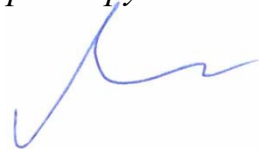


МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Миронович Кирилл Викторович

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

Специальность: 01.04.15 – физика и технология наноструктур, атомная и молекулярная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте ядерной физики имени Д.В. Скобелевца Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель

Рахимов Александр Турсунович

доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Филиппов Анатолий Васильевич

доктор физико-математических наук, первый
заместитель директора отделения –
начальник отдела ГНЦ РФ ТРИНИТИ

Николаев Александр Васильевич

доктор физико-математических наук,
ведущий научный сотрудник отдела физики
атомного ядра НИИЯФ МГУ

Насибулин Альберт Галийевич

доктор технических наук, профессор,
заведующий лабораторией наноматериалов
Сколковского института науки и технологии

Защита диссертации состоится «11» апреля 2018 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета МГУ.01.05 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 19-й корпус МГУ, Ленинские горы, д.1, стр.5, 119991, Москва

E-mail: nav19iv@gmail.com

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: http://istina.msu.ru/dissertation_councils/councils/37100351/

Автореферат разослан «5» марта 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Н.А.Власова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена исследованию механизмов роста, структурных и функциональных (электрохимических и оптических) свойств плазмохимически осажденных графеноподобных пленок.

Актуальность работы

В последнее время углеродные наноматериалы привлекают все большее внимание исследователей. Различные уникальные свойства подобных структур, обусловленные размерными эффектами, лежат в основе ряда приложений в электронике. 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. Особое место в этом ряду занимает нанокристаллический графит, состоящий из графеноподобных плоскостей, расположенных вертикально на подложке и образующих самоподдерживающуюся структуру, получившую название углеродных наностенок (УНС). Будучи производными графена/графита, УНС обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью, большой удельной площадью поверхности, являются биосовместимым и химически стабильным материалом [1, 2]. Вертикальное расположение УНС на подложке приводит к образованию в пленке открытых пор, 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. [1, 2].

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) [1, 2]. На сегодняшний день существует общепринятая модель нуклеации и роста УНС за счет образования на подложке графеноподобного подслоя, отдельные слои которого, разрастаясь и сталкиваясь друг с другом, изменяют направление роста с горизонтального на вертикальное относительно подложки [3]. Существуют также две феноменологические

модели последующего вертикального роста УНС за счет непосредственного встраивания углеводородных радикалов на свободной границе УНС [3] и за счет поверхностной диффузии радикалов к границе [4]. 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. При этом до недавнего времени основное внимание было сосредоточено на поиске эмпирических зависимостей структуры УНС от макропараметров синтеза, тогда как понимание механизмов плазмохимического осаждения требует знания концентраций 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 [1]. 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 [5], однако, до сих пор не было предпринято попыток исследования подобным способом механизмов роста УНС.

Цель работы

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

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%). Продemonстрирована возможность создания материалов отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов на основе УНС и осажденного на их поверхности кремния (германия).

Теоретическая и практическая значимость

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. 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.

На защиту выносятся следующие основные результаты и 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 CH_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).

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 15 научных конференциях (в том числе на 13 международных конференциях).

Публикации

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.

Личный вклад автора

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.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения; 7 глав, содержащих обзор литературных данных, изложение и обсуждение результатов; заключения; списка литературы. Работа изложена на 172 страницах, включает 8 таблиц и 64 иллюстрации. Список литературы включает 257 наименований.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность и сформулированы цели диссертационной работы, а также описана научная новизна исследований и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** описаны основные свойства УНС и области их возможного применения. Представлены различные методы химического и плазмохимического газофазного осаждения УНС, а также модели нуклеации и роста УНС, предложенные различными исследователями. Кроме того, описаны экспериментальные и теоретические методы диагностики радикального состава плазмы.

В **Главе 2** представлено описание созданного лабораторного плазмохимического реактора, и указаны основные этапы синтеза УНС в разряде постоянного тока. Реактор представлял собой цилиндрически симметричную камеру со стенками из нержавеющей стали, заземленными и охлаждаемыми внешним водяным контуром. Внутри реакторной камеры располагался заземленный анод, на котором крепился молибденовый подложкодержатель, а через верхний фланец колпака в камеру был введен охлаждаемый водой молибденовый катод. Напряжение на катод подавалось при помощи источника постоянного тока. Осаждение УНС проводилось в разряде постоянного тока в смеси метана и водорода. Азот и кислород попадали в камеру в незначительном количестве в результате натекания воздуха, скорость которого измерялась отдельно по динамике роста давления в вакуумной камере после выключения откачки.

В **Главе 3** описана самосогласованная, пространственно двумерная модель Н/С/Н плазмы РПТ, позволяющая по набору входных параметров (ток, давление, скорости подачи газов, температуры анода и катода, площадь катодного пятна) получать пространственные

распределения компонент плазмы, температуры газа и приведенного электрического поля. В данной модели 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.

Плазмохимическая кинетика и включала в себя 370 реакций для 47 компонент. Отдельное внимание было уделено реакциям для возбужденных компонент $H(n=2,3)$, $CH(A^2\Delta)$, $C_2(d^3\Pi_u)$ и $CN(B^2\Sigma^+)$ для сравнения с измеряемыми профилями интенсивности излучения линий $M_i^* \rightarrow M_i + h\nu$, где $M_i = H(n=2)$, $CH(X^2\Pi)$, $C_2(a^3\Pi_g)$, $CN(X^2\Sigma^+)$, $M_i^* = H(n=3)$, $C_2(d^3\Pi_u)$, $CH(A^2\Delta)$, $CN(B^2)$. В модели учитывалось прямое возбуждение электронным ударом, диссоциативное возбуждение, электрон-ионная диссоциативная рекомбинация и реакции хемилюминесценции.

Проверкой для развитой модели служило сравнение экспериментально измеренных профилей интенсивности излучения $M_i^* \rightarrow M_i + h\nu$ с расчетными аксиальными линейными концентрациями $\{M_i^*\}(z)$ (интегралами концентраций $[M_i^*](r,z)$ по диаметру разрядной камеры) и радиальными профилями их концентраций в центре зазора (рис. 1). Видно качественное совпадение экспериментальных и расчетных профилей. 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 концентраций излучающих молекулярных компонент на порядки до уровня, сравнимого с центральной зоной разряда, где генерация излучения определяется главным образом процессами прямого возбуждения электронным ударом.

Дополнительным подтверждением корректности модели является ее способность воспроизводить экспериментальное разрядное напряжение U_d . Из расчетного падения напряжения $U_{pc} = 405$ В во всем разрядном промежутке за исключением катодного слоя и экспериментального полного разрядного напряжений $U_d = 690$ В можно получить оценку катодного падения $U_{cl} = U_d - U_{pc} \approx 285$ В, что близко к диапазону табличных катодных падений $U_{cl} \approx 210-270$ В в чистом H_2 для катодов из разных материалов [6].

2-D модель позволяла также проследить трансформацию поглощенной в разряде мощности. В расчете полная вложенная мощность 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 значения

согласовывались с калориметрическими измерениями потоков тепла, уносимого водяными контурами, охлаждающими катод и стенки камеры, которые составляли ≈ 180 , 60 и 60 Вт для катода, верхней крышки и боковых стенок, соответственно.

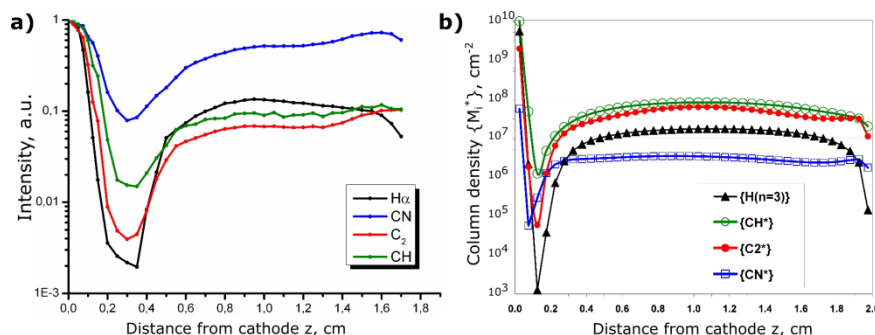


Рис. 1. а) Аксиальные распределения интенсивности излучения компонент ($r=0$). Абсолютные максимумы интенсивностей излучения $I_{CH}:I_{C_2}:I_{H\alpha}:I_{CN}$ относятся как 1:4.9:6.5:13.3; б) Линейные концентрации излучающих компонент $H(n=3)$, $CH(A^2\Delta)(v=0)$, $C_2(d^3\Pi_g)(v=0)$ и $CN(B^2\Sigma^+)(v=0)$ как функции расстояния от катода.

Таким образом, 2-D(r,z)&МК_{cl}(z) модель позволила получить распределение температуры газа и концентраций всех рассматриваемых компонент плазменной смеси в объеме ректора, в том числе над поверхностью подложки (вблизи анода), что важно с точки зрения осаждения углеродных пленок.

Глава 4 посвящена исследованию механизмов роста УНС, которое основано на поиске корреляции между структурой пленок, осажденных в различных режимах, и параметрами разряда, в том числе радикальным составом плазмы, рассчитанном на основе апробированной численной модели. При этом 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, образовавшихся на предыдущем этапе, что наиболее ярко проявляет различные поверхностные процессы.

Осаждение УНС происходило на кремниевых подложках. В стандартном режиме (S0) осаждение велось в течение 25 мин при токе 0.7 А, давлении 150 Тор и скоростях потока метана и водорода 1 и 10 л/ч, соответственно (рис. 2 а). Температура подложки составляла 1000°C. Осаждение в данном режиме приводило к росту УНС высотой 3.8 ± 0.35 мкм, в нижней части которых присутствовало множество протравленных дефектов (рис. 2 б, с).

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°C, а давление оставалось неизменным (рис. 2 d). Это приводило к

заметному изменению морфологии осаждаемых УНС (рис. 2 е, ф). При продолжающемся вертикальном росте УНС на их боковой поверхности образовывалось множество вторичных наностенок меньшего размера (т.н. процесс вторичной нуклеации), при этом на ней пропадали протравленные дефекты, наблюдаемые в режиме S0-S0. В режиме S0-S2 при постоянном токе давление понижалось со 150 до 100 Тор, а температура падала до 900°C (рис. 2 g), что приводило к существенному увеличению интенсивности травления боковой поверхности УНС (рис. 2 h, i). В то же время вертикальный рост УНС продолжался, хотя его скорость существенно снижалась. В режиме S0-S3 производилось одновременное повышение тока до 0.9 А и понижение давления до 100 Тор (рис. 2 j). Напряжение при этом падало до 600 В, а температура оставалась практически неизменной (980°C). На боковой поверхности УНС при этом, 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 (рис. 2 k, l). Во всех случаях длительность второго этапа синтеза составляла 5 мин.

Синтезированные образцы исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). 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. Отношение же $I_D/I_{D'}$ не зависит от количества дефектов, однако чувствительно к их типу [7]. Из анализа спектров КР пленок можно было сделать вывод об увеличении числа краевых дефектов для пленок, полученных в режимах S0-S1 и S0-S3 (о чем свидетельствовало заметное увеличение соотношения интенсивностей мод I_D/I_G при сохранении соотношения $I_D/I_{D'}$ на уровне 2.8). В то же время для пленки, полученной в режиме S0-S2, доминирующими являлись точечные дефекты (например, углеродные вакансии), о чем свидетельствовало увеличение соотношения $I_D/I_{D'}$ до 3.7.

Для четырех указанных режимов было проведено численное моделирование параметров плазмы с использованием модели, описанной в Главе 3. Для всех режимов доминирующим углеводородным радикалом над подложкой являлся метильный радикал CH_3 , концентрация которого ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) на несколько порядков превосходила концентрации других углеводородных радикалов. Это подтверждает его главенствующую роль в росте УНС [3], происходящем, судя по всему, в результате последовательного присоединения CH_3 радикалов к граничным углеродным атомам в результате реакций абстракции водорода [8]. Концентрация C_2 радикалов была на 5 порядков меньше, что делает несостоятельными предположения некоторых авторов [1, 9] о его значительном вкладе в рост УНС. 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.

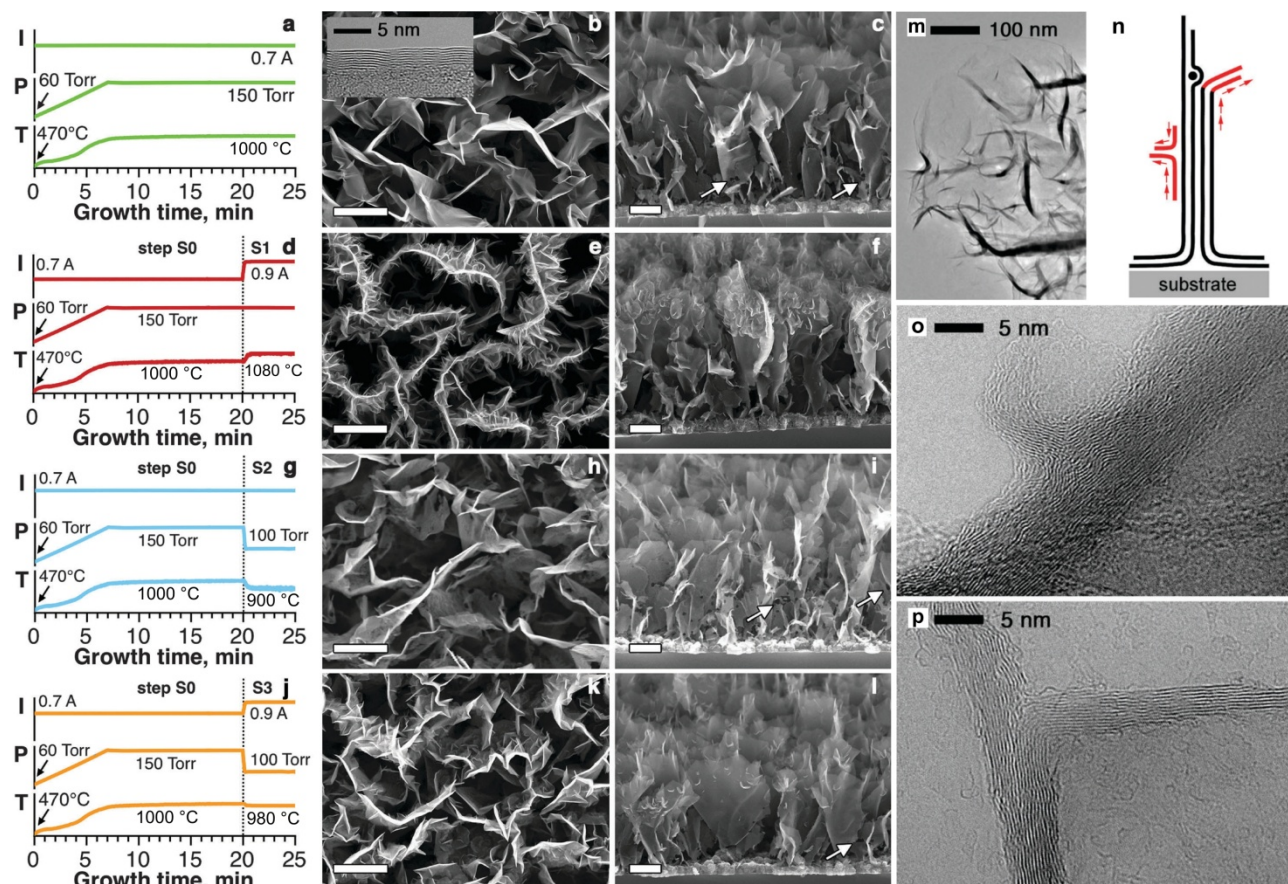


Рис. 2 Режимы осаждения (a, d, g, j) и микрофотографии УНС, полученных в соответствующих режимах, сверху (b, e, h, k) и под углом 70° (c, f, i, l). Длина шкалы 1 мкм. Микрофотографии вторичных УНС, полученные на ПЭМ (m, o, p) и схематическая иллюстрация возможных механизмов вторичной нуклеации (n).

Отдельное внимание в данной главе уделено процессам, происходящим на поверхности растущих УНС, а именно вторичной нуклеации, травлению боковой поверхности, и обратному ему процессу «залечивания» протравленных дефектов.

Так, в обоих режимах S0-S1 и S0-S3 на втором этапе происходила активация нуклеации вторичных наностенок на поверхности первичных УНС. Микрофотографии подобных структур, полученные при помощи ПЭМ, представлены на рис. 2. 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. 2 п, слева). Такая гипотеза подтверждается микрофотографией, показанной на рис. 2 о.

2) Внешние графеновые слои УНС в процессе роста наталкиваются на различные дефекты, в результате чего изменяют направление своего роста (рис. 2 п, 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. 2 р.

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. В главе приводятся энергетические параметры различных углеводородных радикалов на боковой поверхности графена, найденные в литературе.

На основании анализа структуры осажденных УНС, был сделан вывод, что в режиме S0-S1 (при увеличении температуры, уменьшении концентрации CH_3 радикалов и росте концентраций других углеводородных радикалов, таких как C , CH , CH_2 , C_2H , C_3 , C_3H) вторичная нуклеация происходила преимущественно по механизму 2, тогда как в режиме S0-S3 (при увеличении концентрации CH_3 радикалов и падении концентраций других углеводородных радикалов) преимущественно работал механизм 1.

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). Несмотря на плавное повышение концентрации метана, было четко видно изменение структуры УНС на втором этапе, выраженное в появлении большого количества вторичных наностенок. Результаты численного расчета для подобной смеси указывали на рост концентрации всех углеводородных радикалов, что и приводило к активизации процессов вторичной нуклеации.

Чтобы исследовать влияние дефектов на поверхности УНС на протекание вторичной нуклеации были проведены трехэтапные процессы S0-S2-S1 и S0-S2-S3, с образованием дефектной пленки на втором этапе и последующей вторичной нуклеацией на ее поверхности. 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 указывало на важную роль поверхностных дефектов для нуклеации вторичных наностенок независимо от ее механизма.

Проведенный в Главе 4 анализ структуры УНС, осажденных в различных режимах, был сопоставлен с радикальным составом плазмы, рассчитанным с использованием теоретической модели, и температурой подложки, что позволило сформулировать следующие выводы:

- 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 ответственны за образование дефектов в растущей поверхности УНС;
- скорость травления боковой поверхности и свободной границы УНС 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;
- процессы вторичной нуклеации и «залечивания» дефектов на поверхности УНС активизируются при увеличении концентраций углеводородных радикалов, однако, их кинетика существенно зависит от типа радикалов. Так, CH_3 радикалы, несмотря на присутствие в плазме в максимальной абсолютной концентрации, судя по всему, участвуют в процессах вторичной нуклеации и «залечивания» дефектов в меньшей степени по сравнению с C , CH , CH_2 , и др.;
- температура оказывает заметное влияние на интенсивность травления боковой поверхности УНС. Уменьшение температуры в пределах 900-1100°C 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 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.

Глава 5 посвящена исследованию самоорганизации в квазипериодические линейные структуры металлических и полупроводниковых наночастиц при их осаждении на поверхности УНС. Осаждение наночастиц происходило методом магнетронного распыления в атмосфере аргона при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Тор и температуре 250-300°C.

Было обнаружено, что наночастицы осаждаются на поверхности УНС не хаотически, а образуют на ней линейные квазипериодические структуры формы различного типа. Первый из таких типов представлен на рис. 3 а. Молибденовые наночастицы располагались в виде условно коаксиальных замкнутых витков. В областях между указанными линейными структурами наночастицы располагались, равномерно покрывая поверхность. Среднее расстояние между ними составляло 2 – 7 нм. Поперечная микрофотография отдельной наностенки, полученная при помощи ПЭМ (рис. 3 б), наглядно демонстрирует, что наночастицы располагались на границах отдельных графеновых слоев многослойной наностенки (т.н. моноатомных ступенях). Таким образом, представленное на рис. 3 а линейное расположение наночастиц было обусловлено изменением количества графеновых слоев в структуре УНС, уменьшающегося от основания к краю наностенки.

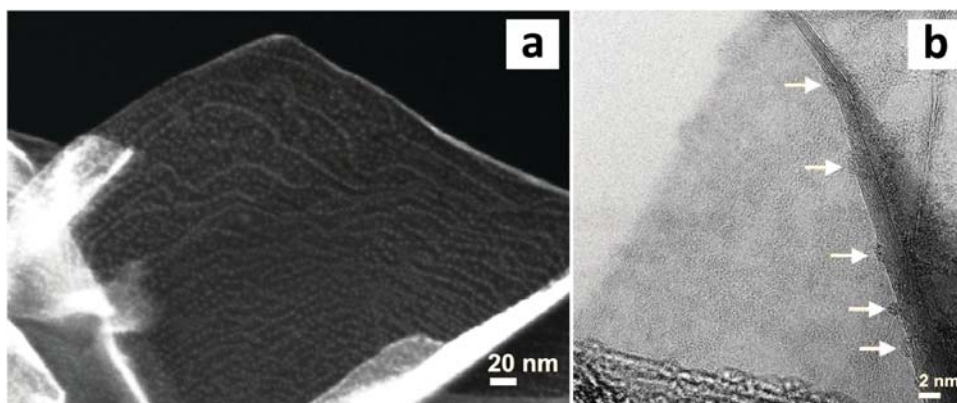


Рис. 3 Микрофотографии УНС, покрытых наночастицами Мо, полученные на СЭМ (а) и ПЭМ (б). Стрелками отмечены наночастицы Мо, расположенные на границах графеновых слоев УНС.

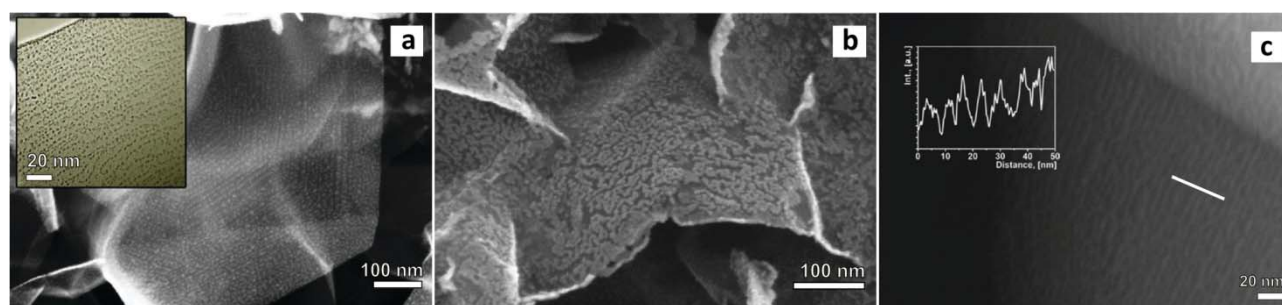


Рис. 4 Микрофотографии УНС, покрытых наночастицами Si при температуре 250-300 °С (а). УНС, покрытые наночастицами Si при комнатной температуре (б). Поверхность УНС после отжига в высоком вакууме (10^{-6} Тор) при 300 °С в течение 30 мин (с).

Дальнейшее исследование выявило наличие других типов линейных структур, образуемых наночастицами, которые с трудом могли быть объяснены влиянием

моноатомных ступеней. При осаждении наночастиц при температурах 250-300°C наблюдалось образование линейных структур, типичное изображение которых представлено на рис. 4 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. Важно отметить, что осаждение наночастиц при комнатной температуре не приводило к образованию подобных структур, и наночастицы покрывали поверхность УНС хаотичным образом (рис. 4 б).

Был предложен следующий механизм образования подобных структур. При росте УНС внешние графеновые слои могут быть образованы уже после роста основных внутренних слоев и между этими слоями может заключаться определенное количество адсорбированных частиц, уменьшающих взаимодействие между слоями. Последующее магнетронное распыление при температурах 100 – 400°C сопровождалось десорбцией углеводородов с поверхности УНС и из пространства между слоями, что приводило к релаксации поверхностного слоя и образованию складок, которые и служили активными центрами для осаждения наночастиц, формирующих линейные структуры. Образование подобных складок действительно наблюдалось при отжиге УНС (рис. 4 с), при этом последующее осаждение наночастиц на предварительно отожженные УНС приводило к образованию наночастицами линейных структур, даже если оно проводилось при комнатной температуре. Единообразие наблюдаемых структур для всех типов осаждаемых наночастиц, отсутствие химической связи с подложкой (что следовало из отсутствия соответствующих пиков в рентгеновских фотоэлектронных спектрах) и однородность покрытия ими всей поверхности УНС указывали на доминирующую роль поверхностной диффузии в наблюдаемом процессе самоорганизации наночастиц в квазипериодические структуры.

Также в Главе 5 описано исследование усиления сигнала КР для молекул родамина 6G и оксигенированного гемоглобина на УНС, покрытых серебряными наночастицами. В измеренных спектрах КР родамина и оксигенированного гемоглобина все характерные пики (1652, 1510, 1363 см^{-1} и др. для родамина и 1642, 1582, 1363, и 1123 см^{-1} для гемоглобина) были хорошо различимы при концентрациях 10^{-8} М и 10^{-6} М, соответственно, что указывает на эффективное усиление сигнала КР используемой композитной подложкой. Кроме того, важным положительным качеством подложек на основе УНС для проведения исследований методом гигантского комбинационного рассеяния является совместимость данного углеродного материала с различными биологическими объектами вследствие возможности изменения гидрофобных свойств и поверхностного заряда при взаимодействии с различными поверхностными группами [1].

В Главе 6 представлены результаты исследования влияния структуры УНС на их оптические свойства. Для этой цели было синтезировано несколько образцов (CF1-CF5) с различной морфологией (рис. 5). 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 приведены в таблице 1.

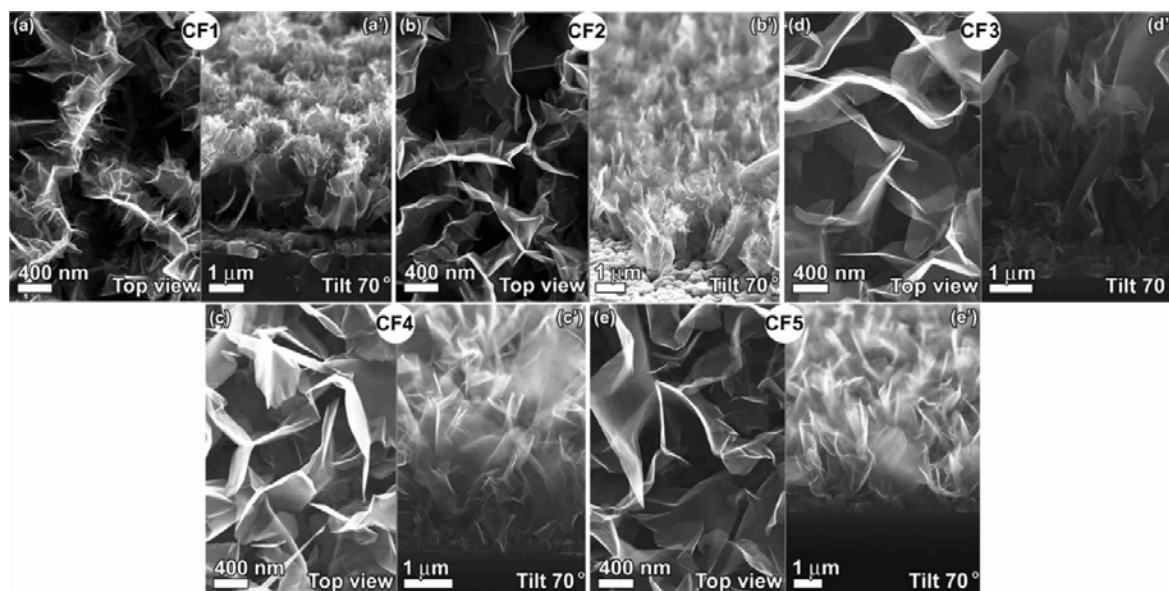


Рис. 5 Микрофотографии УНС, осажденных в различных режимах. Вид сверху (а-е) и под углом 70° (а'-е').

Таблица 1. 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

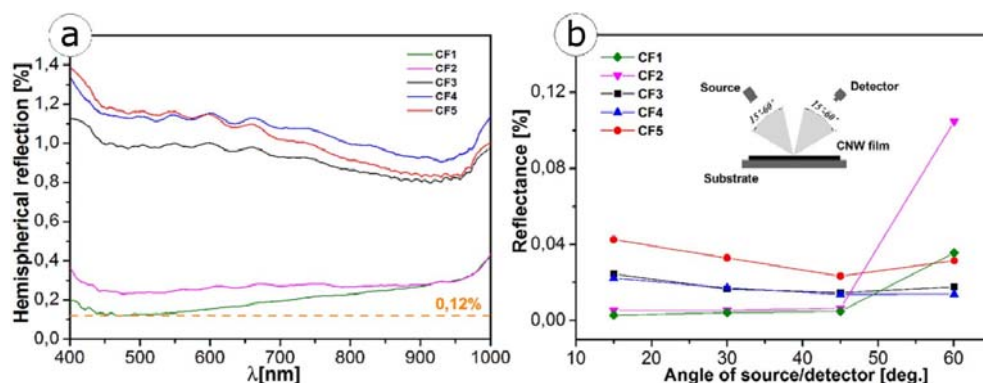


Рис. 6 а) зависимость степени отражения (в полусферу) от длины волны при нормальном падении излучения; б) зависимость степени зеркального отражения от угла падения.

Для исследования оптических свойств УНС в качестве источника излучения использовалась вольфрамовая галогеновая лампа. Для образцов CF1-CF5 исследовалось отражение излучения в видимом диапазоне 400 – 1000 нм и его угловое распределение. Степень полного интегрального отражения (в полусферу) для различных длин волн представлена на рис. 6 а. Минимального значения 0.12 % она достигала для образца CF1 полученного в двухэтапном режиме с повышением тока, описанном в Главе 4, и характеризуемого наличием большого количества вторичных наностенок. Стоит при этом отметить, что для большинства образцов практически не наблюдалось угловой дисперсии зеркального отражения, характерной для углеродных нанотрубок (рис. 6 б).

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. Для всех исследуемых образцов не было зарегистрировано прохождения излучения сквозь пленку, что свидетельствовало о том, что все неотраженное от поверхности УНС излучение поглощалось внутри пленки. Таким образом, степень поглощения для образца CF1 достигала 99.88% (при отражении в полусферу).

Были рассмотрены возможные причины высокой степени поглощения оптического излучения УНС. 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. Пленки УНС характеризуются неоднородным по высоте коэффициентом заполнения (относительным объемом активного материала в полном объеме пленки) и их оптические свойства могут быть описаны при помощи модели плавно меняющегося коэффициента преломления. В этом случае излучение может проходить сквозь пленку без заметного фазового сдвига, что обеспечивает его слабое отражение [10]. Поглощение же излучения пленкой должно определяться ее внутренней структурой. На основании сравнения с графеном и углеродными нанолентами в данной главе делается вывод, что поглощение УНС определяется наличием в их структуре большого числа граничных электронных состояний (в том числе и за счет границ доменов) [11].

Данная концепция позволяет объяснить измеренные оптические характеристики исследуемых образцов CF1-CF5. Наибольшее поглощение излучения было зарегистрировано 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, для образцов CF4 и CF5 при одинаковых размерах и поверхностной плотности УНС различался размер графеновых доменов, о чем можно судить

по значительному отличию отношений интенсивности линий I_D/I_G в спектрах КР при близких значениях I_D/I_D' . Это также приводило к различным оптическим характеристикам данных образцов.

Стоит отметить, что УНС обладают более высокой удельной (на единицу массы пленки) степенью поглощения излучения, чем углеродные нанотрубки [12]. Это объясняется тем, что 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. Высокая удельная степень поглощения делает УНС перспективным материалом для создания антиотражающих покрытий в различных приборах (например, болометрах).

В **Главе 7** был продемонстрирован подход к созданию анодного материала для литий-ионных аккумуляторов на основе УНС и кремния или германия. Кремний и германий обладают высокими теоретическими значениями удельной электрохимической емкости (4200 и 1600 мАч/г, соответственно), что значительно выше удельной емкости графита (372 мАч/г), который используют в качестве анодного материала промышленно производимых литий-ионных аккумуляторов.

Главным недостатком кремния и германия 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) [13]. Решение проблемы деградации функциональных характеристик анодных материалов на основе германия и кремния возможно с использованием наноструктур, а также с инкапсуляцией частиц активного материала в механически прочную углеродную матрицу.

В данной главе описана разработанная методика синтеза композитного анодного материала, сформированного последовательно чередующимися слоями УНС и кремния (либо германия). Такой подход позволил получать механически и электрохимически стабильные электроды с высокой удельной емкостью.

Электроды изготавливались путем осаждения на никелевой фольге пленок УНС в плазме РПТ и последующего магнетронного напыления на них слоев кремния (либо германия), толщина которых регулировалась временем напыления. Масса одного слоя УНС составляла около 0.32 мг/см^2 . Полная массовая загрузка кремния и германия в образцах варьировалась в пределах $0.05 - 0.5 \text{ мг/см}^2$. Полная массовая загрузка композита на

никелевой фольге составляла при этом $0.32 - 4.2 \text{ мг/см}^2$ из которых на долю Si и Ge приходилось 7-25%.

Были проведены систематические исследования влияния структуры покрытий на их функциональные характеристики. Было показано, что простое увеличение количества кремния (германия) на поверхности УНС приводило к пропорциональному росту электрохимической емкости электродов (рис. 7). Однако в то же время увеличивалась и скорость деградации композитного материала в процессе циклического заряда/разряда. Так, в результате длительного циклирования происходила пульверизация активного материала с образованием на его поверхности губкообразной структуры. Более того, значительное расширение/сжатие кремния (и германия) в процессе литирования/делитирования оказывало существенное механическое воздействие на слой УНС, что приводило к образованию трещин и отслаиванию композитной пленки от никелевой подложки.

Для стабилизации электрохимических характеристик 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 представлена на рис. 8 а. Видно, что оба слоя УНС состояли из наностенок практически одинаковой высоты, образуя при этом углеродную матрицу, содержащую внутри себя слой кремния (германия).

Напыление дополнительного слоя УНС приводило к стабилизации электрохимической емкости электродов в процессе циклирования. Таким образом, судя по всему, пластичность и гибкость матрицы, состоящей из УНС, играла ключевую роль для предотвращения разрушения отрицательного электрода под воздействием механического напряжения, возникающего при расширении/сжатии слоя кремния (германия) в процессе циклирования. Подобный подход позволил сформировать электроды с электрохимической емкостью около 0.2 мАч/см^2 , стабильной при циклировании. Увеличение массы кремния (германия), заключенного между слоями УНС, ожидаемо приводило к увеличению поверхностной емкости электродов УНС/Si(Ge)/УНС, однако это вновь приводило к падению емкости электродов в процессе циклирования (рис. 8 б).

С целью решения проблемы стабильности электродов при увеличении загрузки кремния (германия) было предложено получение многослойных пленок 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 слой УНС. Увеличение числа слоев приводило к росту электрохимической

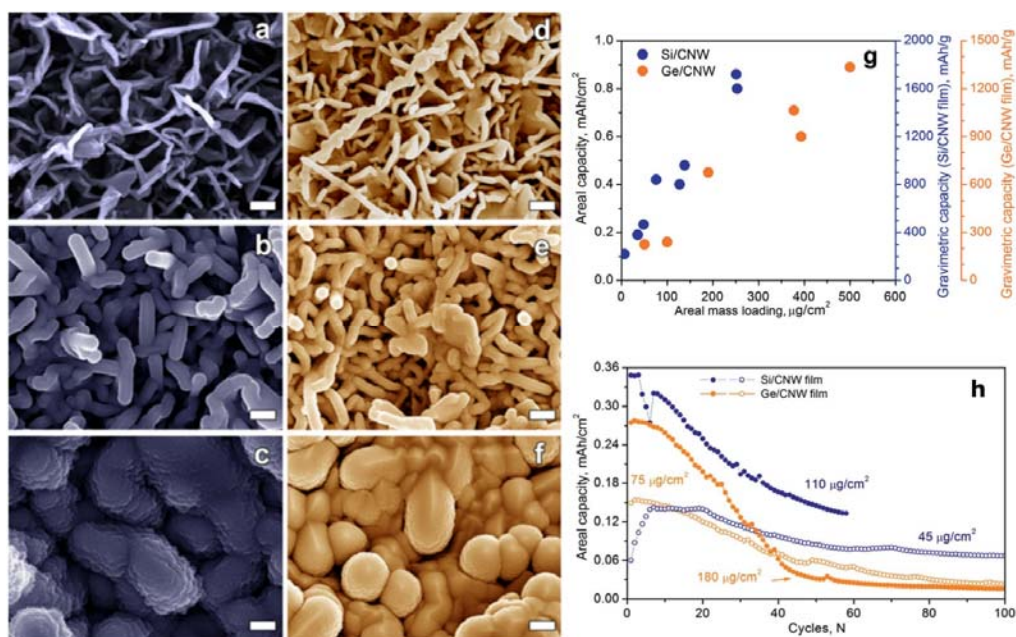


Рис. 7 Микрофотографии УНС, покрытых различным количеством Si (a-50 мкг/см², b-150 мкг/см², c-300 мкг/см²) и Ge (d-120 мкг/см², e-250 мкг/см², f-600 мкг/см²); длина масштабной метки – 200 нм. Поверхностная емкость электродов на первом цикле разрядки (g) и при длительном циклировании (h) для различной плотности слоев Si (синие кружки) и Ge (оранжевые кружки) при плотности тока заряда/разряда 50 мкА/см².

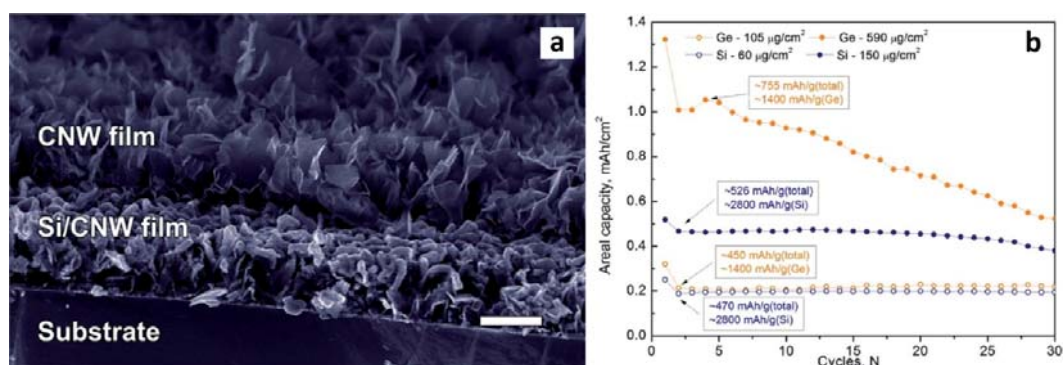


Рис. 8 а) Поперечная микрофотография композитной пленки УНС/Si/УНС; длина масштабной метки 2 мкм; б) Результаты циклирования УНС/Si/УНС и УНС/Ge/УНС электродов с различной поверхностной плотностью слоев Si и Ge при плотности тока заряда/разряда 50 мкА/см².

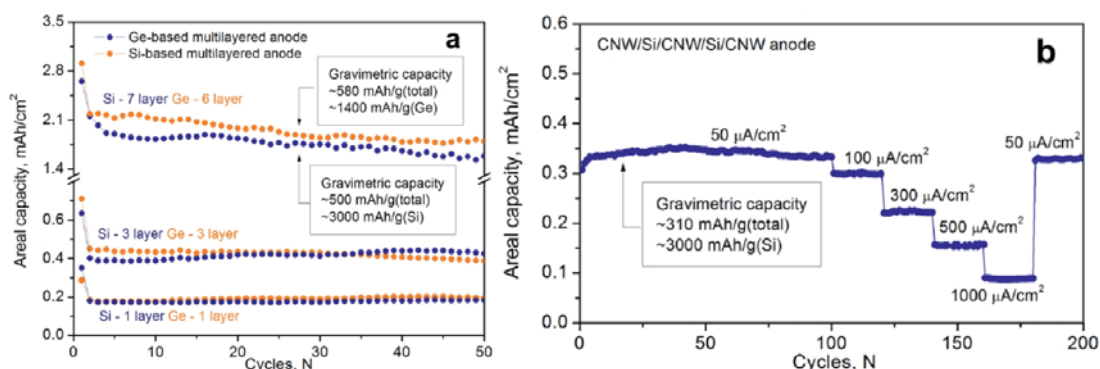


Рис. 9 а) Результаты циклирования многослойных электродов с оптимальной структурой единичных слоев Si/УНС и Ge/УНС при плотности тока заряда/разряда 50 мкА/см². б) Результаты циклирования двухслойных кремниевых электродов УНС/Si/УНС Si/УНС при различных плотностях тока заряда/разряда.

емкости (в расчете на единицу площади), не ухудшая при этом ее стабильности даже при высоких скоростях циклического заряда/разряда (рис. 9). Исследование образцов после циклирования не выявило образования трещин или других повреждений их структуры. Удельная емкость многослойных электродов, нормированная на общий вес пленки, практически не изменялась с увеличением числа слоев. Таким образом, был продемонстрирован подход к созданию кремний- и германий-углеродных отрицательных электродов с высокой электрохимической емкостью, рассчитанной на единицу площади. Так, для многослойных электродов, состоящих из 7 кремниевых или 6 германиевых слоев (УНС/(Si/УНС)₇ или УНС/(Ge/УНС)₆, соответственно) емкость достигала 2 мАч/см², что сопоставимо с промышленно производимыми графитовыми отрицательными электродами. Толщина полученных электродов также сопоставима с этим параметром для графитовых электродов, при этом удельные характеристики электродов на основе кремния/германия и УНС оказываются заметно лучше.

Заключение

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, в работе показана 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 автора по теме диссертации

В рецензируемых журналах, индексируемых Web of Science и Scopus

1. 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. – Т. 3. – С. 3328.
2. 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. – Т. 16, № 46. – С. 25621-25627.
3. Sviridova L. N., Krivchenko V. A., Mironovich K. V., Voronin P. V., Krivenko A. G., Stenina E. V. Adsorption-induced functionalization of carbon nanowalls // Mendelev Communications. – 2014. – Т. 24, № 5. – С. 304-305.

4. 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.
5. 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. – Т. 9, № 1. – С. 320-326.
6. 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. – Т. 31, № 25. – С. 7129-7137.
7. 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. – Т. 51, № 10. – С. 963-975.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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. – Т. 5, № 34. – С. 18095-18100.
12. 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.

В рецензируемых журналах, индексируемых RSCI

1. 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.

Список использованной литературы

- [1]. Carbon nanowalls: synthesis and emerging applications. / Hiramatsu M., Hori M.: Springer Science & Business Media, 2010.
- [2]. Chen J., Bo Z., Lu G. Vertically-Oriented Graphene // Springer International Publishing Switzerland, DOI. – 2015. – Т. 10. – С. 978-3.
- [3]. 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. – Т. 50, № 4. – С. 1477-1487.
- [4]. Zhao J., Shaygan M., Eckert J., Meyyappan M., Rummeli M. H. A Growth Mechanism for Free-Standing Vertical Graphene // Nano Letters. – 2014. – Т. 14, № 6. – С. 3064-3071.
- [5]. 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.
- [6]. Физика газового разряда. / Райзер Ю. П.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987.
- [7]. 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.
- [8]. Carissan Y., Kloppe W. Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals: a quantum chemical study // ChemPhysChem. – 2006. – Т. 7, № 8. – С. 1770-1778.
- [9]. Teii K., Shimada S., Nakashima M., Chuang A. T. Synthesis and electrical characterization of n-type carbon nanowalls // Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 106, № 8. – С. 084303.
- [10]. 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. – Т. 2, № 12. – С. 770-774.
- [11]. Hsu H., Reichl L. E. Selection rule for the optical absorption of graphene nanoribbons // Physical Review B. – 2007. – Т. 76, № 4.
- [12]. 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. – Т. 8, № 2. – С. 446-451.
- [13]. 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. – Т. 7, № 11. – С. 749-756.

Подписано в печать: 01.03.2018

Заказ № 12336 Тираж – 75 экз.

Печать трафаретная.

Типография «11-й ФОРМАТ»

ИНН 7726330900

115230, Москва, Варшавское ш., 36

(977) 518-13-77 (499) 788-78-56

www.autoreferat.ru riso@mail.ru