45 а линейное расположение наночастиц было

обусловлено изменением количества графеновых слоев в структуре УНС, уменьшающегося от основания к краю наностенки.

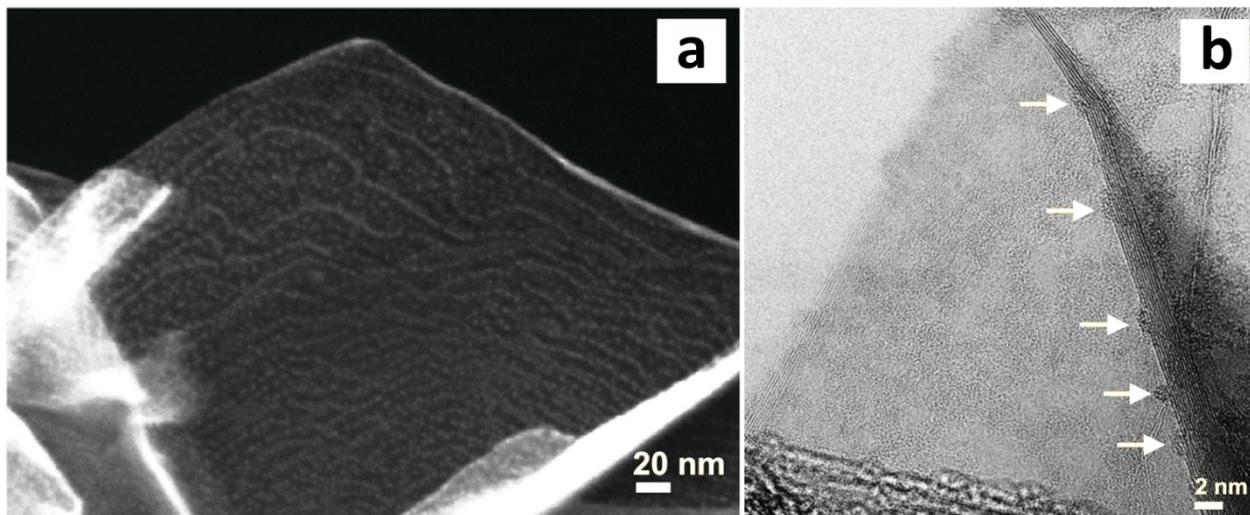


Рис. 45 Микрофотографии УНС, покрытых наночастицами Мо, полученные на СЭМ (а) и ПЭМ (b). Стрелками отмечены наночастицы Мо, расположенные на границах графеновых слоев УНС.

Дальнейшее исследование выявило наличие других типов линейных структур, образуемых наночастицами, которые с трудом могут быть объяснены влиянием моноатомных ступеней. При осаждении наночастиц при температурах 250-300 °С наблюдалось образование линейных структур, типичное изображение которых представлено на рис. 46 а. Данные структуры представляли собой линии параллельные границам УНС, расстояние между которыми составляло 6-15 нм. При этом такие структуры оставались параллельными линии границы УНС даже при наличии на ней изломов. При увеличении времени осаждения наночастиц бусинообразные структуры, состоявшие из отдельных наночастиц, превращались в сплошные нанонити, сохраняя при этом свою ориентацию (рис. 46 с). Помимо подобных линейных структур наночастицы формировали на поверхности УНС также более сложные кольцеобразные узоры (рис. 46 b). Важно отметить, что осаждение наночастиц при комнатной температуре не приводило к образованию подобных структур, и наночастицы покрывали поверхность УНС хаотичным образом (рис. 47).

Изменение кривизны наностенок не оказывало заметного влияния на образование данных структур, которые в целом сохраняли свою ориентацию даже при значительных изгибах плоскостей УНС (рис. 47 d). При этом не наблюдалось и эффекта экранирования, и наночастицы равномерно покрывали всю поверхность УНС. Важно отметить также

отсутствие какой-либо доминирующей кристаллографической (эпитаксиальной) ориентации решеток наночастиц. Почти все они имели различную ориентацию друг относительно друга, и, соответственно, относительно нижележащей графеновой плоскости (рис. 48). Описанное поведение наночастиц на поверхности УНС наблюдалось в равной мере для всех осаждаемых материалов. Так, изучение полученных композитных пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указало на отсутствие химических связей наночастиц с графеном, что видно, например, по отсутствию пика, соответствующего карбиду кремния, в спектре углерода на рис. 49 Таким образом, можно сделать вывод о том, что осаждаемые наночастицы были связаны с поверхностью УНС ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

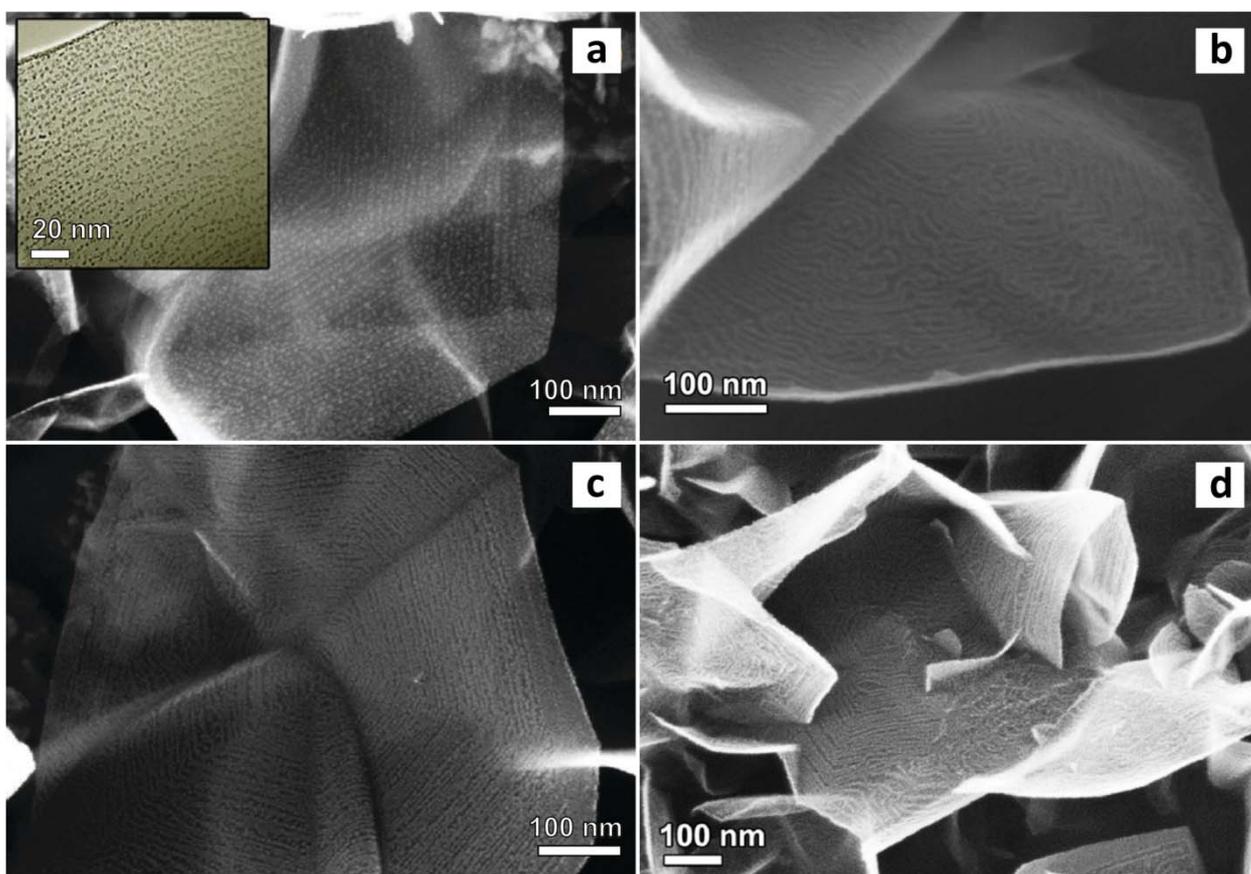


Рис. 46 Микрофотографии УНС, покрытых наночастицами Si (a, c) и Mo (b, d) после 20 (a) и 40 (b, c, d) сек осаждения при температуре 250-300 °С.

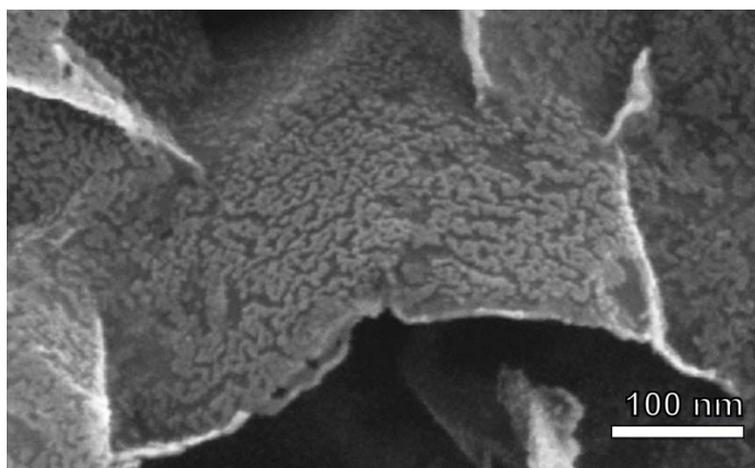


Рис. 47 Микрофотография УНС, покрытых наночастицами Si после 30 сек осаждения при комнатной температуре.

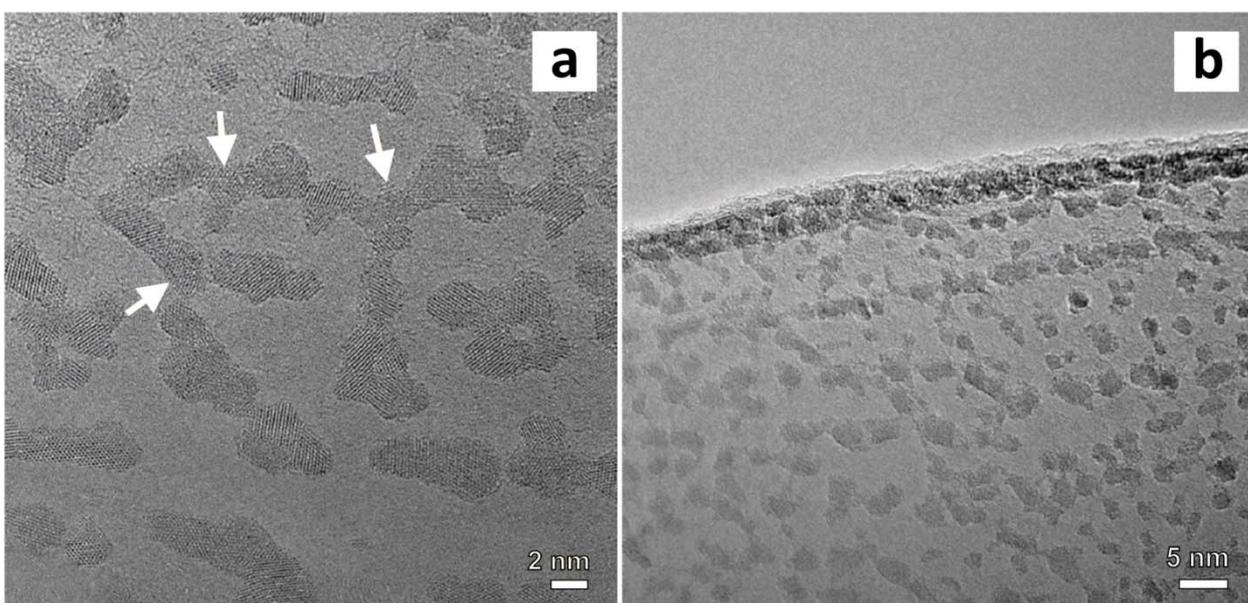


Рис. 48 Микрофотографии УНС, покрытых наночастицами Mo, полученные на ПЭМ. Стрелками указаны крестообразные скопления наночастиц.

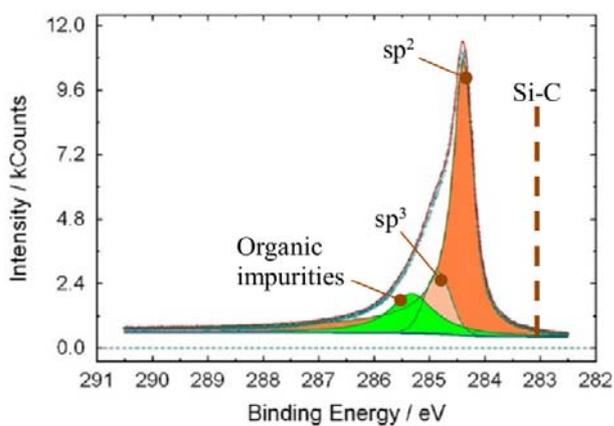


Рис. 49 C1s пик в рентгеновском фотоэлектронном спектре УНС, покрытых наночастицами Si при температуре 250-300 °С.

Считается, что самоорганизация наночастиц на поверхности sp^2 -углеродных материалов определяется структурой поверхностного графенового слоя и его взаимосвязью с нижележащими слоями. Так, для графена, получаемого методом химического газофазного осаждения на металлических подложках самоорганизация наночастиц обычно связана с неровностью поверхности, возникающей вследствие разориентированности графеновых слоев друг относительно друга [214-216]. Разнонаправленные графеновые слои образуют при этом т.н. муаровый узор, определяющий наиболее энергетически выгодные сайты, занимаемые затем наночастицами. Период двумерной муаровой решетки зависит от относительного угла поворота графеновых плоскостей. Также на него оказывает влияние механическое напряжение между слоями графена [217].

Однако в рассматриваемом случае самоорганизация наночастиц на поверхности УНС приводила к образованию структур, отличавшихся от структур, обусловленных муаровыми узорами на плоском графене. Во-первых, можно выделить два типа наночастиц на поверхности УНС: большие наночастицы, объединенные в линейные ряды, и небольшие наночастицы в составе разориентированных кластеров, расположенные в промежутках между линейными структурами (рис. 48 б). Линейные ряды наночастиц располагались при этом квазипериодично, а не с постоянным периодом, и если расстояние между соседними рядами увеличивалось, то область между ними заполнялась разориентированными кластерами. Во-вторых, муаровые узоры характерны для эпитаксиального графена и должны нарушаться при искривлении поверхности. В описываемом же случае значительные искривления поверхности УНС не приводили к заметному нарушению наблюдаемых структур.

Морфология поверхности sp^2 -углеродных материалов зависит от механизмов их роста, которые различны для графена и УНС. Так, при ГХО графена на металлических подложках происходит каталитическое разложение углеводородов на поверхности металла, сопровождаемое растворением углерода в подложке с последующей сегрегацией в виде графеновой пленки при остывании (например, в случае осаждения на никеле), либо непосредственным осаждением углерода на металлическую поверхность, прекращающимся после покрытия пленкой всей каталитической поверхности (например, в случае осаждения на меди) [117]. Рост же УНС не требует катализаторов и происходит в углеводородной плазме за счет непосредственного встраивания C_xH_y радикалов (в наибольшей степени CH_3) на свободной границе графеновых плоскостей в процессе абстракции водорода [41]. Морфология боковой поверхности УНС помимо этого

определяется, как было показано в Гл. 4, балансом между процессами травления, «залечивания» дефектов и адсорбции углеводородных частиц, приводящей к образованию новых графеновых слоев и вторичной нуклеации. Таким образом, логично предположить, что ввиду различия механизмов роста различна и морфология поверхности графена и УНС, что приводит к разным механизмам самоорганизации на ней наночастиц.

Напомним, что рассматриваемые линейные структуры наночастиц появлялись на поверхности УНС только при осаждении при температурах выше 200 °С. В связи с этим была исследована структура поверхности УНС до осаждения наночастиц и влияние на нее температурной обработки. Было обнаружено, что при отжиге УНС при температуре 300 °С в вакууме (10^{-6} Тор) на их поверхности образовывались квазипериодические структуры, напоминавшие структуры, образовываемые осаждаемыми наночастицами, и представлявшие собой складки, расстояние между которыми составляло 5-15 нм, что соответствовало расстоянию между линейными структурами наночастиц (рис. 50 а, б). Образовываемые складки располагались в виде полос, параллельных границе УНС, либо формировали более сложные кольцевые узоры, в точном соответствии с наблюдаемыми линейными структурами наночастиц (рис. 50 б в сравнении с рис. 46 а и рис. 50 с в сравнении с рис. 46 б). Подобная картина наблюдалась и при отжиге УНС в инертной атмосфере аргона при давлении 5 Тор. Для сравнения на рис. 50 а приведена микрофотография поверхности УНС до отжига, демонстрирующее отсутствие каких-либо упорядоченных структур. При этом последующее осаждение наночастиц на предварительно отожженных УНС приводило к образованию наночастицами линейных структур, даже если оно проводилось при комнатной температуре (рис. 50 d). Таким образом, можно предположить, что процесс самоорганизации наночастиц на поверхности УНС в линейные структуры определялся системой складок, возникающих на этой поверхности в результате термической обработки УНС.

За образование складок на поверхности УНС судя по всему ответственен следующий механизм. Так, известно, что на поверхности УНС могут содержаться различные углеводородные частицы, генерируемые в $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ плазме [218]. Кроме того, как было показано в Гл. 4, углеводородные радикалы, осаждаясь в процессе синтеза на боковой поверхности УНС, могут образовывать новые графеновые слои, и стимулировать тем самым процесс вторичной нуклеации. Таким образом, внешний графеновый слой УНС может быть образован уже после роста основных внутренних слоев и между этими слоями может заключаться определенное количество адсорбированных частиц, уменьшающих взаимодействие между слоями. Известно, что коэффициент термического

расширения различается для однослойного (в данном случае внешнего слоя УНС) и многослойного (в данном случае внутренних слоев УНС) графена [219], поэтому при остывании после высокотемпературного синтеза УНС внешний графеновый слой испытывает поверхностное напряжение. Последующий вакуумный отжиг при температурах 100-400 °С стимулирует десорбцию углеводородов с поверхности УНС и из пространства между слоями, что приводит к релаксации поверхностного слоя и образованию складок. Схематически этот процесс изображен на рис. 51.

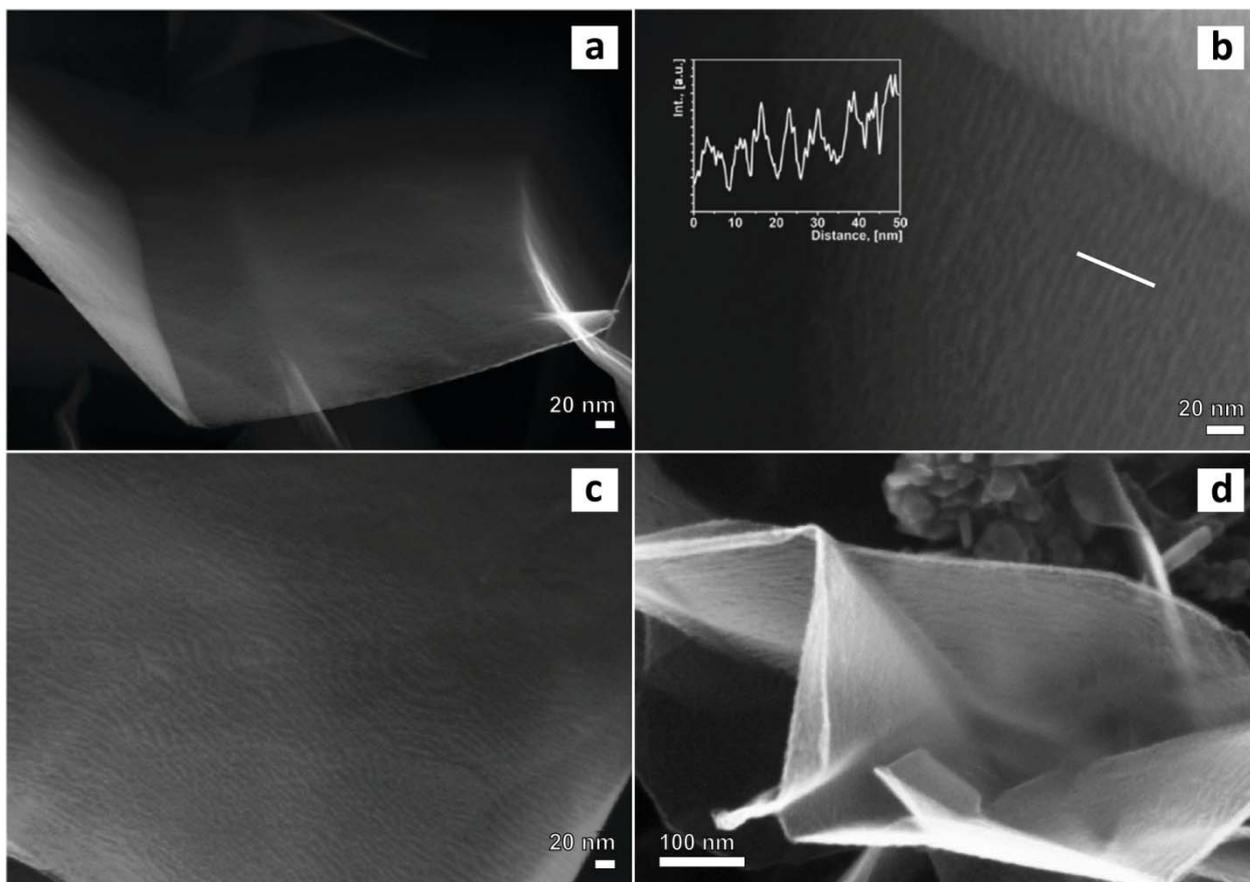


Рис. 50 Поверхность УНС до отжига (а) и после отжига в высоком вакууме (10^{-6} Тор) при 300 °С в течение 30 мин с образованием на ней прямолинейных (b) и разориентированных складок (c). Наночастицы Si, осажденные при комнатной температуре на поверхности предварительно отожженных УНС (d).

Единообразие наблюдаемых структур для всех типов осаждаемых наночастиц, отсутствие химической связи с подложкой и однородность покрытия ими всей поверхности УНС указывают на доминирующую роль поверхностной диффузии в наблюдаемом процессе самоорганизации наночастиц в упорядоченные квазипериодические структуры. При этом поверхностная диффузия наночастиц, судя по всему, протекала анизотропно, что подтверждается наличием крестообразных

образований из наночастиц расположенных под углами 60-120° при визуальном отсутствии дефектов в структуре УНС вблизи данных областей (рис. 48 а). Образование подобных крестообразных фрагментов согласовывается с главными направлениями векторов гексагональной кристаллической решетки графена.

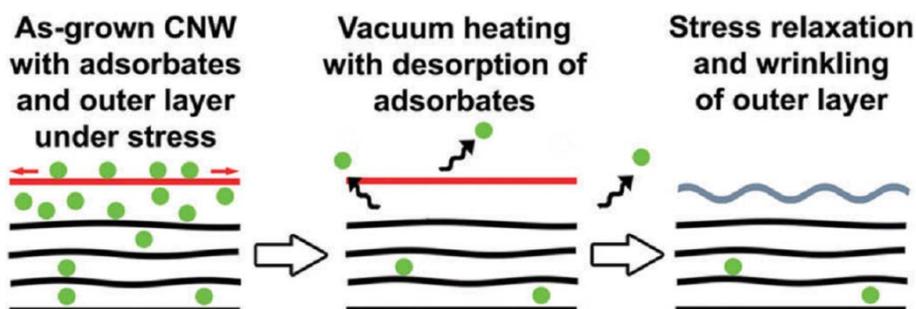


Рис. 51 Схематическое изображение процесса образования складок на поверхности УНС: только что осажденные УНС содержат адсорбированные частицы (зеленые кружки), удаляемые при вакуумном отжиге, в результате чего происходят релаксация поверхностного напряжения внешних графеновых слоев и образование складок.

Как было указано выше, рассматриваемый композитный материал, образованный УНС с осажденными на них металлическими наночастицами, может служить эффективной подложкой для анализа различных веществ методом гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Этому способствует разветвленная поверхность УНС и неподвижность наночастиц на ней, что способствует повышению стабильности оптических измерений. Для подтверждения указанных свойств было исследовано усиление сигнала КР для молекул родамина 6G и оксигенированного гемоглобина на УНС, покрытых серебряными наночастицами. Родамин является красителем, традиционно служащим в подобных исследованиях в качестве модельного анализита с предельно детектируемыми концентрациями 10^{-8} - 10^{-10} М. В измеренном спектре КР родамина (рис. 52 а) все характерные пики (1652, 1510, 1363 cm^{-1} и др.) были хорошо различимы при концентрации 10^{-8} М, что указывает на эффективное усиление сигнала КР используемой композитной подложкой. Кроме того, важным положительным качеством подложек на основе УНС для проведения исследований методом ГКР является совместимость данного углеродного материала с различными биологическими объектами вследствие возможности изменения гидрофобных свойств и поверхностного заряда при взаимодействии с различными поверхностными группами. Так, характерные пики КР оксигенированного гемоглобина (1642, 1582, 1363, и 1123 cm^{-1}) отчетливо наблюдались в спектре при помещении на подложку 10-15 мкл раствора с концентрацией 10^{-6} М (рис. 52

б). Как низкая концентрация исследуемого протеина в растворе так и небольшое количество самого раствора указывают на эффективность используемых композитных подложек для измерения спектров ГКР.

Помимо усиления сигнала КР исследуемых аналитов серебряные наночастицы на поверхности УНС усиливают также D и G моды в спектре КР самих УНС (рис. 52 в). Это, с одной стороны, может уменьшить чувствительность детектора. Однако, в то же время дополнительный анализ D и G мод после адсорбции аналита на поверхности УНС может дать дополнительную информацию о химических взаимодействиях в системе и тем самым увеличить информативность традиционного анализа ГКР. Таким образом, полученные результаты наглядно демонстрируют перспективность использования композитных материалов на основе УНС с нанесенными на них металлическими частицами для исследования различных веществ методом ГКР.

Исследование явления самоорганизации наночастиц, осаждаемых на поверхности УНС и возможности использования УНС в качестве подложек для анализа ГКР описано в работах [220-222].

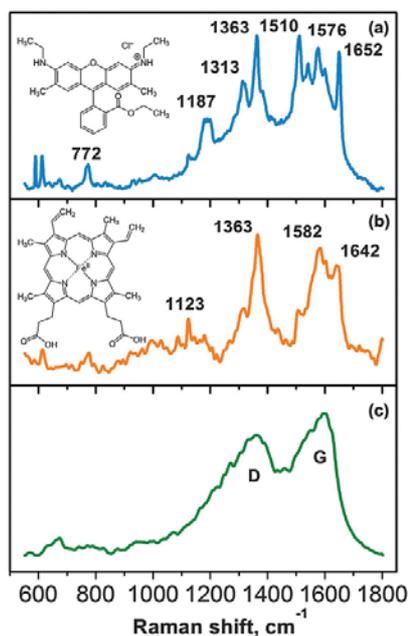


Рис. 52 Спектры КР для растворов родамина 6G с концентрацией 10^{-8} М (а) и оксигенированного гемоглобина с концентрацией 10^{-6} М (б) на поверхности подложки, состоящей из УНС, покрытых наночастицами Ag, и спектр КР самой подложки (с). Длина волны лазерного излучения 514 нм, время накопления сигнала 30 с.

ГЛАВА 6. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УНС

В данной главе представлены результаты исследования оптических свойств УНС. Данные исследования показали, что в зависимости от структуры тонких углеродных пленок, состоящих из УНС, полный коэффициент поглощения ими излучения в видимом диапазоне может достигать 99.88%. В настоящее время материалом, обладающим наилучшими поглощающими свойствами в широком спектральном диапазоне (0.2-200 мкм) являются пленки, состоящие из углеродных нанотрубок [223-225]. Имея коэффициент отражения в видимом диапазоне в пределах 0.045% - 0.8% [224, 225], УНТ считаются наилучшим экспериментальным приближением к теоретической модели абсолютно черного тела. Однако, высокая степень поглощения излучения при этом достигается только для пленок толщиной порядка нескольких сотен микрон. Как будет показано в настоящей главе, УНС эффективно поглощают излучение даже при толщине пленки ~3 мкм, благодаря чему удельный коэффициент поглощения для них намного выше, что делает их перспективным материалом для создания антиотражающих покрытий в различных приборах (например, болометрах).

Для исследования влияния структуры УНС на их оптические свойства было синтезировано несколько образцов с различной морфологией. Осаждение УНС происходило в CH_4/H_2 плазме РПТ на кремниевых подложках толщиной 460 мкм, площадью 1 см² и имеющих ориентацию (100). Параметры осаждения для пяти исследуемых образцов (CF1-CF5) приведены в таблице 6.

Таблица 6 Параметры осаждения УНС в различных режимах. Параметры, написанные через дефис, означают стационарные значения параметров на двух этапах синтеза. В остальных случаях параметры оставались неизменными на всем протяжении синтеза.

| | Давление, Тор | Ток, А | Напряжение, В | Температура подложки, °С | Скорости протока CH_4/H_2 , л/ч | Время, мин |
|-----|---------------|----------|---------------|--------------------------|---|------------|
| CF1 | 150 | 0.6-0.85 | 700 | 970-1070 | 1/10 | 25-5 |
| CF2 | 150-100 | 0.6-0.85 | 700-600 | 970-1070 | 1/10 | 25-5 |
| CF3 | 150 | 0.7 | 785 | 1000 | 1/10 | 35 |
| CF4 | 150 | 0.7 | 785 | 1000 | 1/10 | 25 |
| CF5 | 150 | 0.6-0.85 | 770 | 970-1050 | 0.8/10 | 25-10 |

Микрофотографии полученных пленок представлены на рис. 53. Для количественной характеристики морфологии УНС использовались следующие параметры: высота УНС (толщина пленки), средний линейный размер УНС и поверхностная

плотность пленки (количество наностенок на единицу площади). Данные параметры для пяти исследуемых образцов CF1-CF5 приведены в таблице 7.

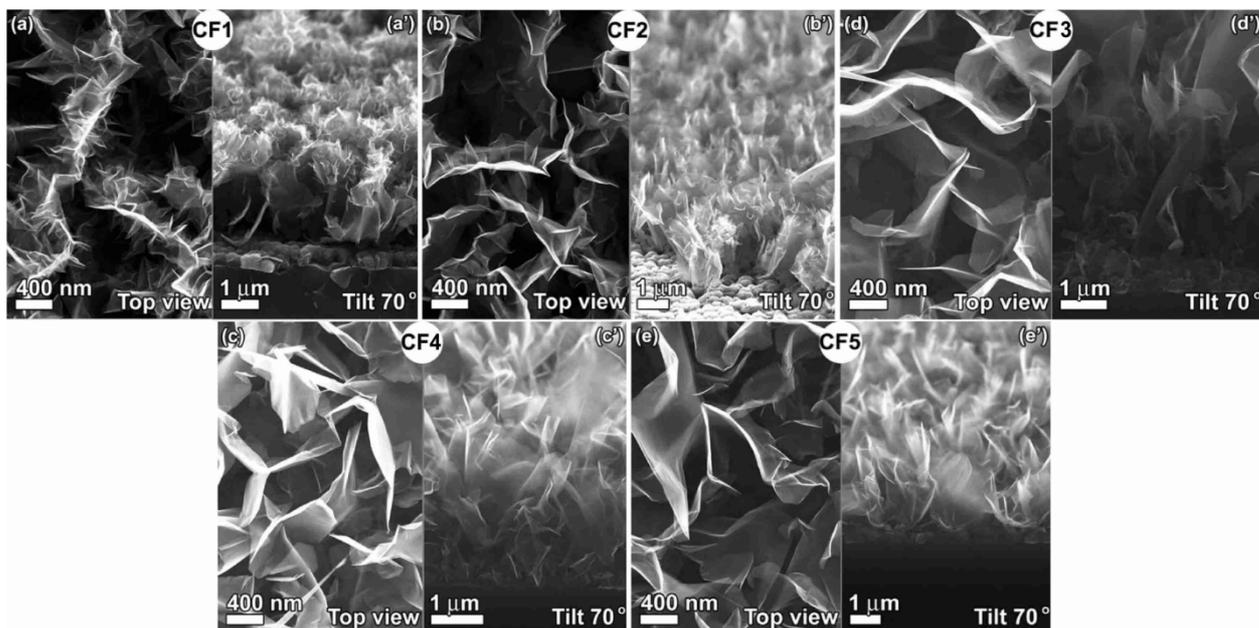


Рис. 53 Микрофотографии УНС, осажденных в различных режимах. Вид сверху (a-e) и под углом 70° (a'-e').

Образцы CF1 и CF2 были синтезированы в двухэтапных процессах, с повышением разрядного тока на втором этапе, приводящим к активизации процесса вторичной нуклеации. Это явление подробно описано в Гл. 4. В результате поверхность УНС в этих образцах была покрыта множеством вторичных УНС меньших размеров (рис. 53 a, b), при этом для образца CF1 количество вторичных УНС было заметно выше. Это привело к наибольшей среди всех образцов поверхностной плотности УНС (23 и 13 для образцов CF1 и CF2, соответственно) и наименьшему среднему линейному размеру УНС (310 и 370 нм для образцов CF1 и CF2, соответственно). Пленки CF1 и CF2 имели при этом практически одинаковую толщину около 3 мкм. Пленки CF3, CF4 и CF5 состояли из УНС различной высоты и линейного размера и не были покрыты вторичными наностенками (рис. 53 c, d, e). Так, пленка CF3 имела среди всех образцов максимальную высоту и средний линейный размер УНС, 5 мкм и 900 нм, соответственно, и минимальную плотность УНС 3 мкм^{-2} . Пленки CF4 и CF5 имели разную высоту 2.5 и 1.5 мкм, соответственно, и характеризовались одинаковыми значениями средней длины и поверхностной плотности УНС 630 нм и 7 мкм^{-2} , соответственно.

Помимо СЭМ структура осажденных УНС исследовалась методами КР (при помощи рамановского микроскопа с аргоновым лазером (514 нм) в качестве источника

возбуждения), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также методом исследования тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (экспериментальные установки RGBL и HE-SGM синхротрона BESSY II (Берлин, Германия)).

На рис. 54 а представлен типичный спектр КР осажденных УНС. В таблице 7 указаны основные спектральные параметры для исследуемых образцов CF1-CF5. Спектр КР включал в себя G моду, характерную для всех графитоподобных материалов, D и D' моды, связанные с наличием дефектов кристаллической решетки различной природы (в т.ч. граничных состояний), и 2D моду, являющуюся вторым порядком D моды. Отношение интенсивностей D и G мод I_D/I_G , указывающее на степень дефектности УНС, изменялось для исследуемых образцов в пределах 0.2-1.5. Как известно, осажденные в плазме УНС содержат множество структурных дефектов и условно могут быть представлены состоящими из графеноподобных доменов нанометровых размеров [226]. Таким образом, появление D моды может быть связано с наличием граничных состояний как самих УНС, так и отдельных доменов. Отношение I_D/I_G может быть использовано для оценки среднего линейного размера доменов [227], который для образцов CF1-CF5 изменялся в пределах от 3 до 22 нм. Отношение же $I_D/I_{D'}$ не зависит от количества дефектов, но чувствительно к изменению их типа [204]. Для исследуемых образцов оно изменялось в пределах 1.8-3.3, что также свидетельствует о наличии граничных дефектов в кристаллической структуре УНС.

Таблица 7. Структурные параметры и параметры спектров КР осажденных пленок.

| | CF1 | CF2 | CF3 | CF4 | CF5 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| Толщина пленки, мкм | 3.5 | 3 | 5 | 2.5 | 1.5 |
| Поверхностная плотность УНС, мкм ⁻² | 23 | 13 | 3 | 7 | 7 |
| Средняя длина УНС, нм | 310 | 370 | 900 | 630 | 630 |
| I_D/I_G | 1.5 | 1.3 | 0.22 | 0.6 | 0.25 |
| $I_D/I_{D'}$ | 2.4 | 2.9 | 2 | 3.3 | 1.8 |
| I_{2D}/I_G | 1.1 | 1 | 1.6 | 1.1 | 2 |
| $FWHM_{2D}$ | 40/30/70 | 40/30/60 | 40/25/60 | 35/25/60 | 45/25/70 |

Для исследуемых образцов отношение I_D/I_G увеличивалось с уменьшением среднего линейного размера УНС (см. таблицу 7). Так, максимальная интенсивность D моды наблюдалась для образца CF1 с большим количеством вторичных УНС. Исключение составляли образцы CF4 и CF5, для которых отношение I_D/I_G значительно

различалось при одинаковом линейном размере и поверхностной плотности УНС. Это может быть связано с различной плотностью и размером доменов, составляющих структуру данных УНС.

Появление 2D моды в спектре КР графеноподобных материалов не зависит от наличия дефектов, однако, ее положение, интенсивность, форма и полуширина чувствительны к типу упаковки графеновых плоскостей (турбостратированная или АВАВ упаковки) [205, 206]. В рассматриваемом случае для всех образцов 2D пик являлся симметричным и относительно широким, что указывает на турбостратированный тип упаковки графеновых плоскостей в УНС.

Уширение линий КР чувствительно к степени дефектности кристаллической структуры и количеству аморфной фазы [227]. Для образцов CF1-CF5 полуширины D, G и 2D пиков были практически одинаковы, что означает, что степень дефектности структуры УНС (доменов), включая точечные и другие дефекты, была приблизительно одинакова для всех исследуемых образцов.

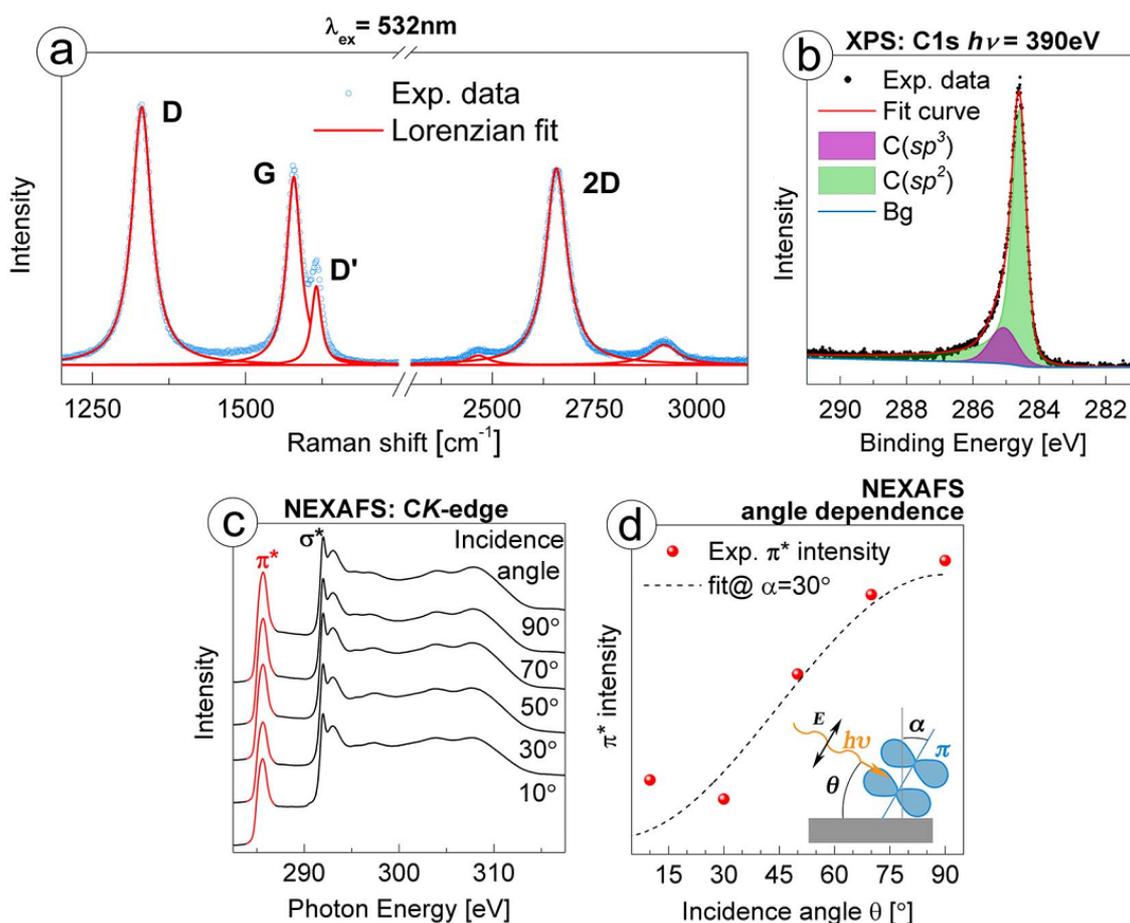


Рис. 54 Типичный спектры для осажденных УНС (образец CF2): КР (a), C1s пик в рентгеновском фотоэлектронном спектре (b); ближний рентгеновский абсорбционный спектр при различных углах падения (c), зависимость интенсивности π^* -резонанса от угла падения рентгеновского излучения (d).

Характерный рентгеновский фотоэлектронный спектр для C1s электронов, представленный на рис. 54 b, содержит основной пик, характерный для sp^2 гибридизованного углерода, несколько уширенный по сравнению с графитом, и значительно более широкий по сравнению с эпитаксиально осажденным монослоем графена [228]. Дополнительный пик в области более высоких энергий связан с sp^3 гибридизованными атомами углерода вблизи дефектов и границ.

На NEXAFS спектрах для К-скачков (соответствующих переходам электронов между состояниями $1s \rightarrow 2p$) атомов углерода для типичного образца без вторичных наностенок, полученных при различных углах падения рентгеновского излучения заметны интенсивные пики, соответствующие π^* - и σ^* -резонансам, а также широкие пики в области 292–320 эВ, соответствующие переходам с уровня C 1s на незанятые s состояния (рис. 54 c). NEXAFS спектры демонстрировали незначительную угловую зависимость, что соответствовало среднему отклонению наностенок от нормали к подложке в 30° (рис. 54 d).

Оптические свойства УНС исследовались при помощи спектрометра Avesta 100MF. В качестве источника излучения использовалась вольфрамовая галогенная лампа. Для образцов CF1-CF5 исследовалось отражение излучения в видимом диапазоне 400-1000 нм и его угловое распределение. На рис. 55 а представлена зависимость коэффициента отражения УНС от длины волны при нормальном падении излучения и регистрации отраженного излучения под углом 45° . Наименьшего значения 0.003% коэффициент отражения достигал для образца CF1. Зависимость коэффициента зеркального отражения от угла падения для излучения с длиной волны 500 нм представлена на рис. 55 b. Для образца CF1 с наименьшим коэффициентом отражения практически не наблюдалось угловой дисперсии коэффициента зеркального отражения, характерной для углеродных нанотрубок [223]. Коэффициент полного отражения в полусфере для различных длин волн представлен на рис. 55 c. Минимального значения 0.12 % коэффициент полного отражения также достигал для образца CF1.

Для исследования прозрачности синтезированных образцов путем травления центральной части кремниевых подложек в растворе кислот $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:2) были получены свободные пленки УНС. После травления образцы промывались в дистиллированной воде и сушились. В результате центральная часть пленок размером $\sim 3\text{мм}^2$ оказывалась в подвешенном состоянии. Отсутствие кремния на обратной стороне пленки УНС после травления подтверждалось при помощи СЭМ, КР и рентгеновского флуоресцентного анализа. Определение прозрачности УНС происходило путем сравнения

интенсивностей падающего излучения и излучения прошедшего сквозь пленку. Для всех исследуемых образцов не было зарегистрировано прохождения излучения сквозь пленку, что свидетельствует о том, что все неотраженное от поверхности УНС излучение поглощалось внутри пленки. Таким образом, интегральный коэффициент поглощения для образца CF1 достигал 99.88% (при отражении в полусфере). Стоит при этом отметить, что пленки толщиной менее 1 мкм пропускали значительную долю падающего излучения, что определяет наименьшую допустимую высоту УНС при их использовании в качестве эффективно поглощающего излучение материала.

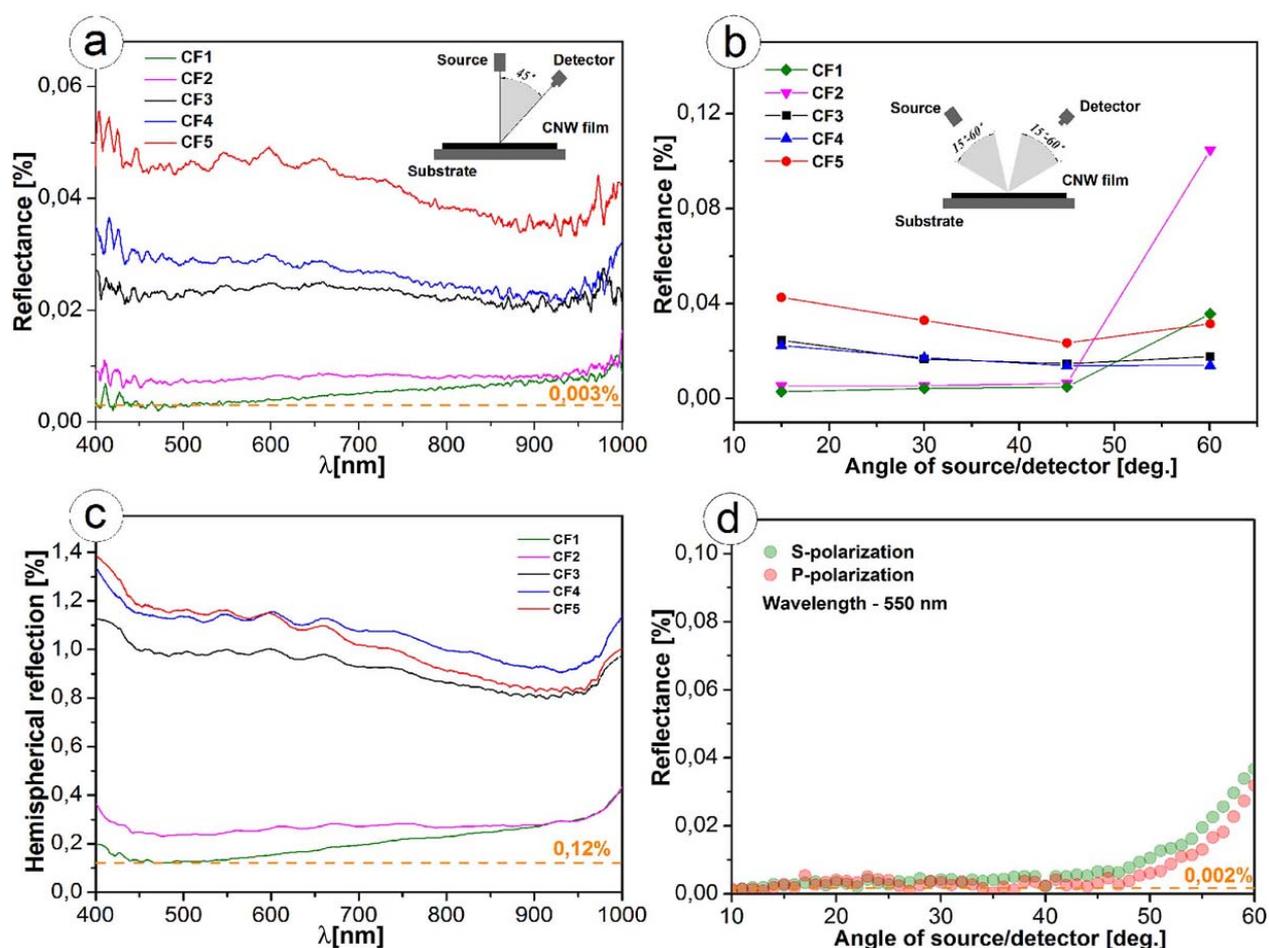


Рис. 55 а) Зависимость коэффициента отражения УНС от длины волны при нормальном падении излучения; б) зависимость коэффициента зеркального отражения от угла падения; в) зависимость полного коэффициента отражения (в полусфере) от длины волны при нормальном падении излучения; д) зависимость коэффициента зеркального отражения s- р-поляризованного света от угла падения.

Рассмотрим теперь основные причины, обуславливающие высокую степень поглощения (низкую степень отражения) оптического излучения углеродными наностенками. Для эффективного поглощения излучения тонкими пленками необходимо

выполнение двух условий: низкая степень отражения на границе пленки и внешней среды и эффективное поглощение внутри самой пленки. Морфология поверхности пленки играет существенную роль, определяющую распространение излучения. Так, например, плоская поверхность кремния эффективно отражает оптическое излучение. В свою очередь, покрытия на основе кремниевых структур субмикронного размера отражают излучение значительно хуже и используются для создания антиотражающих покрытий [229-231]. При этом наименьший коэффициент отражения наблюдался для пленок, состоящих из конусообразных кремниевых структур [230]. Оптические свойства подобных пленок могут быть описаны при помощи модели плавно меняющегося коэффициента преломления [229, 231]. Пленки, состоящие из конических структур, характеризуются неоднородным по высоте коэффициентом заполнения (относительным объемом активного материала в полном объеме пленки), что приводит к плавному увеличению эффективного коэффициента преломления от поверхности пленки до подложки. В этом случае излучение может проходить сквозь пленку без заметного фазового сдвига. Подобный механизм может работать и для УНС, также характеризующихся неоднородным коэффициентом заполнения, обеспечивая слабое отражение излучения.

Поглощение же излучения пленкой, должно определяться ее внутренней структурой. Так, поглощение оптического излучения графеноподобными материалами определяется прямым внутризонным переходом π -электронов. Для предельного случая однослойного графена, продольные размеры которого значительно превышают его толщину, коэффициент поглощения пропорционален πa , где a – постоянная тонкой структуры [232]. В случае многослойного графена коэффициент поглощения пропорционален количеству слоев ($N\pi a$). Коэффициент отражения монослоя графена невелик и возрастает с количеством слоев [233].

Уменьшение линейного размера графенового слоя приводит к все более заметному вкладу граничных состояний в его электронную структуру. Так, теоретический анализ углеродных нанолент указывает на появление новых электронных состояний, локализованных вблизи уровня Ферми [234]. Плотность подобных состояний уменьшается экспоненциально от границы наноленты к ее центру. Появление подобных внутризонных электронных состояний не связано с внутренней структурой графита или с оборванными связями на границе кристалла, а объясняется исключительно особенностями системы π -электронов наноразмерной структуры. Было показано, что увеличение линейных размеров кристалла приводит к уменьшению плотности описываемых электронных состояний [234]. Изучение оптических свойств углеродных нанолент

показало значимость граничных состояний ввиду того, что внутризонные электронные состояния участвуют в процессе поглощения света [235-237].

В этом отношении УНС с их доменной структурой, могут рассматриваться как промежуточный случай между нанолентами и многослойным графеном. Большое количество границ в УНС (включая и границы доменов) может влиять на их электронную структуру, подобно тому, как это происходит в углеродных нанолентах, а изменяя линейные размеры УНС (и отдельных доменов) возможно изменять электронную структуру УНС, делая ее похожей на электронную структуру графена или нанолент.

Данная концепция позволяет объяснить измеренные оптические характеристики исследуемых образцов CF1-CF5. Наибольшее поглощение излучения наблюдалось для наиболее густой пленки CF1, состоящей из УНС наименьшего размера. Увеличение размера наностенок с сопутствующим уменьшением их поверхностной плотности приводило, в свою очередь, к уменьшению плотности поверхностных состояний и, как следствие, к уменьшению поглощения (увеличению отражения) падающего излучения (образец CF3). Кроме того, различный размер графеновых доменов при одинаковых размерах и поверхностной плотности УНС также приводил к различным оптическим характеристикам (образцы CF4 и CF5). Стоит при этом отметить, что оптические свойства УНС не зависели от поляризации излучения (см. рис. 55 d), что согласуется с хаотичным расположением отдельных наностенок на подложке.

Полученный коэффициент поглощения для образца CF1 99.88% несколько ниже, чем коэффициент поглощения пленок, состоящих из углеродных нанотрубок (до 99.955% [224]). Однако высота УНС при этом составляет 3.5 мкм, тогда как высота УНТ достигает сотен микрон, благодаря чему удельный коэффициент поглощения излучения на единицу массы для УНС на порядок выше, чем для УНТ (см. таблицу 8). Это объясняется различными механизмами поглощения света в обоих случаях. В случае нанотрубок высокая степень поглощения обусловлена многократным отражением излучения от поверхности нанотрубок при распространении вглубь пленки, с постепенным его поглощением. Поэтому оптические свойства массива нанотрубок зависят от их длины и поверхностной плотности, демонстрируя при этом поляризационную анизотропию [238]. В случае же УНС ключевым фактором является плотность краевых состояний, более высокая для УНС меньшего размера. Высокий удельный коэффициент поглощения делает УНС перспективным материалом для создания антиотражающих покрытий в различных приборах (например, болометрах).

Исследование оптических свойств УНС описано в работе [239].

Таблица 8. Оценка удельных коэффициентов поглощения для пленок, состоящих из УНС и углеродных нанотрубок (УНТ). Масса осажденных пленок определялась сравнением масс подложки до и после осаждения при помощи весов AND NM-202 (точность измерения 0.1 мг).

| | УНС (образец CF1) | УНТ ([224]) |
|---|---------------------|---------------------|
| Длина волны, мкм | 0.633 | 0.633 |
| Коэффициент поглощения | 0.9985 | 0.99955 |
| Поверхностная плотность, г/см ² | 15×10^{-5} | 16×10^{-4} |
| Удельный коэффициент поглощения, см ² /г | 6657 | 625 |

ГЛАВА 7. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УНС

В данной главе описана разработанная методика синтеза композитного анодного материала, сформированного последовательно чередующимися слоями УНС и кремния (либо германия). Как было указано в Гл. 1 п. 2, в настоящее время в качестве промышленно производимого анодного материала в литий-ионных аккумуляторах в основном используется графит, способный запасать атомы Li между графеновыми плоскостями в результате т.н. процесса интеркаляции. Однако теоретическая гравиметрическая емкость графита составляет лишь 372 мАч/г, что существенно ограничивает время работы современных аккумуляторов между моментами подзарядки. Существенно большей теоретической электрохимической емкостью обладают такие материалы, как кремний и германий (элементы IV группы), образующие сплавы $Li_{22}X_5$ ($X=Si, Ge$) в результате электрохимического внедрения лития. Так, для кремния и германия ее значение составляет 4200 и 1600 мАч/г, соответственно. Несмотря на то, что для германия значение удельной емкости ниже, электронная проводимость и коэффициент диффузии лития в германии почти на два порядка превышают соответствующие величины для кремния, что позволяет рассматривать германий в качестве анодного материала для батарей высокой мощности [240].

Однако, было показано, что в процессе литирования кремния [67, 241, 242] и германия [243, 244] происходит аморфизация их структуры, сопровождающаяся многократным увеличением объема (до 300-400% [67, 245, 246]). Это приводит к разрушению слоя активного материала и быстрому падению емкости при последующем циклическом заряде/разряде. Для решения этой проблемы было предложено использование различных наноструктурных материалов, инкапсулированных в гибкую углеродную матрицу, способную выдерживать значительное расширение и сжатие в процессе циклического заряда/разряда, увеличивая тем самым механическую стабильность электродов [243, 244, 247-250].

В Гл. 1 п. 2 было описан принцип создания отрицательных электродов литий-ионных батарей на основе композитного материала состоящего из УНС, покрытых слоем кремния, удельная (гравиметрическая) емкость которого достигала 2000 мАч/г (при нормировании на массу кремния) [12]. Однако электрохимическая емкость созданных электродов, рассчитанная на единицу площади, была невелика и не превышала 0.5 мАч/см². В настоящей главе продемонстрирована возможность создания на основе УНС, покрытых слоями кремния или германия, отрицательных электродов с высокой

поверхностной емкостью около 2 мАч/см^2 , сравнимой с емкостью промышленно производимых графитовых электродов и стабильной при циклическом заряде/разряде. Высокая поверхностная емкость и ее хорошая стабильность достигались благодаря многослойной структуре электродов, в которой слои УНС чередовались со слоями кремния (или германия). Подобная структура электрода приводила к эффективной релаксации механического напряжения, возникающего в нем в процессе литирования/делитирования.

Осаждение УНС происходило в CH_4/H_2 плазме РПТ на круглых подложках из никелевой фольги диаметром 1.5 см при давлении 100 Тор, токе 0.9 А, напряжении 660 В, температуре подложки 1000 °С и скоростях протока метана и водорода 0.8 и 10 л/час, соответственно. Время осаждения составляло 25 мин. Далее подложки перемещались в установку для магнетронного распыления кремния и германия (чистота Si и Ge мишеней составляла 99.5% и 99.8%, соответственно). Распыление происходило в атмосфере аргона при давлении 50 мТор и температуре подложки 25 °С. Скорость осаждения Si/Ge пленок составляла 0.8-1 нм/с. Толщина пленок определялась временем осаждения, составлявшим 100-1000 с. Далее обе процедуры последовательно повторялись в зависимости от необходимого количества соответствующих слоев. После каждой процедуры осаждения вес образца измерялся при помощи аналитических весов (AnDGH-252). Масса одного слоя УНС составляла около 0.32 мг/см^2 . Полная массовая загрузка кремния и германия в образцах варьировалась в пределах 0.05-0.5 мг/см^2 . Полная массовая загрузка композита на никелевой фольге составляла при этом 0.32-4.2 мг/см^2 из которых на долю Si и Ge приходилось 7-25%.

Все электрохимические измерения проводились в кнопочных элементах питания формата 2032. В качестве противоиэлектрода использовался круглый диск из металлического лития диаметров 1.5 см и толщиной 150 мкм (Gelon, Китай). Электроды разделялись одним слоем полипропиленового сепаратора (Celgard 2500). В качестве электролита использовался одномолярный раствор LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) и 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ) с объемным соотношением 7:3 (Sigma-Aldrich). Влажность электролита контролировалась методом титрования по Карлу Фишеру при помощи титратора Metrohm KF831 и не превышала 10-20 миллионных долей. Подготовка электролита и сборка электрохимических ячеек осуществлялись внутри аргонового перчаточного бокса (SpectroSystems, Россия) с влажностью <0.1 и содержанием кислорода <1 миллионных долей. Электрохимические измерения проводились при помощи многоканального потенцио/гальваностата BioLogic MPG-2. Интеркаляция и

деинтеркаляция лития происходила при напряжениях 0.015-1.00 В и плотностях тока 50-1000 мкА/см².

Структура синтезируемых пленок до и после циклического заряда/разряда исследовалась при помощи СЭМ Carl Zeiss Supra 40 и ПЭМ JEOL JEM 2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для анализа структуры анодного материала после циклического заряда/разряда электрохимические ячейки разбирались внутри перчаточного бокса, рабочие электроды промывались в чистом безводном диметоксиэтаноле и сушились в вакууме. Спектры КР исследовались при помощи рамановского микроскопа Renishaw inVia, в качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер (514 нм).

На рис. 56 представлены результаты продолжительного гальваностатического циклического заряда/разряда электродов на основе УНС (без Si/Ge покрытия) при различных плотностях тока. Видно, что емкость материала оставалась стабильной даже при плотности тока 1000 мкА/см², что соответствовало скорости разрядки 40С. Поверхностная емкость УНС составляла порядка 0.06 мАч/см², что, учитывая массу пленки, соответствовало гравиметрической емкости 220 мАч/г. Как известно, максимальная теоретическая литиевая емкость графита составляет 372 мАч/г, что соответствует интеркаляции одного моля лития на 6 молей углерода и образованию соединения LiC₆. На практике подобный состав может быть достигнут для кристаллов графита с АВ упаковкой графеновых слоев. Однако, как было показано в Гл. 4, УНС имеют турбостратированную упаковку слоев графена, разориентированных друг относительно друга. Это приводит к уменьшению количества сайтов, которые могут занять ионы Li в процессе интеркаляции, в результате чего полностью заряженный электрод содержит меньше лития по сравнению с АВ графитом [251]. Так, для исследуемых УНС образующееся соединение соответствовало формуле LiC_{3.8}. В то же время турбостратная структура УНС может способствовать более эффективному перемещению литиевых частиц между слоями графена в процессе зарядки/разрядки, улучшая динамические характеристики электрода. Это объясняет хорошую стабильность и высокую кулоновскую эффективность электродов на основе УНС даже спустя 1100 циклов зарядки/разрядки при высоких скоростях.

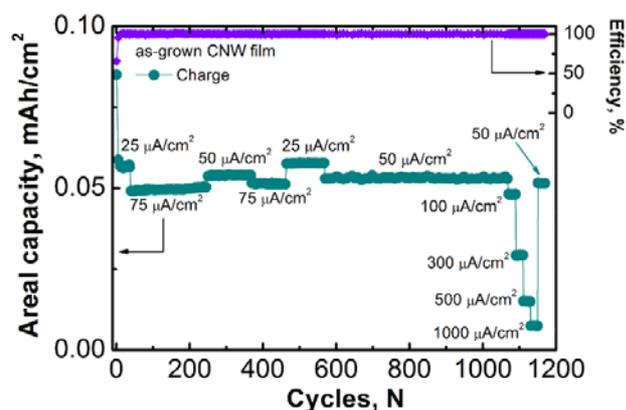


Рис. 56 Результаты циклического заряда/разряда УНС в широком диапазоне токов зарядки/разрядки.

В Гл. 1 п. 2 было описан принцип создания отрицательных электродов литий-ионных батарей на основе композитного материала состоящего из УНС, покрытых слоем кремния, удельная (гравиметрическая) емкость которого достигала 2000 мАч/г (при нормировании на массу кремния) [12]. Однако емкость описанных в [12] электродов, рассчитанная на единицу площади, была невелика и не превышала 0.5 мАч/см². Как показано выше, вклад УНС в общую емкость такого материала незначителен. Кроме того, лишь УНС высотой не более нескольких микрон могут быть равномерно покрыты кремнием (или германием), поэтому увеличение высоты УНС не может оказать существенного влияния на емкость материала. Увеличение же толщины кремниевого (Рис. 57 а-с) или германиевого (Рис. 57 d-f) покрытия на поверхности УНС (за счет увеличения времени распыления) приводило к пропорциональному росту полной (поверхностной) интеркаляционной литиевой емкости пленок (Рис. 57 g).

При этом необратимая емкость, связанная с образованием пленки твердого межфазного электролита на границе «электрод-электролит» (solid-electrolyte interphase, SEI) во время первого цикла интеркаляции лития, напротив, уменьшалась при увеличении толщины кремниевого (германиевого) слоя (Рис. 57 h). Как спектры КР (Рис. 58), так и микрофотографии осажденных пленок, полученные при помощи ПЭМ (Рис. 59 а-d), указывают на то, что покрытие Si (Ge) на поверхности УНС было аморфным. Плато в области 0.1-0.8 В на гальваностатических кривых зарядки/разрядки также относится к образованию межфазного электролита на поверхности аморфных кремния и германия. Таким образом, увеличение толщины осаждаемых слоев Si и Ge приводило к уменьшению площади их поверхности (Рис. 57 а-f) и, как следствие, уменьшению необратимой емкости.

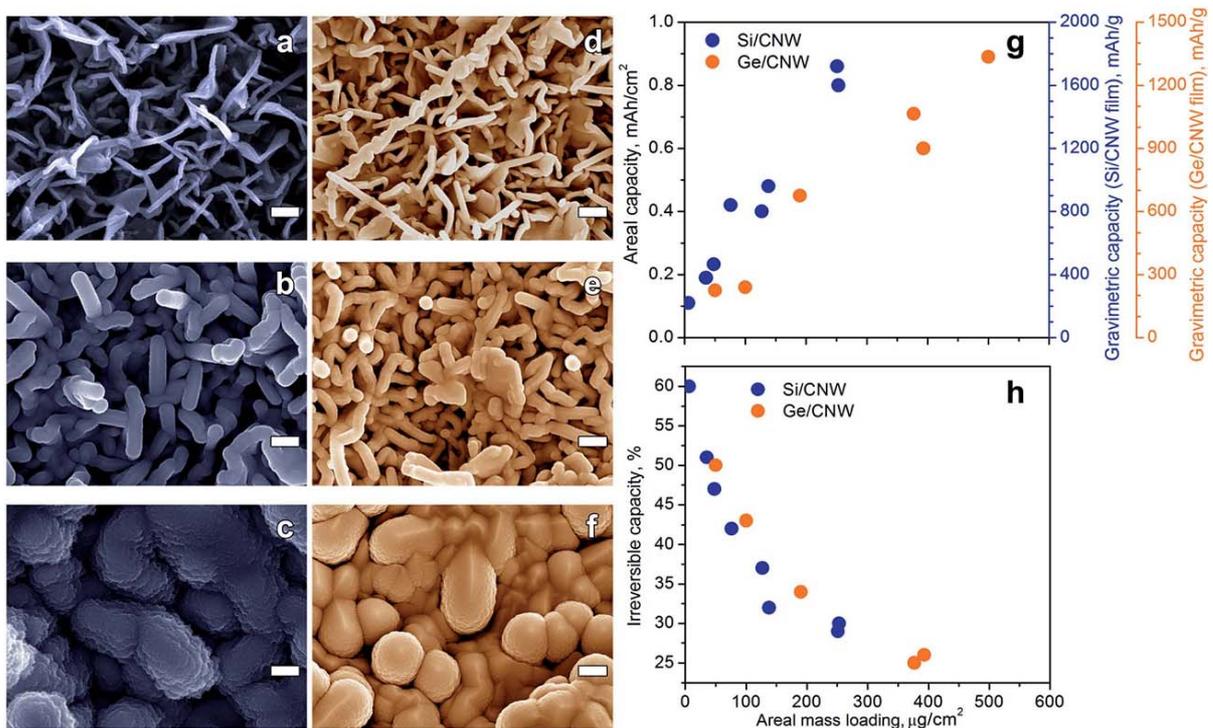


Рис. 57 Микрофотографии УНС, покрытых различным количеством Si (a-50 $\mu\text{г}/\text{см}^2$, b-150 $\mu\text{г}/\text{см}^2$, c-300 $\mu\text{г}/\text{см}^2$) и Ge (d-120 $\mu\text{г}/\text{см}^2$, e-250 $\mu\text{г}/\text{см}^2$, f-600 $\mu\text{г}/\text{см}^2$); длина масштабной метки – 200 нм. Зависимости поверхностной емкости (g) и необратимой емкости (h) электродов от поверхностной плотности слоев Si (синие кружки) и Ge (оранжевые кружки). Необратимая емкость рассчитывалась как $C_{\text{необр}} = (C_{\text{интеркаляции}} - C_{\text{деинтеркаляции}}) / C_{\text{интеркаляции}}$. Электрохимические измерения проводились при токах зарядки/разрядки 50 $\mu\text{А}/\text{см}^2$. Кружки соответствуют поверхностной емкости на втором цикле дэинтеркаляции лития.

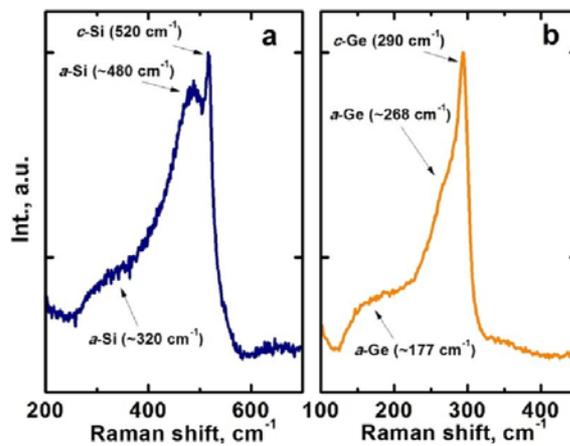


Рис. 58 Спектры КР слоев Si (a) и Ge (b) на поверхности УНС.

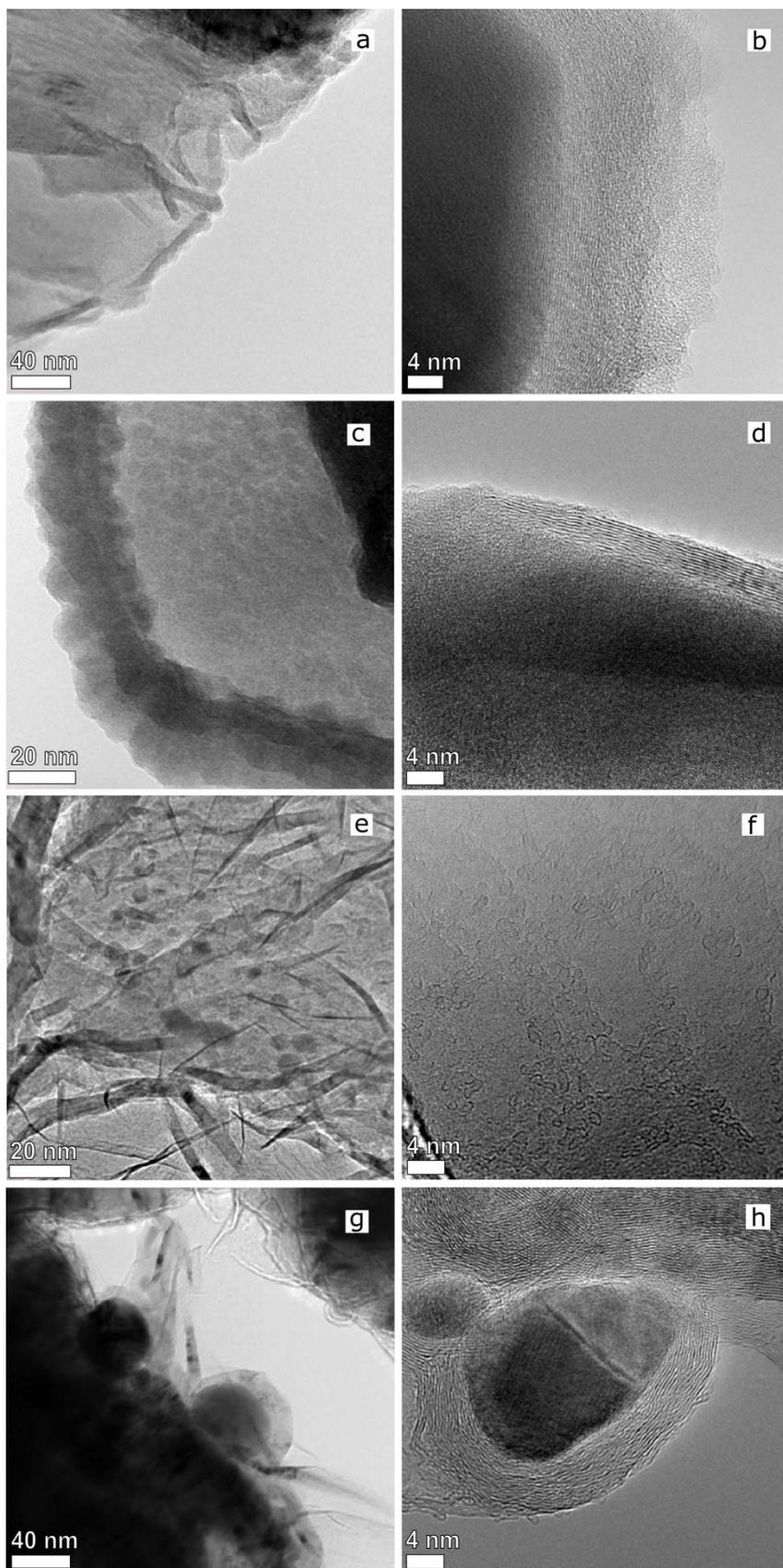


Рис. 59 Микрофотографии пленок Si/УНС (a, b), Ge/УНС (c, d), УНС/Si/УНС (e, f) и УНС/Ge/УНС (g, h).

Прямому увеличению емкости электрода путем увеличения толщины слоя Si (Ge) мешала усиливающаяся при этом деградация композитного материала в процессе циклического заряда/разряда. Это хорошо видно на рис. 60 а, на котором показано падение емкости электродов с различным количеством кремния и германия. В результате длительного циклического заряда/разряда происходила pulverизация активного материала с образованием на его поверхности губкообразной структуры (рис. 60 b, c). Более того, значительное расширение/сжатие кремния и германия в процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития оказывало существенное механическое воздействие на слой УНС, что приводило к образованию трещин и отслаиванию композитной пленки от никелевой подложки. Увеличить механическую прочность композита можно, увеличивая высоту УНС или уменьшая толщину осаждаемых слоев Si (Ge), что в обоих случаях приведет к падению гравиметрической емкости.

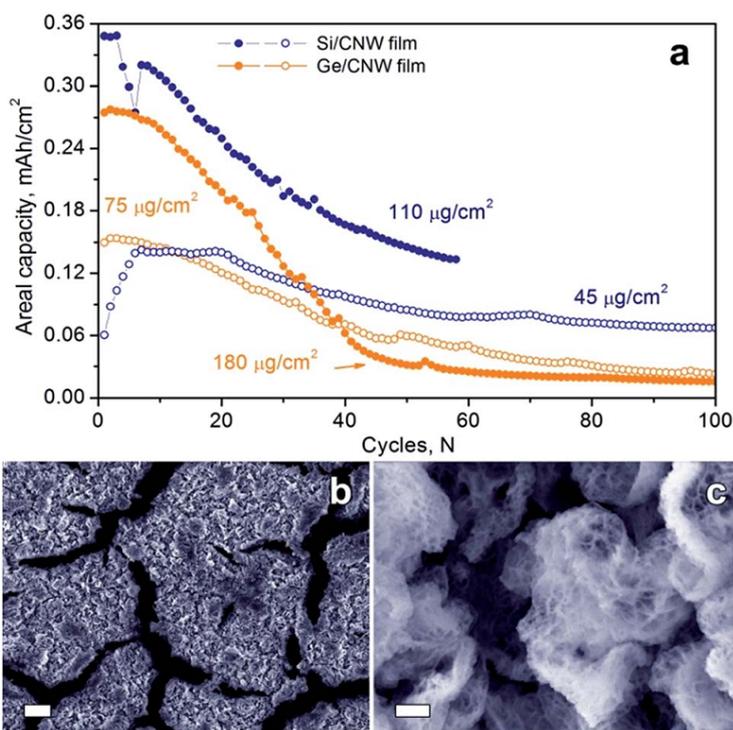


Рис. 60 а) зависимость поверхностной емкости от номера цикла для Si/УНС и Ge/УНС электродов с различной поверхностной плотностью слоев Si и Ge при токе зарядки/разрядки 50 мкА/см². b-c) микрофотографии поверхности Si/УНС электрода после 50 циклов инеткаляции/деинтеркаляции лития при токе 50 мкА/см² (длина масштабной метки 3 мкм (b) и 200 нм (c)). Поверхностная плотность Si составляла 50 мкг/см².

Один из методов стабилизации электрохимических и механических характеристик анодных материалов на основе элементов IV группы таблицы Менделеева заключается в инкапсуляции частиц активного материала внутри углеродной матрицы [252]. Наличие

подобной матрицы позволяет предотвратить разрушение частиц активного материала вследствие объемного расширения/сжатия, а кроме того, обеспечивает эффективный электронный транспорт в процессе литирования/делитирования. Исходя из этого, для стабилизации при циклическом заряде/разряде композитных электродов Si/УНС и Ge/УНС на поверхности кремниевого и германиевого слоев был осажден дополнительный внешний слой УНС (пленки УНС/Si/УНС и УНС/Ge/УНС). Осаждение внешнего слоя УНС происходило в том же режиме, что и осаждение первого слоя УНС на никелевой подложке. Типичная микрофотография электрода с дополнительным внешним слоем УНС представлено на рис. 61 а. Видно, что оба слоя УНС состояли из наностенок практически одинаковой высоты, образуя при этом углеродную матрицу, содержащую внутри себя слой кремния (германия). Также для сравнения в качестве внешнего углеродного слоя на электроды Si/УНС и Ge/УНС при помощи магнетронного распыления была напылена пленка аморфного углерода (α -C). Ее осаждение происходило как при комнатной температуре, так и при 600 °С.

Стоит при этом отметить, что высокотемпературное плазмохимическое осаждение дополнительного слоя УНС приводило к структурным изменениям в осажденных слоях Si и Ge. Так, аморфный слой Ge трансформировался в отдельные частицы размером до нескольких десятков нм с четко различимой кристаллической структурой (Рис. 59 g, h). Эти частицы были равномерно покрыты многослойными графеноподобными пленками, образуя структуры типа ядро-оболочка. В случае кремния, также наблюдалась кристаллизация частиц размером 1-10 нм, однако, частично сохранялась и аморфная структура (Рис. 59 e, f).

Результаты циклического заряда/разряда электродов с дополнительным слоем УНС представлены на Рис. 61 b, c. Поверхностная плотность кремния и германия составляла 50 и 100 мкг/см² для пленок УНС/Si/УНС и УНС/Ge/УНС, соответственно. Видно, что напыление дополнительного слоя УНС приводило к стабилизации емкости обоих электродов в процессе циклического заряда/разряда и отсутствию падения емкости. Удельная (гравиметрическая) емкость электродов при этом, как и следовало ожидать, незначительно уменьшалась (вследствие увеличения массовой доли УНС в композитной пленке).

В то же время для электродов α -C/Si/УНС и α -C/Ge/УНС с аморфным углеродом в качестве внешнего слоя подобной стабилизации емкости не наблюдалось. Это позволяет предположить, что пластичность и гибкость матрицы, состоящей из УНС, играла ключевую роль для предотвращения разрушения электрода под воздействием

механического напряжения, возникающего при расширении/сжатии слоя кремния (германия) в процессе циклического заряда/разряда. Кроме того, как известно (Гл.1 п.4), нуклеации УНС предшествует образование тонкого графеноподобного подслоя. Подобное покрытие, равномерно охватывавшее частицы активного материала, препятствовало непосредственному взаимодействию сплавов Li-Si и Li-Ge с электролитом, и образование SEI происходило на поверхности УНС, которые в свою очередь демонстрировали хорошую стабильность в процессе циклического заряда/разряда (рис. 56).

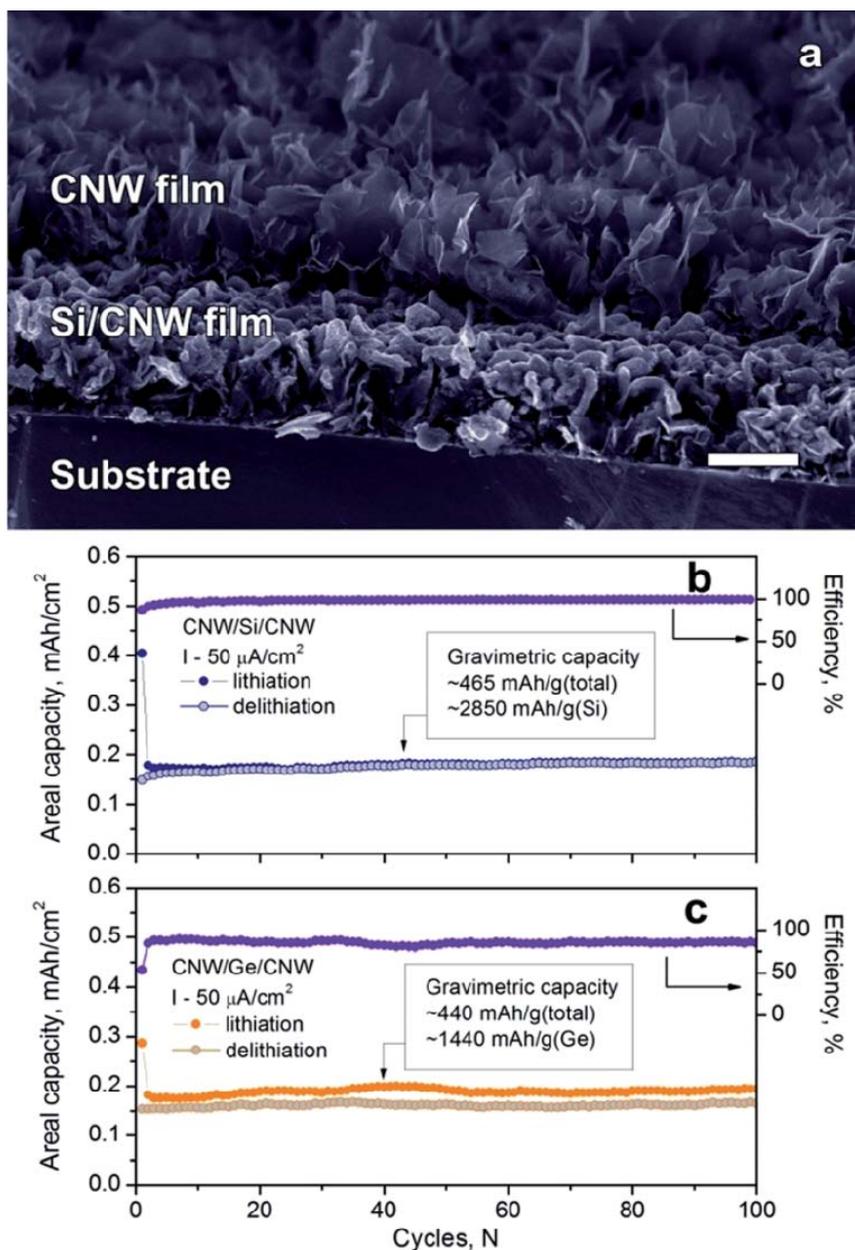


Рис. 61 а) Поперечная микрофотография анодной пленки УНС/Si/УНС; длина масштабной метки 2 мкм. Результаты циклического заряда/разряда УНС/Si/УНС (b) и УНС/Ge/УНС (c) электродов.

Подобный подход позволил сформировать электроды с удельными (гравиметрическими) емкостями, сохраняющимися на уровне порядка 2900 мАч/г_{Si} (70% от теоретической емкости) и 1400 мАч/г_{Ge} (80% от теоретической емкости) после 100 циклов зарядки/разрядки. Емкости с учетом массы УНС составляли 465 и 440 мАч/г для электродов УНС/Si/УНС и УНС/Ge/УНС, соответственно, что превышает удельную емкость промышленно производимых графитовых отрицательных электродов. Однако, несмотря на то, что удельная емкость активного материала, безусловно, имеет большое значение, значительный вклад в общую массу батареи может вносить токоотвод (обычно это медная фольга толщиной 10 мкм), особенно при небольшой поверхностной емкости электрода. Поэтому поверхностная емкость электрода наряду с гравиметрической емкостью должна рассматриваться в качестве ключевого фактора для достижения высоких значений удельной энергии батареи.

Как видно из Рис. 61 поверхностная емкость электродов УНС/Si(Ge)/УНС не превышала 0.2 мАч/см², что значительно уступает поверхностной емкости коммерческих электродов.

Увеличение массы кремния (германия), заключенного между слоями УНС ожидаемо приводило к увеличению поверхностной емкости электродов УНС/Si(Ge)/УНС (рис. 62 а). Однако в то же время это вновь приводило к падению емкости электродов в процессе циклического заряда/разряда, скорость которого росла с увеличением толщины слоя Si (Ge). На микрофотографиях пленок УНС/Si(Ge)/УНС с увеличенной массой кремния (германия) после циклического заряда/разряда видно образование волнообразных складок (рис. 62 б). В то же время отсутствовали трещины, образовывавшиеся на пленках Si(Ge)/УНС без внешнего слоя УНС. Таким образом, гибкость пленки препятствовала ее полному разрушению, тем не менее, механическое напряжение вследствие расширения активного материала приводило к отслаиванию пленки от никелевой подложки, ее рифлению и падению емкости.

Для получения электродов с высоким значением поверхностной емкости, стабильной при циклическом заряде/разряде были синтезированы многослойные пленки УНС/(Si/УНС)_n и УНС/(Ge/УНС)_n, путем многократного повторения процедур плазмохимического осаждения УНС и магнетронного осаждения кремния (германия). При этом в качестве внешнего слоя всегда выступал защитный слой УНС. В результате рассмотрения однослойных электродов УНС/Si(Ge)/УНС с различной высотой УНС и массой кремния (германия) были определены оптимальные значения этих величин, при которых композитная пленка имела максимальную емкость стабильную при циклическом

заряде/разряде. Так, оптимальные величины поверхностной плотности кремния и германия составляли 70 и 120 мкг/см², соответственно. Оптимальное соотношение высоты УНС и толщины слоя Si (Ge) при этом составляло порядка 7. Уменьшение высоты УНС (в обоих слоях УНС/Si(Ge)/УНС структур) приводило к заметной потере емкости после нескольких циклов в то время, как увеличение высоты УНС улучшало стабильность, но уменьшало гравиметрическую емкость электродов.

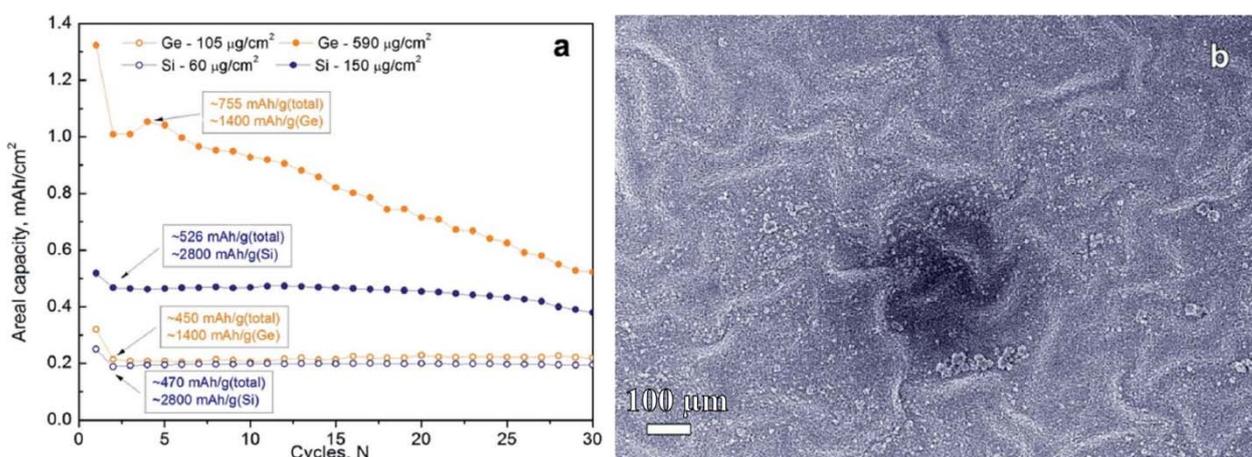


Рис. 62 а) Результаты циклического заряда/разряда УНС/Si/УНС (b) и УНС/Ge/УНС (c) электродов с различной поверхностной плотностью слоев Si и Ge при токе зарядки/разрядки 50 мкА/см². б) Микрофотография поверхности УНС/Si/УНС электрода после 50 циклов. Поверхностная плотность Si составляла 200 мкг/см².

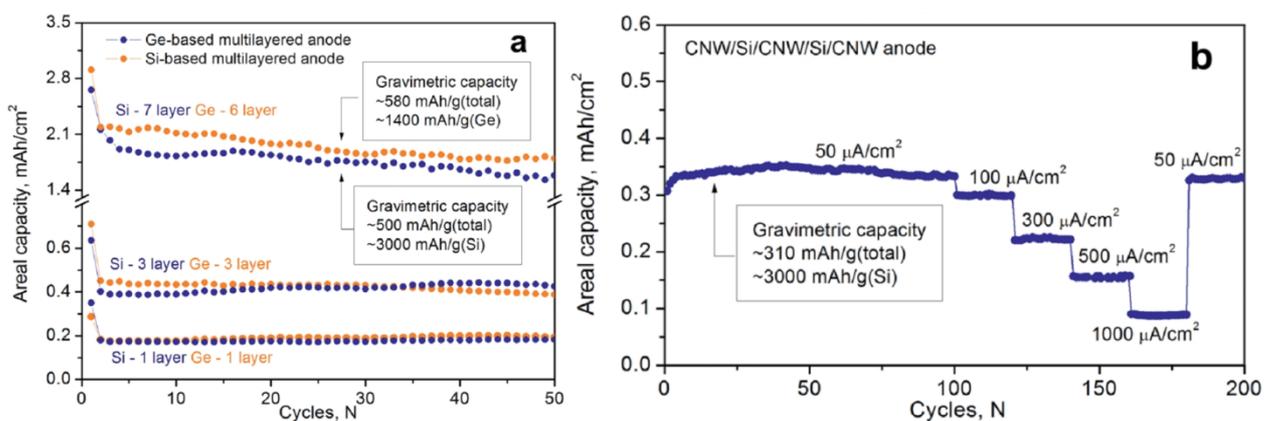


Рис. 63 а) Результаты циклического заряда/разряда многослойных электродов с оптимальной структурой единичных слоев Si/УНС и Ge/УНС при токе зарядки/разрядки 50 мкА/см². б) результаты циклического заряда/разряда двухслойных кремниевых электродов УНС/Si/УНС Si/УНС при различных токах зарядки/разрядки.

На рис. 63 а) представлены результаты циклического заряда/разряда полученных многослойных электродов. Видно, что увеличение числа слоев приводило к росту поверхностной емкости, не ухудшая ее стабильности даже при высоких скоростях

зарядки/разрядки (рис. 63 b). Исследование образцов после циклического заряда/разряда не выявило образования трещин или других повреждений их структуры (Рис. 64). Удельная емкость многослойных электродов, нормированная на общий вес пленки, практически не изменялась с увеличением числа слоев. Таким образом, был продемонстрирован подход к созданию на основе кремния и германия отрицательных электродов с высокой поверхностной емкостью. Так, для многослойных электродов, состоящих из 7 кремниевых или 6 германиевых слоев ($\text{УНС}/(\text{Si}/\text{УНС})_7$ или $\text{УНС}/(\text{Ge}/\text{УНС})_6$, соответственно) поверхностная емкость достигала $2 \text{ мАч}/\text{см}^2$, что сопоставимо промышленно производимыми графитовыми отрицательными электродами.

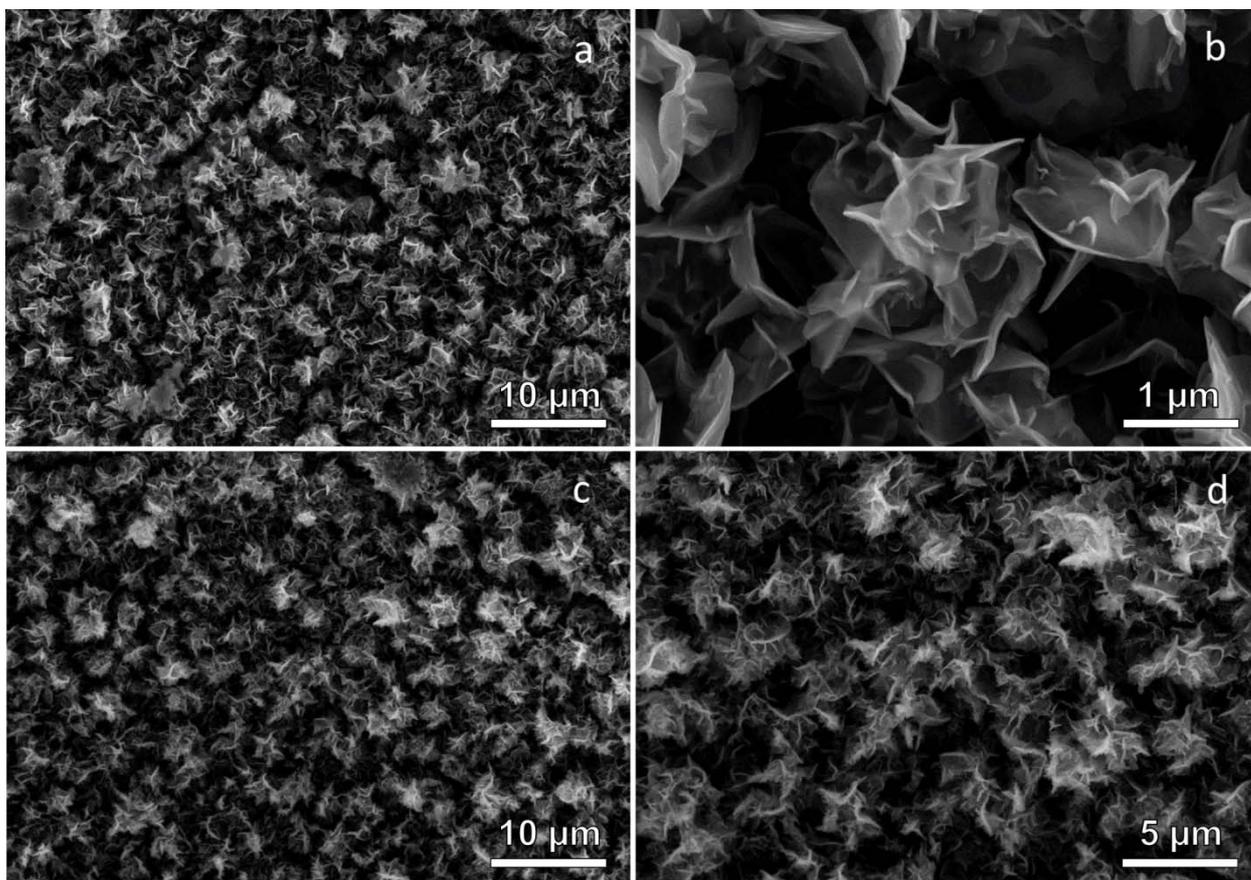


Рис. 64 Микрофотографии поверхности электродов $\text{CNW}/(\text{Ge}/\text{CNW})_3$ (a,b) и $\text{CNW}/(\text{Si}/\text{CNW})_3$ (c,d) после 30 циклов зарядки/разрядки.

Интересно отметить, что поверхностная емкость росла не пропорционально количеству слоев (емкость n-слойных образцов более чем в n раз превосходила емкость однослойных), что, по-видимому, связано со структурой УНС. Так, рост УНС во многом определяется структурой подложки, и при фиксированных параметрах плазмы структура осажденных УНС будет различна для разных подложек [253]. В рассматриваемом случае

все слои УНС кроме первого осаждались на поверхности аморфного кремния или германия с одинаковой поверхностной плотностью 70 и 120 мкг/см². Однако с увеличением количества слоев (толщины электрода) могла изменяться структура этой поверхности, ее пористость, что приводило к изменению условий нуклеации УНС и росту более густой пленки на каждом следующем этапе.

Таким образом, в результате данного исследования был продемонстрирован подход к созданию стабильных отрицательных электродов с высокой поверхностной емкостью для литий-ионных батарей на основе кремния и германия. Тезисно его можно описать следующими пунктами:

1) Использование наноструктурированной пленки УНС для осаждения кремния (германия) вместо плоских подложек позволяет, не уменьшая массы, добиться меньшей толщины кремниевой (германиевой) пленки, что улучшает механические характеристики отрицательного электрода и повышает стабильность при циклическом заряде/разряде.

2) Осаждение поверх напыленного кремния (германия) дополнительного внешнего слоя УНС также улучшает механические свойства электрода, повышая стабильность при циклическом заряде/разряде.

3) Увеличение толщины осаждаемых кремниевых (германиевых) слоев приводит к увеличению поверхностной емкости отрицательного электрода, сопровождающемуся, однако, ухудшением стабильности его работы при циклическом заряде/разряде. Добиться повышения поверхностной емкости без ухудшения стабильности можно, создавая многослойные структуры, состоящие из относительно тонких слоев Si и Ge, разделенных слоями УНС.

Исследование электрохимических свойств УНС, в том числе применительно к созданию анодного материала для литий-ионных батарей описано в работах [69, 254-257].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы достигнуты следующие основные результаты:

1. Апробирована двумерная численная модель плазмы РПТ, позволяющая получать пространственное распределение концентраций компонент плазмы и температуры газа по определенному набору экспериментальных макропараметров. Апробация модели была проведена путем сравнения расчетных и экспериментально измеренных эмиссионных профилей излучающих компонент, разрядных напряжений и теплоотвода.
2. При этом была выявлена важная роль процессов диссоциативного возбуждения электронами молекул H_2 , C_2H_2 , CH_4 , HCN в генерации рассматриваемых излучающих компонент в различных областях РПТ, наиболее выраженная в области катодного слоя при возбуждении молекул катодным пучком электронов. Также показано, что процессы ион-электронной рекомбинации могут обеспечить в прианодной области подъем на порядки концентраций излучающих молекулярных компонент до уровня, сравнимого с центральной зоной разряда, где генерация излучения определяется главным образом процессами прямого возбуждения электронным ударом.
3. При помощи разработанной численной модели были исследованы механизмы роста УНС и процессов, происходящих на их поверхности. Была показана возможная роль различных радикалов (CH_3 , C , CH , CH_2 , C_2H , C_3 , C_3H и др.) в линейном росте УНС, а также в процессах вторичной нуклеации, травления и т.н. «залечивания» дефектов на боковой поверхности УНС.
4. Было открыто и исследовано явление самоорганизации металлических (Ag, Al, Co, Mo, Ni, Ta) и полупроводниковых (Si) наночастиц, осаждаемых на поверхности УНС, в квазипериодические линейные структуры. Было показано, что самоорганизация наночастиц на поверхности УНС обусловлена наличием границ отдельных графеновых слоев многослойной наностенки (т.н. atomic steps), а также системой складок, возникающих на этой поверхности в результате термической обработки УНС.
5. Было продемонстрировано, что композитный материал на основе УНС с осажденными на их поверхности металлическими (Ag, Al, Co, Mo, Ni, Ta) и полупроводниковыми (Si) наночастицами значительно усиливает интенсивность сигнала комбинационного рассеяния родамина и оксигенированного гемоглобина, что позволяет использовать данный материал в качестве подложек для проведения исследований методом гигантского комбинационного рассеяния

6. Были исследованы оптические свойства УНС и показано, что благодаря своей уникальной структуре (неоднородный коэффициент заполнения и множество краевых состояний) УНС обладают крайне высокой степенью поглощения видимого излучения (до 99.88%). Причем по сравнению с массивом углеродных нанотрубок, обладающих на сегодняшний день наилучшими поглощающими свойствами, удельный коэффициент поглощения УНС на порядок выше, что делает их перспективным материалом для создания антиотражающих покрытий в различных приборах (например, болометрах).
7. Была продемонстрирована возможность создания композитных отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов на основе УНС и осажденного на их поверхности кремния (германия). Стабильность работы электродов обеспечивалась повышенной механической прочностью композита благодаря включению кремния (германия) в углеродную матрицу, создаваемую слоями УНС. Высокая поверхностная емкость ≈ 2 мАч/см² (сравнимая с поверхностной емкостью промышленно производимых графитовых отрицательных электродов) достигались путем создания многослойной структуры с чередуемыми слоями УНС и кремния (германия).

Таким образом, результаты данной работы существенно расширяют теоретическое представление о механизмах роста УНС в процессе взаимодействия плазмы с поверхностью углеродных структур. Это позволяет реализовывать синтез УНС с заданными структурными и функциональными свойствами. Кроме того, представленные результаты исследований открывают возможность использования УНС в качестве подложек для проведения анализа методом гигантского комбинационного рассеяния, при создании антиотражающих покрытий с высокой степенью оптического поглощения, а также композитных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

БЛАГОДАРНОСТИ.

Хочу выразить самые теплые слова благодарности Кривченко Виктору Александровичу, с которым работал все это время. За то, что поверил в меня, взяв к себе в лабораторию, за интересные научные задачи, переданный мне опыт, за помощь и поддержку. Большое спасибо Рахимову Александру Турсуновичу, за возможность работать в наилучших условиях в отделе микроэлектроники и постоянную поддержку. Спасибо Евлашину Станиславу Александровичу, за напыление пленок методом магнетронного распыления и проведение оптических измерений. Спасибо Манкелевичу Юрию Александровичу за проведенное совместное исследование плазмы РПТ при помощи разработанной им численной модели. Спасибо Дагесяну Саркису Арменаковичу, за огромное количество сделанных им микрофотографий. Спасибо Лопаеву Дмитрию Викторовичу, Зырянову Сергею Михайловичу и всем коллегам по корпусу нелинейной оптики, за полезные советы и продуктивные обсуждения. Спасибо Иткису Даниилу Михайловичу, Захарченко Татьяне Константиновне, Козменковой Анне Ярославовне, Беловой Алине Игоревне и всем коллегам с факультета наук о материалах, за помощь в проведении электрохимических исследований.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Chen J., Bo Z., Lu G. Vertically-Oriented Graphene // Springer International Publishing Switzerland, DOI. – 2015. – Т. 10. – С. 978-3.
2. Ando Y., Zhao X., Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge // Carbon. – 1997. – Т. 35, № 1. – С. 153-158.
3. Рахимов А. Т. Автоэмиссионные катоды (холодные эмиттеры) на нанокристаллических углеродных и наноалмазных пленках (физика, технология, применение) // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 9. – С. 996-999.
4. Zhang Y., Du J., Tang S., Liu P., Deng S., Chen J., Xu N. Optimize the field emission character of a vertical few-layer graphene sheet by manipulating the morphology // Nanotechnology. – 2011. – Т. 23, № 1. – С. 015202.
5. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nature Materials. – 2007. – Т. 6, № 3. – С. 183-191.
6. Partoens B., Peeters F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point // Physical Review B. – 2006. – Т. 74, № 7. – С. 075404.
7. Fang T., Konar A., Xing H., Jena D. Carrier statistics and quantum capacitance of graphene sheets and ribbons // Applied Physics Letters. – 2007. – Т. 91, № 9. – С. 092109.
8. Wu Y., Yang B., Zong B., Sun H., Shen Z., Feng Y. Carbon nanowalls and related materials // Journal of Materials Chemistry. – 2004. – Т. 14, № 4. – С. 469-477.
9. Takeuchi W., Ura M., Hiramatsu M., Tokuda Y., Kano H., Hori M. Electrical conduction control of carbon nanowalls // Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 92, № 21. – С. 213103.
10. Shimada S., Teii K., Nakashima M. Low threshold field emission from nitrogen-incorporated carbon nanowalls // Diamond and Related Materials. – 2010. – Т. 19, № 7. – С. 956-959.
11. Achour A., Belkerk B., Ait Aissa K., Vizireanu S., Gautron E., Carette M., Jouan P.-Y., Dinescu G., Brizoual L. L., Scudeller Y. Thermal properties of carbon nanowall layers measured by a pulsed photothermal technique // Applied Physics Letters. – 2013. – Т. 102, № 6. – С. 061903.
12. Krivchenko V. A., Itkis D. M., Evlashin S. A., Semenenko D. A., Goodilin E. A., Rakhimov A. T., Stepanov A. S., Suetin N. V., Pilevsky A. A., Voronin P. V. Carbon nanowalls decorated with silicon for lithium-ion batteries // Carbon. – 2012. – Т. 50, № 3. – С. 1438-1442.

13. Stancu E., Ionita M., Vizireanu S., Stanciuc A., Moldovan L., Dinescu G. Wettability properties of carbon nanowalls layers deposited by a radiofrequency plasma beam discharge // *Materials Science and Engineering: B*. – 2010. – T. 169, № 1. – C. 119-122.
14. Vizireanu S., Ionita M. D., Dinescu G., Enculescu I., Baibarac M., Baltog I. Post synthesis Carbon Nanowalls Transformation under Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Tetrafluoroethane and Sulfur Hexafluoride Plasma Treatments // *Plasma Processes and Polymers*. – 2012. – T. 9, № 4. – C. 363-370.
15. Watanabe H., Kondo H., Sekine M., Hiramatsu M., Hori M. Control of super hydrophobic and super hydrophilic surfaces of carbon nanowalls using atmospheric pressure plasma treatments // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2012. – T. 51, № 1S. – C. 01AJ07.
16. Teo K. Carbon nanotube electron source technology // *Jom*. – 2007. – T. 59, № 3. – C. 29-32.
17. Bonard J.-M., Croci M., Klinke C., Kurt R., Noury O., Weiss N. Carbon nanotube films as electron field emitters // *Carbon*. – 2002. – T. 40, № 10. – C. 1715-1728.
18. Liu Z., Yang G., Lee Y. Z., Bordelon D., Lu J., Zhou O. Carbon nanotube based microfocus field emission x-ray source for microcomputed tomography // *Applied Physics Letters*. – 2006. – T. 89, № 10. – C. 103111.
19. Cao G., Lee Y. Z., Peng R., Liu Z., Rajaram R., Calderon-Colon X., An L., Wang P., Phan T., Sultana S. A dynamic micro-CT scanner based on a carbon nanotube field emission x-ray source // *Physics in medicine and biology*. – 2009. – T. 54, № 8. – C. 2323.
20. Kita S., Watanabe Y., Ogawa A., Ogura K., Sakai Y., Matsumoto Y., Isokane Y., Okuyama F., Nakazato T., Otsuka T. Field-emission-type x-ray source using carbon-nanofibers // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 103, № 6. – C. 064505.
21. Hiraki H., Jiang N., Wang H., Hiraki A. Electron emission from nano-structured carbon composite materials—an important role of the interface for enhancing the emission // *Journal de Physique IV (Proceedings)*. – T. 132 –EDP sciences, 2006. – C. 111-115.
22. Saito Y., Hata K., Takakura A., Yotani J., Uemura S. Field emission of carbon nanotubes and its application as electron sources of ultra-high luminance light-source devices // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – T. 323, № 1. – C. 30-37.
23. Guo P., Chen T., Chen Y., Zhang Z., Feng T., Wang L., Lin L., Sun Z., Zheng Z. Fabrication of field emission display prototype utilizing printed carbon nanotubes/nanofibers emitters // *Solid-state electronics*. – 2008. – T. 52, № 6. – C. 877-881.

24. Jung J., Jin Y., Choi J., Park Y., Ko T., Chung D., Kim J., Jang J., Cha S., Yi W. Fabrication of triode-type field emission displays with high-density carbon-nanotube emitter arrays // *Physica B: Condensed Matter*. – 2002. – T. 323, № 1. – C. 71-77.
25. Teo K. B., Minoux E., Hudanski L., Peauger F., Schnell J.-P., Gangloff L., Legagneux P., Dieumegard D., Amaratunga G. A., Milne W. I. Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes // *Nature*. – 2005. – T. 437, № 7061. – C. 968-968.
26. Rosen R., Simendinger W., Debbault C., Shimoda H., Fleming L., Stoner B., Zhou O. Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes // *Applied Physics Letters*. – 2000. – T. 76, № 13. – C. 1668-1670.
27. Modi A., Koratkar N., Lass E., Wei B., Ajayan P. M. Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes // *Nature*. – 2003. – T. 424, № 6945. – C. 171-174.
28. Wei L., Xiaobing Z., Chaogang L., Zhiwei Z., Baoping W. Very high field-emission current from a carbon-nanotube cathode with a pulse driving mode // *IEEE Electron Device Letters*. – 2009. – T. 30, № 5. – C. 571-573.
29. Busta H., Espinosa R., Rakhimov A., Suetin N., Timofeyev M., Bressler P., Schramme M., Fields J., Kordesch M., Silzars A. Performance of nanocrystalline graphite field emitters // *Solid-State Electronics*. – 2001. – T. 45, № 6. – C. 1039-1047.
30. Araidai M., Nakamura Y., Watanabe K. Field emission mechanisms of graphitic nanostructures // *Physical Review B*. – 2004. – T. 70, № 24. – C. 245410.
31. Malesevic A., Kemps R., Vanhulsel A., Chowdhury M. P., Volodin A., Van Haesendonck C. Field emission from vertically aligned few-layer graphene // *Journal of applied physics*. – 2008. – T. 104, № 8. – C. 084301.
32. Hojati-Talemi P., Simon G. P. Field emission study of graphene nanowalls prepared by microwave-plasma method // *Carbon*. – 2011. – T. 49, № 8. – C. 2875-2877.
33. Wang S., Wang J., Miraldo P., Zhu M., Outlaw R., Hou K., Zhao X., Holloway B. C., Manos D., Tyler T. High field emission reproducibility and stability of carbon nanosheets and nanosheet-based backgated triode emission devices // *Applied Physics Letters*. – 2006. – T. 89, № 18. – C. 183103.
34. Shang N., Au F., Meng X., Lee C., Bello I., Lee S. Uniform carbon nanoflake films and their field emissions // *Chemical physics letters*. – 2002. – T. 358, № 3. – C. 187-191.
35. Zhu M., Outlaw R., Bagge-Hansen M., Chen H., Manos D. Enhanced field emission of vertically oriented carbon nanosheets synthesized by C₂H₂/H₂ plasma enhanced CVD // *Carbon*. – 2011. – T. 49, № 7. – C. 2526-2531.

36. Takeuchi W., Kondo H., Obayashi T., Hiramatsu M., Hori M. Electron field emission enhancement of carbon nanowalls by plasma surface nitridation // *Applied Physics Letters*. – 2011. – T. 98, № 12. – C. 123107.
37. Machino T., Takeuchi W., Kano H., Hiramatsu M., Hori M. Synthesis of platinum nanoparticles on two-dimensional carbon nanostructures with an ultrahigh aspect ratio employing supercritical fluid chemical vapor deposition process // *Applied physics express*. – 2009. – T. 2, № 2. – C. 025001.
38. Hou K., Outlaw R. A., Wang S., Zhu M., Quinlan R. A., Manos D. M., Kordesch M. E., Arp U., Holloway B. C. Uniform and enhanced field emission from chromium oxide coated carbon nanosheets // *Applied Physics Letters*. – 2008. – T. 92, № 13. – C. 133112.
39. Krivchenko V., Pilevsky A., Rakhimov A., Seleznev B., Suetin N., Timofeyev M., Bepalov A., Golikova O. Nanocrystalline graphite: Promising material for high current field emission cathodes // *journal of applied physics*. – 2010. – T. 107, № 1. – C. 014315.
40. Krivchenko V., Shevnin P., Pilevsky A., Egorov A., Suetin N., Sen V., Evlashin S., Rakhimov A. Influence of the growth temperature on structural and electron field emission properties of carbon nanowall/nanotube films synthesized by catalyst-free PECVD // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – T. 22, № 32. – C. 16458-16464.
41. Krivchenko V., Dvorkin V., Dzbanovsky N., Timofeyev M., Stepanov A., Rakhimov A., Suetin N., Vilkov O. Y., Yashina L. Evolution of carbon film structure during its catalyst-free growth in the plasma of direct current glow discharge // *Carbon*. – 2012. – T. 50, № 4. – C. 1477-1487.
42. Yu K., Bo Z., Lu G., Mao S., Cui S., Zhu Y., Chen X., Ruoff R. S., Chen J. Growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure for one-step gas sensor fabrication // *Nanoscale research letters*. – 2011. – T. 6, № 1. – C. 202.
43. Yu K., Wang P., Lu G., Chen K.-H., Bo Z., Chen J. Patterning vertically oriented graphene sheets for nanodevice applications // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2011. – T. 2, № 6. – C. 537-542.
44. Seo D., Rider A., Kumar S., Randeniya L., Ostrikov K. Vertical graphene gas-and bio-sensors via catalyst-free, reactive plasma reforming of natural honey // *Carbon*. – 2013. – T. 60. – C. 221-228.
45. Zhang Y.-H., Chen Y.-B., Zhou K.-G., Liu C.-H., Zeng J., Zhang H.-L., Peng Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study // *Nanotechnology*. – 2009. – T. 20, № 18. – C. 185504.

46. Mao S., Yu K., Chang J., Steeber D. A., Ocola L. E., Chen J. Direct growth of vertically-oriented graphene for field-effect transistor biosensor // *Scientific reports*. – 2013. – T. 3. – C. 1696.
47. Shang N. G., Papakonstantinou P., McMullan M., Chu M., Stamboulis A., Potenza A., Dhesi S. S., Marchetto H. Catalyst-free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes // *Advanced functional materials*. – 2008. – T. 18, № 21. – C. 3506-3514.
48. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode // *Chemical Physics Letters*. – 1974. – T. 26, № 2. – C. 163-166.
49. Rout C. S., Kumar A., Fisher T. S. Carbon nanowalls amplify the surface-enhanced Raman scattering from Ag nanoparticles // *Nanotechnology*. – 2011. – T. 22, № 39. – C. 395704.
50. Rout C. S., Kumar A., Xiong G., Irudayaraj J., Fisher T. S. Au nanoparticles on graphitic petal arrays for surface-enhanced Raman spectroscopy // *Applied Physics Letters*. – 2010. – T. 97, № 13. – C. 133108.
51. Cai M., Outlaw R. A., Quinlan R. A., Premathilake D., Butler S. M., Miller J. R. Fast response, vertically oriented graphene nanosheet electric double layer capacitors synthesized from C₂H₂ // *ACS nano*. – 2014. – T. 8, № 6. – C. 5873-5882.
52. Miller J. R., Outlaw R., Holloway B. Graphene double-layer capacitor with ac line-filtering performance // *Science*. – 2010. – T. 329, № 5999. – C. 1637-1639.
53. Miller J. R., Outlaw R., Holloway B. Graphene electric double layer capacitor with ultra-high-power performance // *Electrochimica Acta*. – 2011. – T. 56, № 28. – C. 10443-10449.
54. Cai M., Outlaw R. A., Butler S. M., Miller J. R. A high density of vertically-oriented graphenes for use in electric double layer capacitors // *Carbon*. – 2012. – T. 50, № 15. – C. 5481-5488.
55. Quinlan R. A., Cai M., Outlaw R. A., Butler S. M., Miller J. R., Mansour A. N. Investigation of defects generated in vertically oriented graphene // *Carbon*. – 2013. – T. 64. – C. 92-100.
56. Ren G., Pan X., Bayne S., Fan Z. Kilohertz ultrafast electrochemical supercapacitors based on perpendicularly-oriented graphene grown inside of nickel foam // *Carbon*. – 2014. – T. 71. – C. 94-101.
57. Bo Z., Wen Z., Kim H., Lu G., Yu K., Chen J. One-step fabrication and capacitive behavior of electrochemical double layer capacitor electrodes using vertically-oriented graphene directly grown on metal // *Carbon*. – 2012. – T. 50, № 12. – C. 4379-4387.

58. Seo D. H., Han Z. J., Kumar S., Ostrikov K. Structure-Controlled, Vertical Graphene-Based, Binder-Free Electrodes from Plasma-Reformed Butter Enhance Supercapacitor Performance // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – T. 3, № 10. – C. 1316-1323.
59. Seo D. H., Yick S., Han Z. J., Fang J. H., Ostrikov K. K. Synergistic Fusion of Vertical Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Electrodes // *ChemSusChem*. – 2014. – T. 7, № 8. – C. 2317-2324.
60. Hsu H.-C., Wang C.-H., Nataraj S., Huang H.-C., Du H.-Y., Chang S.-T., Chen L.-C., Chen K.-H. Stand-up structure of graphene-like carbon nanowalls on CNT directly grown on polyacrylonitrile-based carbon fiber paper as supercapacitor // *Diamond and Related Materials*. – 2012. – T. 25. – C. 176-179.
61. Xiong G., Hembram K., Reifenberger R., Fisher T. S. MnO₂-coated graphitic petals for supercapacitor electrodes // *Journal of Power Sources*. – 2013. – T. 227. – C. 254-259.
62. Xiong G., Meng C., Reifenberger R. G., Irazoqui P. P., Fisher T. S. Graphitic Petal Electrodes for All Solid State Flexible Supercapacitors // *Advanced Energy Materials*. – 2014. – T. 4, № 3. – C. 1300515.
63. Toupin M., Brousse T., Bélanger D. Charge storage mechanism of MnO₂ electrode used in aqueous electrochemical capacitor // *Chemistry of Materials*. – 2004. – T. 16, № 16. – C. 3184-3190.
64. Zhang C., Hu J., Wang X., Zhang X., Toyoda H., Nagatsu M., Meng Y. High performance of carbon nanowall supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation // *Carbon*. – 2012. – T. 50, № 10. – C. 3731-3738.
65. Bo Z., Hu D., Kong J., Yan J., Cen K. Performance of vertically oriented graphene supported platinum–ruthenium bimetallic catalyst for methanol oxidation // *Journal of Power Sources*. – 2015. – T. 273. – C. 530-537.
66. Podlovchenko B., Krivchenko V., Maksimov Y. M., Gladysheva T., Yashina L., Evlashin S., Pilevsky A. Specific features of the formation of Pt (Cu) catalysts by galvanic displacement with carbon nanowalls used as support // *Electrochimica Acta*. – 2012. – T. 76. – C. 137-144.
67. Liu X. H., Wang J. W., Huang S., Fan F. F., Huang X., Liu Y., Krylyuk S., Yoo J., Dayeh S. A., Davydov A. V., Mao S. X., Picraux S. T., Zhang S. L., Li J., Zhu T., Huang J. Y. In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – T. 7, № 11. – C. 749-756.

68. Tanaike O., Kitada N., Yoshimura H., Hatori H., Kojima K., Tachibana M. Lithium insertion behavior of carbon nanowalls by dc plasma CVD and its heat-treatment effect // *Solid State Ionics*. – 2009. – T. 180, № 4. – C. 381-385.
69. Kataev E. Y., Itkis D. M., Fedorov A. V., Senkovsky B. V., Usachov D. Y., Verbitskiy N. I., Grüneis A., Barinov A., Tsukanova D. Y., Volykhov A. A., Mironovich K. V., Krivchenko V. A., Rybin M. G., Obraztsova E. D., Laubschat C., Vyalikh D. V., Yashina L. V. Oxygen reduction by lithiated graphene and graphene-based materials // *ACS nano*. – 2015. – T. 9, № 1. – C. 320-326.
70. Mankelevich Y. A., Ashfold M. N., Ma J. Plasma-chemical processes in microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition reactors operating with C/H/Ar gas mixtures // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – T. 104, № 11. – C. 113304.
71. Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. / Hiramatsu M., Hori M.: Springer Science & Business Media, 2010.
72. Shimabukuro S., Hatakeyama Y., Takeuchi M., Itoh T., Nonomura S. Effect of hydrogen dilution in preparation of carbon nanowall by hot-wire CVD // *Thin Solid Films*. – 2008. – T. 516, № 5. – C. 710-713.
73. Lisi N., Giorgi R., Re M., Dikonimos T., Giorgi L., Salernitano E., Gagliardi S., Tatti F. Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure // *Carbon*. – 2011. – T. 49, № 6. – C. 2134-2140.
74. Obraztsov A., Volkov A., Nagovitsyn K., Nishimura K., Morisawa K., Nakano Y., Hiraki A. CVD growth and field emission properties of nanostructured carbon films // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2002. – T. 35, № 4. – C. 357.
75. Mironovich K. V., Itkis D. M., Semenenko D. A., Dagesian S. A., Yashina L. V., Kataev E. Y., Mankelevich Y. A., Suetin N. V., Krivchenko V. A. Tailoring of the carbon nanowall microstructure by sharp variation of plasma radical composition // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – T. 16, № 46. – C. 25621-25627.
76. Tu C.-h., Chen W., Fang H.-C., Tzeng Y., Liu C.-P. Heteroepitaxial nucleation and growth of graphene nanowalls on silicon // *Carbon*. – 2013. – T. 54. – C. 234-240.
77. Jiang N., Wang H., Zhang H., Sasaoka H., Nishimura K. Characterization and surface modification of carbon nanowalls // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – T. 20, № 24. – C. 5070-5073.

78. Banerjee D., Mukherjee S., Chattopadhyay K. Synthesis of amorphous carbon nanowalls by DC-PECVD on different substrates and study of its field emission properties // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257, № 8. – C. 3717-3722.
79. Tzeng Y., Chen W. L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y. The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2013. – T. 53. – C. 120-129.
80. Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A. Growth of a three-dimensional complex carbon nanoneedle electron emitter for fabrication of field emission device // *Carbon*. – 2010. – T. 48, № 15. – C. 4483-4488.
81. Bo Z., Yu K., Lu G., Wang P., Mao S., Chen J. Understanding growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure using normal glow discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2011. – T. 49, № 6. – C. 1849-1858.
82. Kurita S., Yoshimura A., Kawamoto H., Uchida T., Kojima K., Tachibana M., Molina-Morales P., Nakai H. Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – T. 97, № 10. – C. 104320.
83. Kondo S., Kondo H., Hiramatsu M., Sekine M., Hori M. Critical Factors for Nucleation and Vertical Growth of Two Dimensional Nano-Graphene Sheets Employing a Novel Ar⁺ Beam with Hydrogen and Fluorocarbon Radical Injection // *Applied Physics Express*. – 2010. – T. 3, № 4. – C. 045102.
84. Polushkin V., Polyakov S., Rakhimov A., Suetin N., Timofeyev M., Tugarev V. Diamond film deposition by downstream dc glow discharge plasma chemical vapour deposition // *Diamond and related materials*. – 1994. – T. 3, № 4-6. – C. 531-533.
85. Lee W.-S., Baik Y.-J., Chae K.-W. Diamond thick film deposition in wafer scale using single-cathode direct current plasma assisted chemical vapour deposition // *Thin Solid Films*. – 2003. – T. 435, № 1. – C. 89-94.
86. Lee W.-S., Chae K.-W., Eun K., Baik Y.-J. Generation of pulsed direct-current plasma above 100 torr for large area diamond deposition // *Diamond and related materials*. – 2001. – T. 10, № 12. – C. 2220-2224.
87. Lee H.-J., Jeon H., Lee W.-S. Ultrananocrystalline diamond film deposition by direct-current plasma assisted chemical vapor deposition using hydrogen-rich precursor gas in the absence of the positive column // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – T. 109, № 2. – C. 023303.
88. Bogdanov S., Vikharev A., Gorbachev A., Muchnikov A., Radishev D., Ovechkin N., Parshin V. Growth-rate Enhancement of High-quality, Low-loss CVD-produced Diamond Disks

- Grown for Microwave Windows Application // *Chemical Vapor Deposition*. – 2014. – Т. 20, № 1-2-3. – С. 32-38.
89. Lee J.-K., Eun K. Y., Baik Y.-J., Cheon H. J., Rhyu J. W., Shin T. J., Park J.-W. The large area deposition of diamond by the multi-cathode direct current plasma assisted chemical vapor deposition (DC PACVD) method // *Diamond and related materials*. – 2002. – Т. 11, № 3. – С. 463-466.
90. Nesladek M. Investigation of rotating dc discharge for diamond deposition // *Diamond and Related Materials*. – 1993. – Т. 2, № 2-4. – С. 357-360.
91. Физика газового разряда. / Райзер Ю. П.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987.
92. Vizireanu S., Stoica S., Luculescu C., Nistor L., Mitu B., Dinescu G. Plasma techniques for nanostructured carbon materials synthesis. A case study: carbon nanowall growth by low pressure expanding RF plasma // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2010. – Т. 19, № 3. – С. 034016.
93. Tachibana K. Detection of H atoms in RF-discharge SiH₄, CH₄ and H₂ plasmas by two-photon absorption laser-induced fluorescence spectroscopy // *Japanese journal of applied physics*. – 1994. – Т. 33, № 7S. – С. 4329.
94. Malesevic A., Vizireanu S., Kemps R., Vanhulsel A., Van Haesendonck C., Dinescu G. Combined growth of carbon nanotubes and carbon nanowalls by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2007. – Т. 45, № 15. – С. 2932-2937.
95. Naito S., Ikeda M., Ito N., Hattori T., Goto T. Effect of rare gas dilution on CH₃ radical density in RF-discharge CH₄ plasma // *Japanese journal of applied physics*. – 1993. – Т. 32, № 12R. – С. 5721.
96. Hiramatsu M., Hori M. Fabrication of carbon nanowalls using novel plasma processing // *Japanese journal of applied physics*. – 2006. – Т. 45, № 6S. – С. 5522.
97. Hiramatsu M., Shiji K., Amano H., Hori M. Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Т. 84, № 23. – С. 4708-4710.
98. Shiji K., Hiramatsu M., Enomoto A., Nakamura M., Amano H., Hori M. Vertical growth of carbon nanowalls using rf plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Diamond and related materials*. – 2005. – Т. 14, № 3. – С. 831-834.
99. Kondo S., Hori M., Yamakawa K., Den S., Kano H., Hiramatsu M. Highly reliable growth process of carbon nanowalls using radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition

- // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2008. – T. 26, № 4. – C. 1294-1300.
100. Hiramatsu M., Nihashi Y., Kondo H., Hori M. Nucleation control of carbon nanowalls using inductively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition // Japanese Journal of Applied Physics. – 2013. – T. 52, № 1S. – C. 01AK05.
101. Wang J., Zhu M., Outlaw R. A., Zhao X., Manos D. M., Holloway B. C. Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // Carbon. – 2004. – T. 42, № 14. – C. 2867-2872.
102. Principles of plasma discharges and materials processing. / Lieberman M. A., Lichtenberg A. J.: John Wiley & Sons, 2005.
103. Nagatsu M., Xu G., Ghanashev I., Kanoh M., Sugai H. Mode identification of surface waves excited in a planar microwave discharge // Plasma Sources Science and Technology. – 1997. – T. 6, № 3. – C. 427.
104. Soin N., Roy S. S., Lim T. H., McLaughlin J. A. Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – T. 129, № 3. – C. 1051-1057.
105. Teii K., Shimada S., Nakashima M., Chuang A. T. Synthesis and electrical characterization of n-type carbon nanowalls // Journal of Applied Physics. – 2009. – T. 106, № 8. – C. 084303.
106. Wu Y., Qiao P., Chong T., Shen Z. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition // Advanced Materials. – 2002. – T. 14, № 1. – C. 64-67.
107. Kim S., Chang H., Chang C., Yoon N. Antenna configuration for uniform large-area inductively coupled plasma production // Applied Physics Letters. – 2000. – T. 77, № 4. – C. 492-494.
108. Wu Y., Yu T., Shen Z. Two-dimensional carbon nanostructures: fundamental properties, synthesis, characterization, and potential applications // Journal of Applied Physics. – 2010. – T. 108, № 7. – C. 10.
109. Chuang A. T., Boskovic B. O., Robertson J. Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition // Diamond and Related Materials. – 2006. – T. 15, № 4. – C. 1103-1106.
110. Zhao J., Shaygan M., Eckert J., Meyyappan M., Rummeli M. H. A Growth Mechanism for Free-Standing Vertical Graphene // Nano Letters. – 2014. – T. 14, № 6. – C. 3064-3071.

111. Zhu M. Y., Wang J. J., Holloway B. C., Outlaw R. A., Zhao X., Hou K., Shutthanandan V., Manos D. M. A mechanism for carbon nanosheet formation // *Carbon*. – 2007. – T. 45, № 11. – C. 2229-2234.
112. Malesevic A., Vitchev R., Schouteden K., Volodin A., Zhang L., Van Tendeloo G., Vanhulsel A., Van Haesendonck C. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition // *Nanotechnology*. – 2008. – T. 19, № 30.
113. Yoshimura A., Yoshimura H., Shin S. C., Kobayashi K., Tanimura M., Tachibana M. Atomic force microscopy and Raman spectroscopy study of the early stages of carbon nanowall growth by dc plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2012. – T. 50, № 8. – C. 2698-2702.
114. Soin N., Roy S. S., O'Kane C., McLaughlin J. A. D., Lim T. H., Hetherington C. J. D. Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction // *Crystengcomm*. – 2011. – T. 13, № 1. – C. 312-318.
115. Davami K., Shaygan M., Kheirabi N., Zhao J., Kovalenko D. A., Rummeli M. H., Opitz J., Cuniberti G., Lee J. S., Meyyappan M. Synthesis and characterization of carbon nanowalls on different substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // *Carbon*. – 2014. – T. 72. – C. 372-380.
116. Maeda F., Hibino H. Formation of Graphene Nanofin Networks on Graphene/SiC(0001) by Molecular Beam Epitaxy // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2012. – T. 51, № 6. – C. 06FD16.
117. Li X. S., Cai W. W., Colombo L., Ruoff R. S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling // *Nano Letters*. – 2009. – T. 9, № 12. – C. 4268-4272.
118. Mandeltort L., Choudhury P., Johnson J. K., Yates J. T. Reaction of the Basal Plane of Graphite with the Methyl Radical // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – T. 3, № 12. – C. 1680-1683.
119. Wehling T. O., Katsnelson M. I., Lichtenstein A. I. Impurities on graphene: Midgap states and migration barriers // *Physical Review B*. – 2009. – T. 80, № 8. – C. 085428.
120. Erni R., Rossell M. D., Nguyen M. T., Blankenburg S., Passerone D. Stability and dynamics of small molecules trapped on graphene // *Physical Review B*. – 2010. – T. 82, № 16. – C. 165443.
121. Carissan Y., Klopper W. Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals: a quantum chemical study // *ChemPhysChem*. – 2006. – T. 7, № 8. – C. 1770-1778.

122. Zhang Y., Tang S., Deng D. L., Deng S. Z., Chen J., Xu N. S. Growth direction manipulation of few-layer graphene in the vertical plane with parallel arrangement // *Carbon*. – 2013. – T. 56. – C. 103-108.
123. Wu Y. H. Effects of localized electric field on the growth of carbon nanowalls // *Nano Letters*. – 2002. – T. 2, № 4. – C. 355-359.
124. Studniarz S. A., Franklin J. Ion–Molecule Reactions in a 50 MHz Discharge // *The Journal of Chemical Physics*. – 1968. – T. 49, № 6. – C. 2652-2659.
125. Zarrabian M., Letteinturier C., Turban G. Mass spectrometric investigations on CH₄ plasmas obtained from a dual electron cyclotron resonance-radio frequency discharge // *Plasma Sources Science and Technology*. – 1998. – T. 7, № 4. – C. 607.
126. Toyoda H., Kojima H., Sugai H. Mass spectroscopic investigation of the CH₃ radicals in a methane rf discharge // *Applied Physics Letters*. – 1989. – T. 54, № 16. – C. 1507-1509.
127. Kojima H., Toyoda H., Sugai H. Observation of CH₂ radical and comparison with CH₃ radical in a rf methane discharge // *Applied Physics Letters*. – 1989. – T. 55, № 13. – C. 1292-1294.
128. Sugai H., Kojima H., Ishida A., Toyoda H. Spatial distribution of CH₃ and CH₂ radicals in a methane rf discharge // *Applied Physics Letters*. – 1990. – T. 56, № 26. – C. 2616-2618.
129. Sugai H., Toyoda H. Appearance mass spectrometry of neutral radicals in radio frequency plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1992. – T. 10, № 4. – C. 1193-1200.
130. Ando S., Shinohara M., Takayama K. Detection of CH₃ radicals in an RF CH₄H₂ plasma by photoionization mass spectrometry // *Vacuum*. – 1998. – T. 49, № 2. – C. 113-120.
131. Rego C., Tsang R., May P., Ashfold M., Rosser K. Gas-phase composition measurements during chlorine assisted chemical vapor deposition of diamond: A molecular beam mass spectrometric study // *Journal of applied physics*. – 1996. – T. 79, № 9. – C. 7264-7273.
132. Mallik A. K., Bysakh S., Dutta S., Basu D. Correlation between optical emission spectra and the process parameters of a 915 MHz microwave plasma CVD reactor used for depositing polycrystalline diamond coatings // *Sadhana*. – 2014. – T. 39, № 4. – C. 957-970.
133. Ma J., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH₄/Ar/H₂ plasmas used for diamond chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – T. 105, № 4. – C. 043302.
134. Gicquel A., Chenevier M., Hassouni K., Tserepi A., Dubus M. Validation of actinometry for estimating relative hydrogen atom densities and electron energy evolution in plasma assisted

- diamond deposition reactors // *Journal of applied physics*. – 1998. – T. 83, № 12. – C. 7504-7521.
135. Richley J. C., Kelly M. W., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Optical emission from microwave activated C/H/O gas mixtures for diamond chemical vapor deposition // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – T. 116, № 38. – C. 9447-9458.
136. Sushanin I., Kishko S. Effective cross sections for excitation of some C₂H₂ decay products by electron collision // *Soviet Astronomy*. – 1974. – T. 18. – C. 265.
137. Skokov S., Weiner B., Frenklach M. Elementary Reaction Mechanism for Growth of Diamond (100) Surfaces from Methyl Radicals // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – T. 98, № 28. – C. 7073-7082.
138. Handbook of industrial diamonds and diamond films. / Prelas M. A., Popovici G., Bigelow L. K.: CRC Press, 1997.
139. Harris S. J., Weiner A. M. Methyl radical and H-atom concentrations during diamond growth // *Journal of applied physics*. – 1990. – T. 67, № 10. – C. 6520-6526.
140. Yu H., Sevin A., Kassab E., Evleth E. A comparative theoretical analysis of the photochemistry of the methyl radical and related systems // *The Journal of chemical physics*. – 1984. – T. 80, № 5. – C. 2049-2059.
141. Childs M., Menningen K., Chevako P., Spellmeyer N., Anderson L., Lawler J. Detection of CH₃ during CVD growth of diamond by optical absorption // *Physics Letters A*. – 1992. – T. 171, № 1-2. – C. 87-89.
142. Goyette A., Lawler J., Anderson L., Gruen D., McCauley T., Zhou D., Krauss A. Swan band emission intensity as a function of density // *Plasma Sources Science and Technology*. – 1998. – T. 7, № 2. – C. 149.
143. Goyette A., Matsuda Y., Anderson L., Lawler J. C₂ column densities in H₂/Ar/CH₄ microwave plasmas // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1998. – T. 16, № 1. – C. 337-340.
144. Hiramatsu M., Kato K., Lau C., Foord J., Hori M. Measurement of C₂ radical density in microwave methane/hydrogen plasma used for nanocrystalline diamond film formation // *Diamond and related materials*. – 2003. – T. 12, № 3. – C. 365-368.
145. Menningen K., Childs M., Toyoda H., Ueda Y., Anderson L., Lawler J. Absolute radical density measurements in a CH₄/H₂ dc discharge // *Diamond and Related Materials*. – 1994. – T. 3, № 4-6. – C. 422-425.

146. Etzkorn T., Fitzer J., Muris S., Wolfrum J. Determination of absolute methyl-and hydroxyl-radical concentrations in a low pressure methane-oxygen flame // *Chemical physics letters*. – 1993. – T. 208, № 3-4. – C. 307-310.
147. Röpcke J., Gans T., Kning M., Lukas C., Dbele H. Diagnostic studies of species concentrations in a capacitively coupled RF plasma containing CH₄-H₂-Ar // *Plasma Sources Science and Technology*. – 2001. – T. 10, № 3. – C. 530-539.
148. Naito S., Nomura H. Measurement of CH₃ Radical in RF Methane/Rare Gas Plasma Using Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy // *The Review of Laser Engineering*. – 1992. – T. 20, № 9. – C. 746-751.
149. Lommatzsch U., Wahl E., Owano T., Kruger C., Zare R. Spatial concentration and temperature distribution of CH radicals formed in a diamond thin-film hot-filament reactor // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – T. 320, № 3. – C. 339-344.
150. Menningen K., Childs M., Chevako P., Toyoda H., Anderson L., Lawler J. Methyl radical production in a hot filament CVD system // *Chemical physics letters*. – 1993. – T. 204, № 5-6. – C. 573-577.
151. Herzberg G. The Bakerian lecture. The spectra and structures of free methyl and Free methylene // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1961. – T. 262, № 1310. – C. 291-317.
152. Wahl E., Owano T., Kruger C., Ma Y., Zalicki P., Zare R. Spatially resolved measurements of absolute CH₃ concentration in a hot-filament reactor // *Diamond and Related Materials*. – 1997. – T. 6, № 2-4. – C. 476-480.
153. Zalicki P., Ma Y., Zare R., Wahl E., Dadamio J., Owano T., Kruger C. Methyl radical measurement by cavity ring-down spectroscopy // *Chemical physics letters*. – 1995. – T. 234, № 4. – C. 269-274.
154. Takashima S., Hori M., Goto T., Kono A., Yoneda K. Absolute concentration and loss kinetics of hydrogen atom in methane and hydrogen plasmas // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – T. 90, № 11. – C. 5497-5503.
155. Takashima S., Hori M., Goto T., Kono A., Ito M., Yoneda K. Vacuum ultraviolet absorption spectroscopy employing a microdischarge hollow-cathode lamp for absolute density measurements of hydrogen atoms in reactive plasmas // *Applied Physics Letters*. – 1999. – T. 75, № 25. – C. 3929-3931.

156. Tachibana K., Kamisugi H. Vacuum-ultraviolet laser absorption spectroscopy for absolute measurement of fluorine atom density in fluorocarbon plasmas // *Applied physics letters*. – 1999. – T. 74, № 16. – C. 2390-2392.
157. Childs M., Menningen K., Anderson L., Lawler J. Atomic and radical densities in a hot filament diamond deposition system // *The Journal of chemical physics*. – 1996. – T. 104, № 22. – C. 9111-9119.
158. Ma J., Cheesman A., Ashfold M. N., Hay K. G., Wright S., Langford N., Duxbury G., Mankelevich Y. A. Quantum cascade laser investigations of CH₄ and C₂H₂ interconversion in hydrocarbon/H₂ gas mixtures during microwave plasma enhanced chemical vapor deposition of diamond // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – T. 106, № 3. – C. 033305.
159. Haverlag M., Stoffels E., Stoffels W., Kroesen G., De Hoog F. Measurement of the gas temperature in fluorocarbon radio frequency discharges using infrared absorption spectroscopy // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 1996. – T. 14, № 2. – C. 380-383.
160. Amano T., Bernath P., Yamada C., Endo Y., Hirota E. Difference frequency laser spectroscopy of the ν_3 band of the CH₃ radical // *The Journal of Chemical Physics*. – 1982. – T. 77, № 11. – C. 5284-5287.
161. Goldsmith J. Resonant multiphoton optogalvanic detection of atomic hydrogen in flames // *Optics letters*. – 1982. – T. 7, № 9. – C. 437-439.
162. Smith J. A., Wills J. B., Moores H. S., Orr-Ewing A. J., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A., Suetin N. V. Effects of NH₃ and N₂ additions to hot filament activated CH₄/H₂ gas mixtures // *Journal of applied physics*. – 2002. – T. 92, № 2. – C. 672-681.
163. Tjossem P. J., Cool T. A. Detection of atomic hydrogen in flames by resonance four-photon ionization at 365 nm // *Chemical physics letters*. – 1983. – T. 100, № 6. – C. 479-483.
164. Celii F., Butler J. Hydrogen atom detection in the filament assisted diamond deposition environment // *Applied Physics Letters*. – 1989. – T. 54, № 11. – C. 1031-1033.
165. Celii F., Butler J. Direct monitoring of CH₃ in a filament-assisted diamond chemical vapor deposition reactor // *Journal of applied physics*. – 1992. – T. 71, № 6. – C. 2877-2883.
166. Schäfer L., Klages C. P., Meier U., Kohse-Höinghaus K. Atomic hydrogen concentration profiles at filaments used for chemical vapor deposition of diamond // *Applied physics letters*. – 1991. – T. 58, № 6. – C. 571-573.
167. Luque J., Juchmann W., Jeffries J. Absolute concentration measurements of CH radicals in a diamond-depositing dc-arcjet reactor // *Applied optics*. – 1997. – T. 36, № 15. – C. 3261-3270.

168. Luque J., Juchmann W., Jeffries J. Spatial density distributions of C 2, C 3, and CH radicals by laser-induced fluorescence in a diamond depositing dc-arcjet // *Journal of applied physics*. – 1997. – Т. 82, № 5. – С. 2072-2081.
169. Meier U., Kohse-Hoinghaus K., Schafer L., Klages C.-P. Two-photon excited LIF determination of H-atom concentrations near a heated filament in a low pressure H₂ environment // *Applied optics*. – 1990. – Т. 29, № 33. – С. 4993-4999.
170. Mankelevich Y. A., Rakhimov A. T., Suetin N. V. Three-dimensional simulation of a HFCVD reactor // *Diamond and related materials*. – 1998. – Т. 7, № 8. – С. 1133-1137.
171. Mankelevich Y. A., Rakhimov A., Suetin N. Two-dimensional simulation of a hot-filament chemical vapor deposition reactor // *Diamond and related materials*. – 1996. – Т. 5, № 9. – С. 888-894.
172. McMaster M. C., Hsu W. L., Coltrin M. E., Dandy D. S. Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot-filament-assisted diamond chemical-vapor-deposition reactor // *Journal of applied physics*. – 1994. – Т. 76, № 11. – С. 7567-7577.
173. Goodwin D., Gavillet G. Numerical modeling of the filament-assisted diamond growth environment // *Journal of Applied Physics*. – 1990. – Т. 68, № 12. – С. 6393-6400.
174. Ruf B., Behrendt F., Deutschmann O., Warnatz J. Simulation of reactive flow in filament-assisted diamond growth including hydrogen surface chemistry // *Journal of applied physics*. – 1996. – Т. 79, № 9. – С. 7256-7263.
175. Mankelevich Y., Rakhimov A., Suetin N. Two-dimensional model of reactive gas flow in a diamond film CVD reactor // *Diamond and related materials*. – 1995. – Т. 4, № 8. – С. 1065-1068.
176. Манкелевич Ю., Рахимов А., Суетин Н. Моделирование процессов осаждения алмазных пленок в реакторе с активацией смеси разрядом постоянного тока // *Физика плазмы*. – 1995. – Т. 21, № 10. – С. 921-927.
177. Манкелевич Ю. Плазменно и термически стимулированное осаждение алмазных пленок: многомерные модели химических реакторов: дис. на соиск. уч. ст. докт. физ.-мат. наук. – Москва, 2013.
178. Richley J. C., Fox O. J., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Combined experimental and modeling studies of microwave activated CH₄/H₂/Ar plasmas for microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Т. 109, № 6. – С. 063307.

179. Kelly M. W., Richley J. C., Western C. M., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Exploring the Plasma Chemistry in Microwave Chemical Vapor Deposition of Diamond from C/H/O Gas Mixtures // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2012. – Т. 116, № 38. – С. 9431-9446.
180. Truscott B. S., Kelly M. W., Potter K. J., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Microwave Plasma-Activated Chemical Vapour Deposition of Nitrogen-Doped Diamond, II: CH₄/N₂/H₂ Plasmas // *J. Phys. Chem. A*. – 2016. – Т. 120, № 43. – С. 8537-8549.
181. May P. W., Mankelevich Y. A. From ultrananocrystalline diamond to single crystal diamond growth in hot filament and microwave plasma-enhanced CVD reactors: a unified model for growth rates and grain sizes // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Т. 112, № 32. – С. 12432-12441.
182. Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner Jr W. C. GRI-Mech 3.0 // URL: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech. – 1999. – Т. 51. – С. 55.
183. Truscott B. S., Kelly M. W., Potter K. J., Johnson M., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Microwave Plasma-Activated Chemical Vapor Deposition of Nitrogen-Doped Diamond. I. N₂/H₂ and NH₃/H₂ Plasmas // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Т. 119, № 52. – С. 12962-12976.
184. Filippov A. V., Mankelevich Y. A., Pal A. F., Rakhimov A. T., Serov A. O., Suetin N. V. Spectroscopy, actinometry, and simulation of a DC discharge in CO/H₂ gas mixtures // *Selected Research Papers on Spectroscopy of Nonequilibrium Plasma at Elevated Pressures – International Society for Optics and Photonics*, 2002. – С. 285-295.
185. Millar T., Farquhar P., Willacy K. The UMIST database for astrochemistry 1995 // *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*. – 1997. – Т. 121, № 1. – С. 139-185.
186. Глушко В. П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // – 1962.
187. Миронович К., Манкелевич Ю., Кривченко В. Травление углеродных наностенок в процессе синтеза в плазме разряда постоянного тока // *Письма в Журнал технической физики*. – 2015. – Т. 41, № 3. – С. 59-66.
188. Смирнов В. Комплексные ионы в газах // *Успехи физических наук*. – 1977. – Т. 121, № 2. – С. 232-258.
189. Janev R., Reiter D. Collision processes of C 2, 3 H γ and C 2, 3 H γ + hydrocarbons with electrons and protons // *Physics of Plasmas*. – 2004. – Т. 11, № 2. – С. 780-829.

190. Stone P. M., Kim Y.-K., Desclaux J. Electron-impact cross sections for dipole- and spin-allowed excitations of hydrogen, helium, and lithium // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. – 2002. – T. 107, № 4. – C. 327.
191. Celiberto R., Janev R., Reiter D. Basic molecular processes for hydrocarbon spectroscopy in fusion edge plasmas: vibrationally state-selective excitation of A 2Δ , B $2\Sigma^-$ and C $2\Sigma^+$ states of CH by electron impact // *Plasma physics and controlled fusion*. – 2009. – T. 51, № 8. – C. 085012.
192. Halmová G., Gorfinkiel J., Tennyson J. Low-energy electron collisions with C₂ using the R-matrix method // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2006. – T. 39, № 12. – C. 2849.
193. Munjal H., Baluja K. Elastic and excitation processes of electron impact on C₃ using the R-matrix method // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2006. – T. 39, № 16. – C. 3185.
194. Tawara H., Itikawa Y., Nishimura H., Yoshino M. Cross sections and related data for electron collisions with hydrogen molecules and molecular ions // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1990. – T. 19, № 3. – C. 617-636.
195. Aarts J., Beenakker C., De Heer F. Radiation from CH₄ and C₂H₄ produced by electron impact // *Physica*. – 1971. – T. 53, № 1. – C. 32-44.
196. Danko M., Orszagh J., Ďurian M., Kočíšek J., Daxner M., Zöttl S., Maljković J., Fedor J., Scheier P., Denifl S. Electron impact excitation of methane: determination of appearance energies for dissociation products // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. – 2013. – T. 46, № 4. – C. 045203.
197. Shirai T., Tabata T., Tawara H., Itikawa Y. Analytic cross sections for electron collisions with hydrocarbons: CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, C₃H₈, and C₃H₆ // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 2002. – T. 80, № 2. – C. 147-204.
198. Janev R., Reiter D. Collision processes of CH^y and CH^{y+} hydrocarbons with plasma electrons and protons // *Physics of Plasmas*. – 2002. – T. 9, № 9. – C. 4071-4081.
199. Nagata T., Kondow T., Kuchitsu K. Polarization CN (B $2\Sigma^+-X 2\Sigma^+$) emission produced in the electron-impact dissociation of HCN and DCN // *Chemical Physics*. – 1982. – T. 72, № 3. – C. 281-285.
200. Washida N., Kley D., Becker K., Groth W. Experimental study of the C (3 P)+ N (4 S)+ M → CN (B $2\Sigma^+$)+ M recombination // *The Journal of Chemical Physics*. – 1975. – T. 63, № 10. – C. 4230-4241.

201. Mahoney E., Truscott B. S., Ashfold M. N., Mankelevich Y. A. Optical Emission from C₂-Anions in Microwave-Activated CH₄/H₂ Plasmas for Chemical Vapour Deposition of Diamond // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – Т. 121, № 14. – С. 2760-2772.
202. Миронович К., Манкелевич Ю., Волошин Д., Дагесян С., Кривченко В. Моделирование и оптическая спектроскопия разряда постоянного тока в CH₄/H₂/N₂ смеси при осаждении наноструктурированных углеродных пленок // *Физика плазмы*. – 2017. – Т. 43, № 8. – С. 689-702.
203. Malard L. M., Pimenta M. A., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy in graphene // *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*. – 2009. – Т. 473, № 5-6. – С. 51-87.
204. Eckmann A., Felten A., Mishchenko A., Britnell L., Krupke R., Novoselov K. S., Casiraghi C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // *Nano Letters*. – 2012. – Т. 12, № 8. – С. 3925-3930.
205. Faugeras C., Nerriere A., Potemski M., Mahmood A., Dujardin E., Berger C., de Heer W. A. Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 92, № 1. – С. 011914.
206. Lenski D. R., Fuhrer M. S. Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphene grown via chemical vapor deposition // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Т. 110, № 1. – С. 013720.
207. Yang R., Zhang L. C., Wang Y., Shi Z. W., Shi D. X., Gao H. J., Wang E. G., Zhang G. Y. An Anisotropic Etching Effect in the Graphene Basal Plane // *Advanced Materials*. – 2010. – Т. 22, № 36. – С. 4014-4019.
208. Wang F. T. T., Chen L., Tian C. J. J., Meng Y., Wang Z. G. G., Zhang R. Q. Q., Jin M. X. X., Zhang P., Ding D. J. J. Interactions Between Free Radicals and a Graphene Fragment: Physical Versus Chemical Bonding, Charge Transfer, and Deformation // *Journal of Computational Chemistry*. – 2011. – Т. 32, № 15. – С. 3264-3268.
209. Wang C., Xiao B., Ding Y. H. Role of Hydrocarbon Radicals CH_x (x=1, 2, 3) in Graphene Growth: A Theoretical Perspective // *Chemphyschem*. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 774-779.
210. Heggie M., Eggen B., Ewels C., Leary P., Ali S., Jungnickel G., Jones R., Briddon P. LDF calculations of point defects in graphites and fullerenes // *Electrochem Soc Proc*. – Т. 98 –, 1998. – С. 60.

211. Lehtinen P., Foster A. S., Ayuela A., Krashennnikov A., Nordlund K., Nieminen R. M. Magnetic properties and diffusion of adatoms on a graphene sheet // *Physical review letters*. – 2003. – Т. 91, № 1. – С. 017202.
212. Lee Y. H., Kim S. G., Tománek D. Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes: an ab initio study // *Physical Review Letters*. – 1997. – Т. 78, № 12. – С. 2393.
213. Mironovich K., Krivchenko V., Voronin P., Evlashin S. Secondary nucleation on nanostructured carbon films in the plasma of direct current glow discharge // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 172-177.
214. Murata Y., Petrova V., Kappes B. B., Ebnonnasir A., Petrov I., Xie Y. H., Ciobanu C. V., Kodambaka S. Moire Superstructures of Graphene on Faceted Nickel Islands // *Acs Nano*. – 2010. – Т. 4, № 11. – С. 6509-6514.
215. Hermann K. Periodic overlayers and moire patterns: theoretical studies of geometric properties // *Journal of Physics-Condensed Matter*. – 2012. – Т. 24, № 31. – С. 314210.
216. Xhie J., Sattler K., Ge M., Venkateswaran N. Giant and Supergiant Lattices on Graphite // *Physical Review B*. – 1993. – Т. 47, № 23. – С. 15835-15841.
217. Miller D. L., Kubista K. D., Rutter G. M., Ruan M., de Heer W. A., First P. N., Stroscio J. A. Structural analysis of multilayer graphene via atomic moireacute interferometry // *Physical Review B*. – 2010. – Т. 81, № 12. – С. 125427.
218. Jiang N., Wang H. X., Sasaoka H., Deno T., Nishimura K. Thermal desorption and its effects on field emission properties of carbon nanowalls // *Materials Letters*. – 2010. – Т. 64, № 18. – С. 2025-2027.
219. Bao W. Z., Miao F., Chen Z., Zhang H., Jang W. Y., Dames C., Lau C. N. Controlled ripple texturing of suspended graphene and ultrathin graphite membranes // *Nature Nanotechnology*. – 2009. – Т. 4, № 9. – С. 562-566.
220. Tsvetkov M. Y., Evlashin S. A., Mironovich K. V., Minaeva S. A., Suetin N. V., Bagratashvili V. N. Ag on carbon nanowalls mesostructures for SERS // *Photonics Prague 2014 –International Society for Optics and Photonics*, 2015. – С. 94501V-94501V-8.
221. Dyakonov P., Mironovich K., Svyakhovskiy S., Voloshina O., Dagesyan S., Panchishin A., Suetin N., Bagratashvili V., Timashev P., Shirshin E., Evlashin S. Carbon nanowalls as a platform for biological SERS studies // *Scientific Reports*. – 2017. – Т. 7. – С. 13352.
222. Suetin N., Evlashin S., Egorov A., Mironovich K., Dagesyan S., Yashina L., Goodilin E., Krivchenko V. Self-assembled nanoparticle patterns on carbon nanowall surfaces // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – Т. 18, № 17. – С. 12344-12349.

223. Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D. N., Yumura M., Hata K. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2009. – T. 106, № 15. – C. 6044-6047.
224. Yang Z. P., Ci L. J., Bur J. A., Lin S. Y., Ajayan P. M. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array // *Nano Letters*. – 2008. – T. 8, № 2. – C. 446-451.
225. Kaul A. B., Coles J. B., Eastwood M., Green R. O., Bandaru P. R. Ultra-High Optical Absorption Efficiency from the Ultraviolet to the Infrared Using Multi-Walled Carbon Nanotube Ensembles // *Small*. – 2013. – T. 9, № 7. – C. 1058-1065.
226. Kobayashi K., Tanimura M., Nakai H., Yoshimura A., Yoshimura H., Kojima K., Tachibana M. Nanographite domains in carbon nanowalls // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – T. 101, № 9. – C. 094306.
227. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // *Physical Review B*. – 2000. – T. 61, № 20. – C. 14095-14107.
228. Gruneis A., Kummer K., Vyalikh D. V. Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study // *New Journal of Physics*. – 2009. – T. 11, № 7. – C. 073050.
229. Huang Y. F., Chattopadhyay S., Jen Y. J., Peng C. Y., Liu T. A., Hsu Y. K., Pan C. L., Lo H. C., Hsu C. H., Chang Y. H., Lee C. S., Chen K. H., Chen L. C. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures // *Nature Nanotechnology*. – 2007. – T. 2, № 12. – C. 770-774.
230. Zhu J., Yu Z. F., Burkhard G. F., Hsu C. M., Connor S. T., Xu Y. Q., Wang Q., McGehee M., Fan S. H., Cui Y. Optical Absorption Enhancement in Amorphous Silicon Nanowire and Nanocone Arrays // *Nano Letters*. – 2009. – T. 9, № 1. – C. 279-282.
231. Ravipati S., Shieh J., Ko F. H., Yu C. C., Chen H. L. Ultralow Reflection from a-Si Nanograss/Si Nanofrustum Double Layers // *Advanced Materials*. – 2013. – T. 25, № 12. – C. 1724-1728.
232. Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N., Novoselov K. S., Booth T. J., Stauber T., Peres N. M. R., Geim A. K. Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science*. – 2008. – T. 320, № 5881. – C. 1308-1308.

233. Casiraghi C., Hartschuh A., Lidorikis E., Qian H., Harutyunyan H., Gokus T., Novoselov K. S., Ferrari A. C. Rayleigh imaging of graphene and graphene layers // *Nano Letters*. – 2007. – T. 7, № 9. – C. 2711-2717.
234. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence // *Physical Review B*. – 1996. – T. 54, № 24. – C. 17954-17961.
235. Hsu H., Reichl L. E. Selection rule for the optical absorption of graphene nanoribbons // *Physical Review B*. – 2007. – T. 76, № 4. – C. 045418.
236. Sasaki K., Kato K., Tokura Y., Oguri K., Sogawa T. Theory of optical transitions in graphene nanoribbons // *Physical Review B*. – 2011. – T. 84, № 8. – C. 085458.
237. Gundra K., Shukla A. Theory of the electro-optical properties of graphene nanoribbons // *Physical Review B*. – 2011. – T. 83, № 7. – C. 075413.
238. Murakami Y., Einarsson E., Edamura T., Maruyama S. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes // *Physical Review Letters*. – 2005. – T. 94, № 8. – C. 087402.
239. Krivchenko V., Evlashin S., Mironovich K., Verbitskiy N., Nefedov A., Wöll C., Kozmenkova A. Y., Suetin N., Svyakhovskiy S., Vyalikh D., Rakhimov A., Egorov A., Yashina L. Carbon nanowalls: the next step for physical manifestation of the black body coating // *Scientific reports*. – 2013. – T. 3. – C. 3328.
240. Graetz J., Ahn C. C., Yazami R., Fultz B. Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – T. 151, № 5. – C. A698-A702.
241. Limthongkul P., Jang Y. I., Dudney N. J., Chiang Y. M. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium-metal anodes // *Journal of Power Sources*. – 2003. – T. 119. – C. 604-609.
242. Obrovac M. N., Christensen L. Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2004. – T. 7, № 5. – C. A93-A96.
243. Chan C. K., Zhang X. F., Cui Y. High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires // *Nano Letters*. – 2008. – T. 8, № 1. – C. 307-309.
244. Kennedy T., Mullane E., Geaney H., Osiak M., O'Dwyer C., Ryan K. M. High-Performance Germanium Nanowire-Based Lithium-Ion Battery Anodes Extending over 1000 Cycles Through

- in Situ Formation of a Continuous Porous Network // *Nano Letters*. – 2014. – T. 14, № 2. – C. 716-723.
245. Beaulieu L. Y., Eberman K. W., Turner R. L., Krause L. J., Dahn J. R. Colossal reversible volume changes in lithium alloys // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2001. – T. 4, № 9. – C. A137-A140.
246. McDowell M. T., Lee S. W., Harris J. T., Korgel B. A., Wang C. M., Nix W. D., Cui Y. In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres // *Nano Letters*. – 2013. – T. 13, № 2. – C. 758-764.
247. Cui L. F., Ruffo R., Chan C. K., Peng H. L., Cui Y. Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes // *Nano Letters*. – 2009. – T. 9, № 1. – C. 491-495.
248. Chockla A. M., Panthani M. G., Holmberg V. C., Hessel C. M., Reid D. K., Bogart T. D., Harris J. T., Mullins C. B., Korgel B. A. Electrochemical Lithiation of Graphene-Supported Silicon and Germanium for Rechargeable Batteries // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – T. 116, № 22. – C. 11917-11923.
249. Chan C. K., Peng H. L., Liu G., McIlwrath K., Zhang X. F., Huggins R. A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – T. 3, № 1. – C. 31-35.
250. Zamfir M. R., Nguyen H. T., Moyen E., Lee Y. H., Pribat D. Silicon nanowires for Li-based battery anodes: a review // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2013. – T. 1, № 34. – C. 9566-9586.
251. Fujimoto H. Development of efficient carbon anode material for a high-power and long-life lithium ion battery // *Journal of Power Sources*. – 2010. – T. 195, № 15. – C. 5019-5024.
252. Wu X. L., Guo Y. G., Wan L. J. Rational design of anode materials based on group IVA elements (Si, Ge, and Sn) for lithium-ion batteries // *Chemistry—An Asian Journal*. – 2013. – T. 8, № 9. – C. 1948-1958.
253. Dvorkin V. V., Dzbanovsky N. N., Krivchenko V. A., Suetin N. V., Rakhimov A. T., Timofeyev M. A., Beshpalov A. V., Golikova O. L. Nanocrystalline Graphite Films Nucleation by the Radio Frequency Bias Pretreatment // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011. – T. 11, № 10. – C. 8912-8916.
254. Sviridova L. N., Krivchenko V. A., Mironovich K. V., Voronin P. V., Krivenko A. G., Stenina E. V. Adsorption-induced functionalization of carbon nanowalls // *Mendeleev Communications*. – 2014. – T. 24, № 5. – C. 304-305.

255. Krivenko A., Komarova N., Stenina E., Sviridova L., Mironovich K., Shul'ga Y. M., Manzhos R., Doronin S., Krivchenko V. Electrochemical modification of electrodes based on highly oriented carbon nanowalls // Russian Journal of Electrochemistry. – 2015. – T. 51, № 10. – C. 963-975.
256. Komarova N. y. S., Krivenko A. G., Stenina E. V., Sviridova L. N., Mironovich K. V., Shulga Y. M., Krivchenko V. A. Enhancement of the carbon nanowall film capacitance. Electron transfer kinetics on functionalized surfaces // Langmuir. – 2015. – T. 31, № 25. – C. 7129-7137.
257. Mironovich K., Evlashin S., Bocharova S., Yerdauletov M., Dagesyan S., Egorov A., Suetin N., Itkis D., Krivchenko V. Gaining cycling stability of Si-and Ge-based negative Li-ion high areal capacity electrodes by using carbon nanowall scaffolds // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5, № 34. – C. 18095-18100.