СКОЛКОВСКИЙ ИНСТИТУТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ

На правах рукописи

Красников Дмитрий Викторович

НОВЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Специальность 1.4.15 Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:

д.т.н., проф., проф. РАН

Насибулин Альберт Галийевич

Москва

2026

Оглавление

Введение 7

1. Литературный обзор 17

1.1. Структура и свойства графена и углеродных нанотрубок 17

1.2. Методы синтеза однослойных углеродных нанотрубок 24

1.3. Особенности механизма роста нанотрубок 33

1.4 Многообразие продуктов на основе углеродных нанотрубок 40

1.5. Методы синтеза графена 47

1.6. Заключение к литературному обзору 53

2. Экспериментальная часть 54

2.1. Синтез углеродных наноматериалов 54

2.1.1. Аэрозольный метод синтеза углеродных нанотрубок 54

2.1.2. Установка синтеза графена 59

2.2. Тандемный подход для аэрозольного синтеза 61

2.3. Методы создания узоров на основе ОУНТ 66

2.4. Моделирование реактора методами вычислительной гидродинамики 67

2.5. Изготовление устройств на основе однослойных углеродных нанотрубок 69

2.5.1 Прозрачные электроды 69

2.5.2 Термоэлектрические генераторы 69

2.5.3 Полевые транзисторы 70

2.6. Физико-химические методы исследования свойств 72

2.6.1 Оптическая спектроскопия 72

2.6.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния 72

2.6.3 Инфракрасная спектроскопия 73
2.6.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия..... 73
2.6.5 Растровая электронная микроскопия 73
2.6.6 Атомно-силовая микроскопия..... 74
2.6.7 Оптическая микроскопия..... 74
2.6.8 Просвечивающая электронная микроскопия..... 74
2.6.9 Четырехконтактный метод исследования сопротивления 75
2.6.10 Температурный коэффициент сопротивления 76
2.6.11 Термогравиметрический метод анализа..... 76
2.6.12 Аэрозольная спектроскопия 76
3.Аэрозольный синтез нанотрубок с заданными характеристиками 78
3.1 Создание каталитических частиц роста ОУНТ с помощью генератора искрового разряда..... 78
3.1.1 Влияние параметров искрового разряда 78
3.1.2 Влияние газовой среды на работу генератора искрового разряда 81
3.2 Сравнение методов *in situ* и *ex situ* создания частиц катализатора 88
3.2.1 Роль CO_2 и температуры в росте ОУНТ в реакторе с искровым разрядом.. 88
3.2.2 Сравнение реакторов аэрозольного CVD с генератором искрового разряда и ферроценом в качестве «источников» катализатора..... 93
3.3 Оптимизация введения ферроцена в реактор аэрозольного синтеза 98
3.3.1 Скорость-лимитирующая стадия зародышеобразования нанотрубок..... 98
3.3.2 Влияние потока через инжектор на выход ОУНТ 101
3.3.3 Оптимизация активации ОУНТ с помощью потока через инжектор 104
3.4 Оптимизация времени контакта в реакторе синтеза..... 109

3.5 Взаимосвязь условий синтеза со структурными характеристиками нанотрубок 121

3.6 Роль водорода в синтезе нанотрубок с помощью реакции Будуара 130

3.6.1 Термодинамический анализ введения водорода в систему 130

3.6.2 Введение водорода при температурах ниже 900 °C 132

3.6.3 Введение водорода при температурах выше 950 °C 137

3.7 Кинетический анализ синтеза нанотрубок в реакторе аэрозольного синтеза на основе реакции Будуара 146

3.7.1 Взаимосвязь R_{90} со структурными параметрами нанотрубок 146

3.7.2 Совмещение высокой степени активации и низкой дезактивации катализатора синтеза ОУНТ 156

3.8 Использование этилена в качестве источника синтеза углеродных нанотрубок и роль водорода 161

3.9 Гибридный источник углерода в аэрозольном синтезе нанотрубок на основе углеводородов 170

3.9.1 Роль катализатора в синтезе с гибридным источником 171

3.9.2 Роль этилена в синтезе с гибридным источником 173

3.9.3 Роль толуола в синтезе с гибридным источником 178

3.9.4 Взаимосвязь параметров в синтезе с гибридным источником 180

4. Использование методов машинного обучения в аэрозольном синтезе ОУНТ 185

4.1 Принципиальная возможность использования методов машинного обучения 185

4.2 Ускоренная оптимизация аэрозольного синтеза с помощью машинного обучения 191

4.3 «Оптимальный» метод машинного обучения и оптимальный набор данных для оптимизации аэрозольного синтеза углеродных нанотрубок 197

4.3.1 «Оптимальный» метод машинного обучения 197

4.3.2 Оптимальный набор данных для машинного обучения 205

5. Тандемный подход для тонкой настройки аэрозольного синтеза нанотрубок 208

5.1. Аэрозольная модификация нанотрубок 209

5.1.1 Селективное окисление полупроводниковых однослойных углеродных нанотрубок 209

5.1.2 Функционализация аэрозоля однослойных углеродных нанотрубок 215

5.1.3 Распределения однослойных углеродных нанотрубок в другой фазе тандемным методом 226

5.2. Модификация нанотрубок при осаждении 230

5.2.1 Термофоретическое осаждение ориентированных пленок нанотрубок 230

5.2.2 Фотофоретическое осаждение индивидуальных нанотрубок 236

5.3. Создание узоров из тонких пленок нанотрубок 243

5.3.1 Технология напыления меди через маску для создания узоров 243

5.3.2 Технология пространственно-разрешенного прессования для создания узоров 253

5.4. Многоуровневая настройка тонких пленок углеродных нанотрубок 257

6. Создание многофункциональных мембран на основе свободностоящих пленок однослойных углеродных нанотрубок 261

6.1 Резистивный нагрев для очистки свободностоящих пленок 262

6.2 Проведение химических реакций на свободностоящих пленках 271

7. Модификация пленок нанотрубок для создания оптоэлектронных устройств 278

7.1 Модификация пленок нанотрубок для прозрачных электродов 278

7.1.1 Высокостабильное легирование V_2O_5 278

7.1.2 Аэрозольное легирование $HAuCl_4$ 283

7.1.3 Электрохимическое легирование ОУНТ 287
7.2 Модификация пленок нанотрубок для термоэлектрических генераторов 289
8. Синтез однослойного графена на основе реакции Будуара 296
9. Заключение 312
9.1 Основные результаты работы и выводы 313
Список публикаций по теме диссертационной работы 316
Список сокращений и условных обозначений 321
Благодарности 323
Список использованной литературы 324

Введение

Актуальность и степень разработанности темы

Углерод, благодаря своей распространённости и электронной структуре, является базовым элементом строительных блоков органической жизни на нашей планете. Действительно, возможность создания стабильных и разнообразных химических связей как между углеродными атомами, так и между углеродом и рядом гетероатомов, помноженная на изобилие пространственных геометрий углеродных каркасов явилась ключом ко всему многообразию органических соединений, исчисляемых уже десятками миллионов. Интересно, что углеродные материалы в то же время «ведут свою родословную» от таких неорганических (т.е. возникших в неживой природе) материалов как алмаз и графит.

Будучи одним из немногих элементов, известных с глубокой древности, углерод и материалы на его основе также, как и представления о его строении, структуре и свойствах непрерывно развивались в течение всей истории, пройдя через понимание феномена аллотропии (графит/алмаз) и теории строения органических веществ (определение структуры бензольного кольца как одного из ключей к пониманию графита) к самоорганизующимся диссипативным структурам (фуллерены) и двумерным материалам (графен). Широкий спектр текущих приложений углеродных наноматериалов, включающий функциональные покрытия, армированные материалы, а также тачскрины (сенсорные экраны) и сенсоры, демонстрирует неуклонно растущий коммерческий потенциал, в то время как постоянно пополняемый лист новых перспективных решений в области медицины (например, доставка лекарств и биосовместимые электроды), телекоммуникаций (однофотонные источники и компоненты терагерцовой оптики для беспроводных сетей шестого поколения) и робототехники (чувствительные элементы и эластичная электроника искусственной кожи) обеспечивает широкий академический интерес. Более того, стоящие перед обществом задачи по декарбонизации экономики, построенной преимущественно на углеводородах, неотвратимо приведут к необходимости решения вопроса об использовании диоксида углерода не только в качестве объекта для захоронения, но и как сырья, в том числе и для функциональных углеродных материалов.

Углеродные нанотрубки и графен можно, без всякого сомнения, отнести к флагманам нанотехнологий и 2D материалов, соответственно. Каждый из этих материалов оказался в свое время на фронтире физико-химических исследований: углеродные нанотрубки – со второй половины 90-х годов XX века (вышли на плато, пока еще не иссякающее, в 8-10 тыс. статей в год согласно Scopus в 2013 году), в то время как графен привлек особое внимание с конца нулевых годов XXI века (на плато порядка 19-21 тыс. статей в год согласно Scopus примерно с 2019 года). Подобный интерес привел к тому, что на сегодняшний день графен и нанотрубки представляют собой классы материалов с очень широким разбросом свойств, позволяющих утверждать о перспективности их использования в различных областях науки и техники.

Для множества технологий, привлекших пристальное внимание со стороны общества и прессы, применим так называемый цикл хайпа (Gartner hype cycle), постулирующий следующие пять этапов: технологический триггер, пик чрезмерных ожиданий, избавление от иллюзий, преодоление недостатков и плато продуктивности. В случае нанотрубок и графена можно смело утверждать, что пик чрезмерных ожиданий пройден и технологии вступили полностью (нанотрубки) или близки (графен) к фазе преодоления недостатков. Действительно, сейчас уже никто не ожидает, что можно обеспечить, например, весь базис электроники одним порошком на основе нанотрубок, хотя зачастую в средствах массовой информации графен всё ещё обсуждается одновременно и как фильтр, и как компонент средств запасания энергии, и как основа электроники будущего. В этом смысле ключевым аспектом является выделение определенных сегментов или приложений, для каждого из которых необходимо создавать свой материал с заданным набором свойств.

Использование нанотрубок и графена в оптике, электронике, медицине требует высокого уровня контроля за их характеристиками, а также глубокого понимания взаимосвязи между структурой материала и эксплуатационными характеристиками. Данный ключевой аспект изучен мало, а высокая химическая и термическая стабильность нанотрубок и графена лишь подчеркивают актуальность новых методов создания и модификации углеродных материалов.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось развитие существующих и создание новых методов получения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и однослойного графена с заданными характеристиками путем исследования механизмов реакций, протекающих в ходе каталитического синтеза, анализа методов машинного обучения для ускоренной оптимизации процесса, а также изучения многоуровневой настройки свойств материалов как непосредственно в ходе синтеза (тандемный подход), так и путем постобработки.

Для достижения этих целей решались следующие **конкретные задачи**:

- Оптимизация метода химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора для получения ОУНТ для заданных приложений.
- Интеграция методов машинного обучения в технологию синтеза ОУНТ в реакторах химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора.
- Разработка подходов по внедрению тандемных реакторов на основе установок химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора.
- Развитие методов модификации свободностоящих тонких пленок на основе ОУНТ.
- Разработка методов модификации свойств тонких пленок ОУНТ на разных уровнях организации материала: «атомарный/молекулярный», «супрамолекулярный», уровень морфологии, а также внутри- и межплёночный уровни для заданных приложений.
- Создание нового метода синтеза однослойного графена с использованием реакции Будуара..

Научная новизна работы

В работе создан и использован новый метод получения кинетической кривой для аэрозольного катализатора с целью получения ОУНТ методом химического осаждения из газовой фазы.

Впервые построена кинетическая кривая для процесса синтеза ОУНТ на поверхности аэрозольного катализатора, показана взаимосвязь скорости роста нанотрубок и дезактивации катализатора.

Впервые обнаружено изменение механизма реакции диспропорционирования CO (Будуара) на поверхности катализаторов на основе Fe в результате фазового перехода между α-Fe и γ-Fe.

Впервые произведена интеграция методов машинного обучения в полупромышленную технологию синтеза ОУНТ в реакторах химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора.

Впервые предложены и развиты подходы к внедрению тандемных реакторов на основе установок химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора. Предложены три способа модификации аэрозоля: селективное окисление, функционализация и распределение в другом материале.

Впервые показано, что использование оксида азота (I) в качестве мягкого окислителя в тандемном реакторе позволяет обогатить ансамбль ОУНТ полупроводниковой фракцией, что, в свою очередь, повышает эксплуатационные характеристики полевых транзисторов на их основе.

Предложен оригинальный метод высокотемпературной адсорбции NO_2 для легирования ОУНТ, впервые в данной области сочетающий в себе все три ключевые характеристики: эффективность снижения сопротивления пленок, стабильность эффекта, прозрачность получаемого материала.

Впервые предложена технология регенерации защитных мембран на основе свободностоящих пленок ОУНТ для фотолитографии в глубоком ультрафиолете.

Впервые показана возможность синтеза однослойного графена высокого качества с использованием диспропорционирования CO при атмосферном или повышенном давлении. С помощью кинетического анализа процессов зародышеобразования и роста графена выявлены оптимальные параметры, позволяющие получить однослойные кристаллиты практически бездефектного графена.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость. Были уточнены особенности протекания процесса синтеза углеродных нанотрубок, а также предложены скорость-лимитирующие стадии, что открыло путь к пониманию механизма и устойчивой оптимизации процесса роста. Изучены особенности активации и дезактивации аэрозольного катализатора, что позволило впервые получить кинетическую кривую для аэрозольного катализатора нанометрового размера, а также предложить подходы к обоснованному масштабированию процесса получения ОУНТ методом химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора. Предложены подходы к тандемной организации процесса синтеза, показана возможность трех способов модификации аэрозоля ОУНТ: селективное окисление, функционализация, распределение в другой фазе. Предложена концепция многоуровневой настройки тонких пленок ОУНТ, включающая в себя «атомарный/молекулярный», «супрамолекулярный» уровни, уровень морфологии, а также внутри- и межплёночный уровни. Каждый из них представляет собой комбинацию элементов предыдущего уровня, обеспечивающую новые характеристики или возможности, недоступные для элементов предыдущего уровня по отдельности. Впервые исследован пятый уровень организации ОУНТ путем создания массивов спиральных зонных пластин на основе тонких пленок. Предложен новый способ синтеза графена без использования низких давлений и углеводородов, основанный на реакции Будуара. На основе экспериментальных и теоретических данных показано, что перестройка одной или нескольких ассоциированных с графеновым зерном молекул CO является скорость-лимитирующей стадией. Предложена модель зародышеобразования, объясняющая роль температуры и содержания CO_2.

Практическая значимость. Предложенные модификации процесса синтеза ОУНТ позволили получить наилучшие в данной области результаты для прозрачных электродов и термоэлектрических генераторов. Заложенные в работе теоретические основы позволили масштабировать процесс с целью создания полупромышленных установок аэрозольного синтеза нанотрубок. Развитые в работе тандемные подходы являются технологичными и могут быть легко встроены в существующие методы аэрозольного синтеза нанотрубок. Показанная возможность использования машинного обучения для ускоренной оптимизации параметров синтеза является также одним из ключевых аспектов масштабирования технологий. Разработанный метод синтеза графена на основе реакции Будуара отличается простотой (отсутствие вакуума, сложной пробоподготовки поверхности), а также возможностью получения исключительно однослойных монокристаллов, что обуславливает практическую значимость. Практическая значимость также подтверждается патентами в области получения материала в тандемных установках (Ru 2800380, WO2020176019), регенерации свободностоящих мембран нанотрубок (Ru 2786874) и получения графена (WO2021002770A1, Ru 2757239).

Методология и методы исследования

Работа представляет собой экспериментальное исследование. В работе создан и использован метод варьирования времени контакта в реакторе химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора для получения однослойных углеродных нанотрубок, позволяющий избежать изменения условий in situ активации катализатора. Предложенные новые методы и подходы синтеза углеродных нанотрубок, их тандемной модификации, а также синтеза графена из CO были применены с задействованием стандартного научного оборудования (регуляторы расхода газов, высокотемпературные трубчатые печи, трубы и фиттинги, источники питания и т.п.) и с использованием высокочистых газов с соответствующими паспортами. Исследование полученных тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок, их композитов, а также графена производилось с помощью комплекса физико-химических методов, используемых в соответствующих областях углеродных наноматериалов традиционно: оптическая

спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, оптическая микроскопия и др.

Достоверность результатов исследования определяется их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами, а также сопоставлением с результатами, полученными в литературе. Достоверность результатов также косвенно подтверждается публикацией в ведущих рецензируемых научных журналах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Уточнены скорость-лимитирующие стадии в процессе роста углеродных нанотрубок на поверхности аэрозольного катализатора на основе железа в ходе реакции Будуара в температурном диапазоне 800–1100 °C.

2. Показана применимость технологий машинного обучения для обработки результатов процесса синтеза ОУНТ и ускоренной оптимизации параметров процесса для роста эксплуатационных характеристик прозрачных проводников.

3. Развит тандемный подход для целевой настройки свойств тонких пленок ОУНТ, полученных методом химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора.

4. Предложен метод по одностадийному созданию узоров углеродных нанотрубок (паттернинг) для специальных применений в оптике и электронике.

5. Сформулирована концепция о многоуровневом подходе в процессе дизайна и оптимизации компонентов и устройств на основе углеродных нанотрубок.

6. Развит метод получения однослойного графена с низкой дефектностью и контролируемым размером кристаллитов путем химического осаждения из газовой фазы на поверхности меди с помощью реакции Будуара.

Личный вклад соискателя

Настоящая диссертация представляет собой обобщение части результатов исследований, выполненных в Лаборатории наноматериалов Сколковского Института науки и технологий в 2017-2025 годах лично автором или под его руководством. Личный вклад заключается в постановке задач, выполнении экспериментальной работы, обработке, анализе и обобщении результатов. Значительная часть экспериментальной работы выполнена в рамках диссертаций на соискание степени Ph.D. В.Я. Яковлева, Э.М. Хабушева, А.К. Гребенко, И.В. Новикова, Х.А. Рамиреса Б., А.А. Алексеевой научным соруководителем которых являлся автор, а также многими дипломниками-магистрантами (в особенности Забелич Б.Ю., Богданова (Шайхулова) А.Р. и Хонгтонг Дж.) под руководством автора. Автор диссертации непосредственно участвовал в подготовке докладов для научных конференций и публикаций в рецензируемых изданиях.

Апробация работы

Результаты работы были представлены и обсуждались на различных российских и международных научных конференциях, в том числе: XIX (2019, Пекин, Китай), XXI (2021, онлайн) и XXIII (2023, Аркашон, Франция) международные конференции по науке и применению углеродных нанотрубок и низкоразмерных материалов “NT”, XXIII (2018, Гент, Бельгия), XXIV (2021, онлайн) и XXV (2023, Тюмень) конференции по химическим реакторам “Chemreactor”, V (2021, онлайн), VI (2022, Минск, Беларусь; приглашенный доклад) и VIII (2024, Москва; приглашенный доклад) Белорусско-Российские семинары-конференции “Углеродные наноструктуры, тонкие пленки и композиты: синтез, физико-химические свойства и применения”, II (2017, Тамбов) и III (2019, Тамбов) международные научно-практические конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение», III (2019, Новосибирск) и IV (2023, Новосибирск) российские конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл», IV Российскоий конгресс по катализу

«Роскатализ» (2021, Казань), IV Байкальский материаловедческий форум (2022, Улан-Удэ), индийская конференция по углеродным материалам (2023, Мумбаи, Индия; приглашенный доклад), II китайско-российский симпозиум по химии и материалам (2024, Москва; приглашенный доклад), международная конференция «Синхротронное излучение и лазеры на свободных электронах» (2024, Новосибирск; приглашенный доклад), международный симпозиум по сверхбыстрым явлениям и терагерцовым волнам (ISUPTW; 2024, Гуанчжоу, Китай; приглашенный доклад) и др.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 40 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования в работе служили аэрозольные катализаторы, углеродные нанотрубки как в аэрозольном состоянии, так и в виде пленки, а также катализатор роста графена и сам графен: включающие наночастицы металлов, а также оксидные или углеродные носители:

- Fe наночастицы, полученные in situ (разложение ферроцена) и ex situ (с помощью генератора искрового разряда) методами, в аэрозольной фазе, на поверхности которых происходят каталитические процессы образования углеродных интермедиатов (реакция Будуара, разложение углеводородов).
- Аэрозоль однослойных углеродных нанотрубок с каталитическими наночастицами.
- Тонкие пленки однослойных углеродных нанотрубок на поверхности носителя.
- Свободностоящие тонкие пленки однослойных углеродных нанотрубок.

- Поверхность меди, полученная расплавлением гранулы на молибдене или нагревом медной фольги, на поверхности которой протекает реакция Будуара с образованием графена.

Предметом исследования служили особенности механизмов роста однослойных углеродных нанотрубок и графена, аспекты модификации свойств тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок, взаимосвязь структурных и функциональных характеристик ОУНТ с ключевыми показателями эффективности их использования в заданных приложениях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, основных выводов и результатов; списка сокращений, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 375 страницах, включая 202 рисунка и 12 таблиц. Список использованной литературы составляет 567 наименований.

1. Литературный обзор

1.1. Структура и свойства графена и углеродных нанотрубок

Структура материала является основным ключом к пониманию его характеристик. В этой парадигме материалы на основе углерода удобно классифицировать, используя теорию гибридизации, предложенную Лайнусом Поллингом в 1931 (Нобелевская премия по химии 1954) [1], согласно которой углеродные материалы могут быть основаны на sp^3- (алмаз), sp^2- (графит) и sp-гибридизованных атомах С (карбин; впервые получен советскими химиками в 1969 [2]). Рисунок 1 иллюстрирует многообразие форм углеродных материалов на основе тройной диаграммы, которая иногда ошибочно называется диаграммой Робертсона (предложена для тонких пленок, вершины треугольника – sp^2 и sp^3 углерод, а также водород) [3].

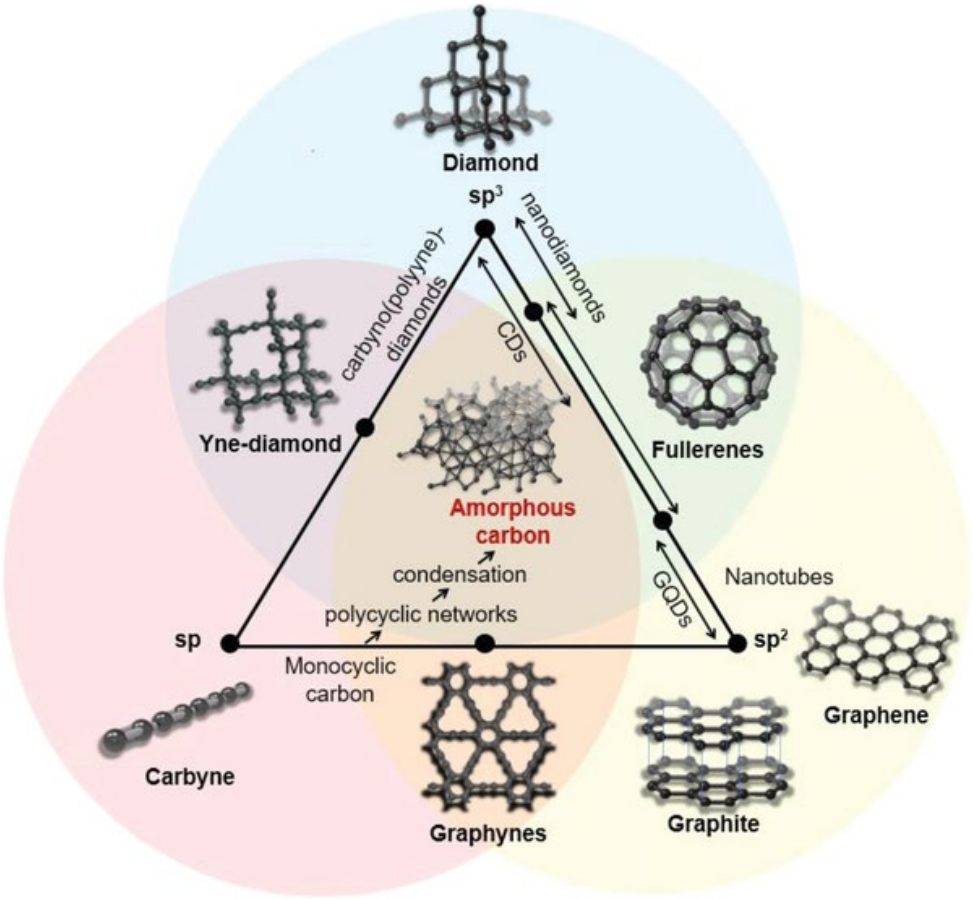


Рисунок 1. Схема аллотропных форм углеродных материалов, классифицированных по орбитальной гибридизации углерода. [4]

Хотя исторически первыми были обнаружены фуллерены (1985 [5]; Нобелевская премия по химии 1991), а затем интерес перешел к нанотрубкам (нет единой даты открытия [6], одно из первых наблюдений сделано Радушкевичем и Лукъяновичем в 1952 [7], прорывные статьи написаны Iijima в 1991 [8] и 1993 [9]), рассмотрение sp^2 углеродных материалов логичнее начать с графена (впервые изолирован и изучен в 2004 Геймом, Новоселовым, Морозовым и др. [10]; Нобелевская премия по физике 2010), как с основного строительного блока, который наши соотечественники называли “mother of all graphitic forms” (Рисунок 2). Действительно, хотя элементарная ячейка sp^2 кристаллов углерода и состоит всего лишь из двух атомов, именно лист графена зачастую рассматривается как основной строительный блок sp^2 углеродных материалов.

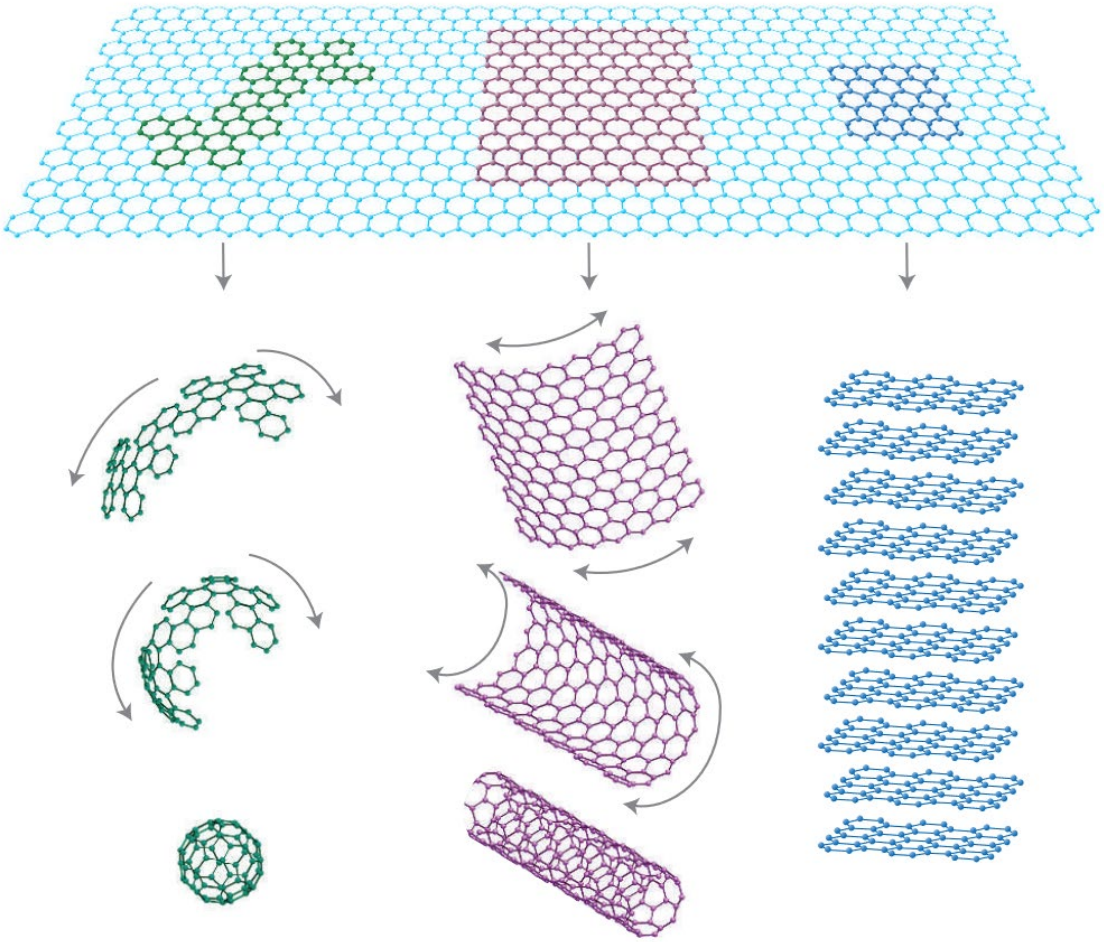


Рисунок 2. Схематичное представление гипотетического образования sp^2 углеродных материалов разной размерности из графена (2D; голубой): фуллерен (квази 0D; зеленый), однослойная углеродная нанотрубка (квази 1D, фиолетовый) и графит (3D, синий).[11]

Аналогично, чтобы обсудить природу электронных свойств однослойных нанотрубок, необходимо сначала рассмотреть свойства другой аллотропной модификации углерода – графена. В графене валентная зона и зона проводимости соприкасаются в так называемых точках Дирака [12]. В окрестности этих точек закон дисперсии квазичастиц принимает линейный характер, при котором энергия прямо пропорциональна импульсу, т.е. электроны и дырки в графене ведут себя аналогично фотонам, и двигаются с постоянной эффективной скоростью, не зависящей от энергии. Такое поведение определяет высокую подвижность зарядов и делает графен полупроводником с нулевой шириной зоны (или полуметаллом; Рисунок 3).

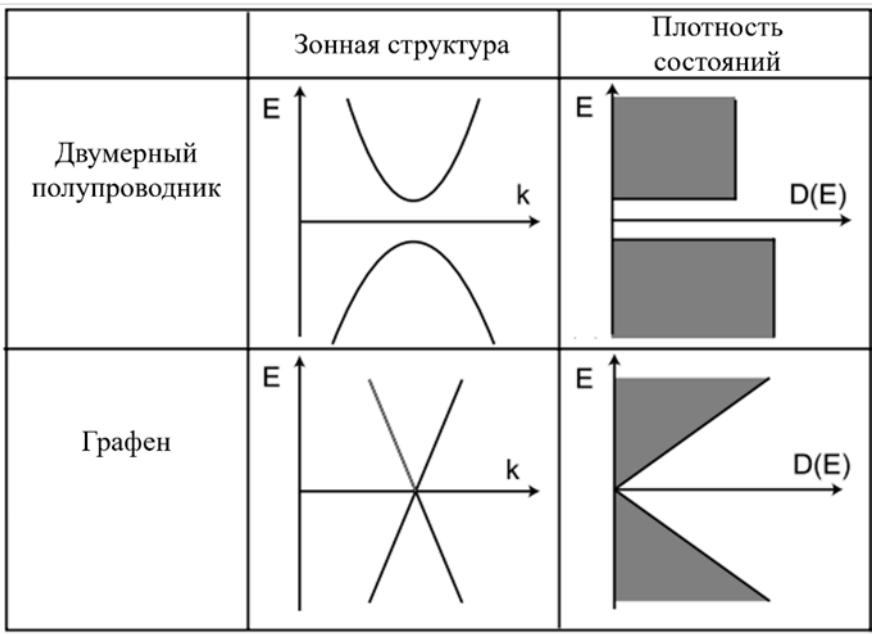


Рисунок 3. Схематичное изображение зонной структуры двумерного полупроводника (например, MoS_2) и графена. [12]

Структура однослойных углеродных нанотрубок может быть однозначно описана с помощью базисных векторов элементарной ячейки графеновой решетки $\overrightarrow{a_1}$ и $\overrightarrow{a_2}$ ($a = |\overrightarrow{a_1}| = |\overrightarrow{a_2}| = 0{,}246$ нм — длина постоянной решетки графена) и двух целых чисел n, m ($0 \leq m \leq n$), называемых хиральными индексами (Рисунок 4). Эти параметры определяют хиральный вектор $\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2}$, который обозначает атомы углерода (узлы) в графеновой решетке, мысленно "соединяемые" для формирования полого цилиндра — однослойной углеродной нанотрубки (ОУНТ). Хиральный вектор определяет структуру и электронные

свойства ОУНТ (Рисунок 4): нанотрубки с (n = m) называются нанотрубками типа "кресло" (armchair), нанотрубки с (n, 0) — типа "зигзаг" (zigzag), а ОУНТ с (n ≠m≠0) называются хиральными. Нанотрубки типа "кресло" всегда проявляют металлические свойства, в то время как хиральные и "зигзаг" нанотрубки демонстрируют полуметаллический характер только в случае если абсолютная разность между n и m кратна 3, а во всех остальных случаях им свойственно полупроводниковое поведение. Длина хирального вектора определяет длину окружности ОУНТ. Таким образом, диаметр ОУНТ d может быть непосредственно выведен из хирального вектора и определяется как:

$$d = \frac{|\overrightarrow{C_h}|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \qquad (1).$$

Хиральный угол θ определяется как угол между направлением a1 и хиральным вектором $\overrightarrow{C_h}$. Он равен углу наклона гексагонов относительно оси ОУНТ и может быть непосредственно выведен из $\overrightarrow{C_h}$. ОУНТ типа "зигзаг" и "кресло" обладают хиральными углами θ = 0° и θ = 30°, соответственно.

$$cos\ \theta = \frac{\overrightarrow{C_h} * \overrightarrow{a_1}}{|\overrightarrow{C_h}| * |\overrightarrow{a_1}|} = \frac{2n + m}{2 * \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \qquad (2).$$

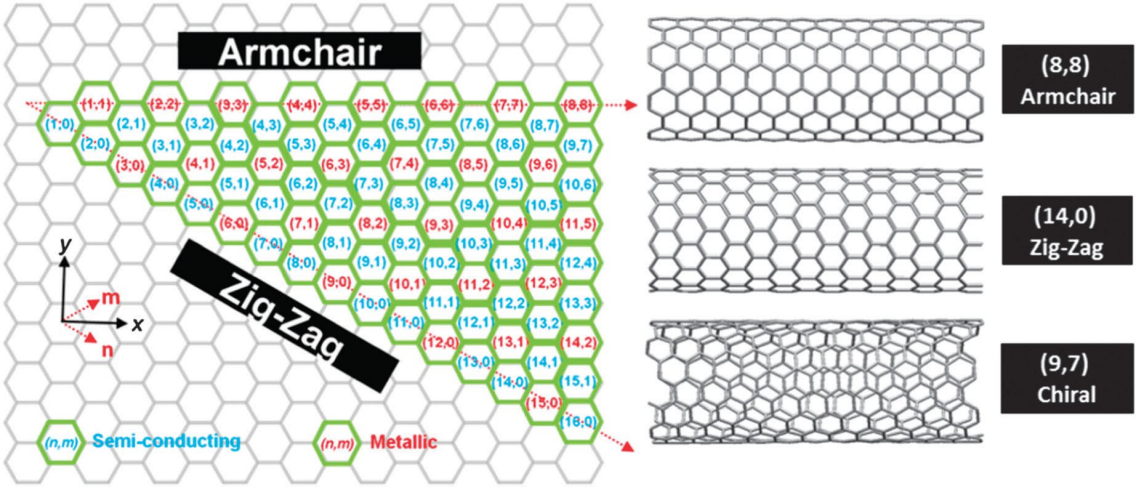


Рисунок 4. Направление хиральных векторов на графеновой плоскости (карта хиральноти; слева) и три типа ОУНТ "кресло", "зигзаг" и хиральные (справа). [13]

Структура отдельной однослойной углеродной нанотрубки (хиральный угол, диаметр) определяет ее электронные свойства. Электронную структуру однослойной углеродной

нанотрубки можно понять, рассматривая энергетический спектр графена. Зона проводимости и валентная зона соприкасаются в шести угловых точках гексагона, известных как первая зона Бриллюэна (точки K и K') [14]. Используя стандартную модель сильной связи с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями, можно вычислить дисперсию электронной энергии E_{2D} в двумерном случае:

$$E_{2D}(K_x, K_y) = \pm\gamma_0 \left[1 + 4cos\left(\frac{\sqrt{3}K_x a}{2}\right) cos\left(\frac{K_y a}{2}\right) + 4cos^2\left(\frac{K_y a}{2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (3),$$

где K_x и K_y — волновые векторы, γ_0 — интеграл перекрытия между ближайшими соседями, a — постоянная графеновой решетки.

Электронная структура однослойных углеродных нанотрубок может быть получена из энергетического соотношения графена путем наложения граничных условий вдоль окружности нанотрубки, что приводит к квантованию волнового вектора, связанного с хиральным вектором. Поскольку длина углеродной нанотрубки обычно намного больше диаметра (углеродные нанотрубки являются, судя по всему, материалом с рекордным аспектным соотношением, т.е. отношением длины к диаметру), УНТ можно рассматривать как бесконечно длинный объект. В этом случае квантование происходит только в перпендикулярном направлении, а не вдоль оси УНТ. Это предположение приводит к серии одномерных дисперсионных соотношений для энергии, которые представляют собой сечения двумерной зонной структуры графена и могут быть записаны для i-й подзоны (Рисунок 4):

$$E_i(k) = \pm\left[(\hbar v_F k)^2 + \left(\frac{E_i^2}{2}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4),$$

где k — расстояние от центра дисперсионного конуса графена, ħ — редуцированная постоянная Планка, v_F — скорость Ферми, E_i — i-я запрещенная зона (энергетическая щель).

Благодаря квази-одномерной структуре однослойных углеродных нанотрубок, плотность состояний (DOS) имеет пики, которые обычно называют сингулярностями ван

Хова (Рисунок 5). Они представляют собой набор дельта-функций, симметрично расположенных относительно уровня Ферми (Рисунок 5). Расстояние между пиками определяется хиральностью УНТ. Правила отбора для дипольно-разрешенных переходов доказывают, что оптический переход может происходить только между симметричными сингулярностями в валентной зоне и зоне проводимости.

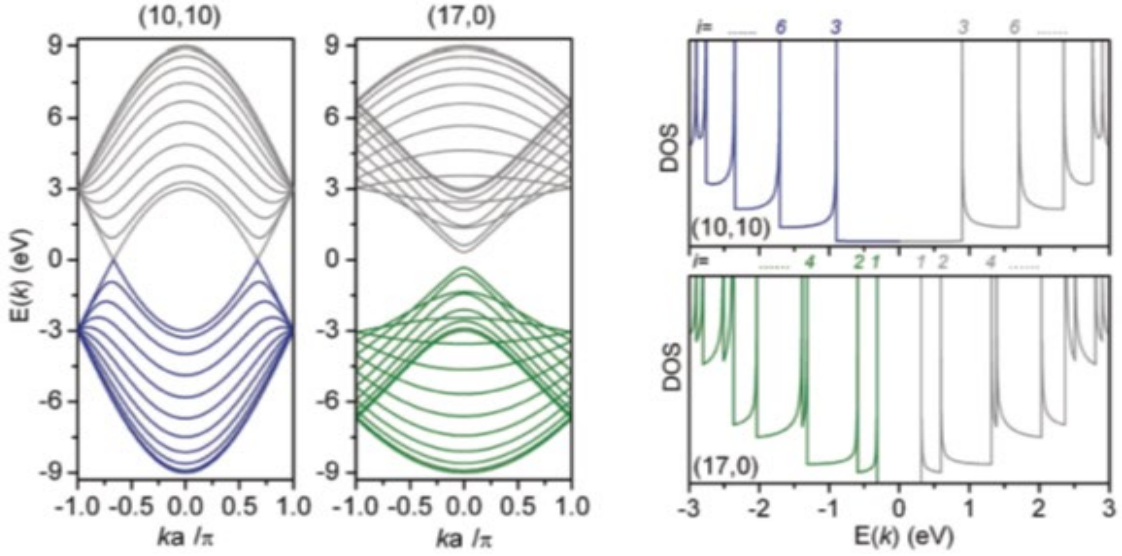


Рисунок 5. Зонные структуры металлической (10,10) и полупроводниковой (17,0) ОУНТ (слева). Соответствующие плотности состояний (DOS) [15](справа).

Важно отметить, что структура определяет и свойства. По свойствам углеродных нанотрубок было опубликовано множество всеобъемлющих обзоров. В качестве примера можно привести многообразие оптических эффектов, наблюдаемых для углеродных нанотрубок в широком диапазоне спектра (Рисунок 6). Так межзонные переходы между сингулярностями ван Хова оптически активны и могут наблюдаться для ОУНТ в видимой области и ближнем ИК.

Одной из основных проблем в современных исследованиях УНТ является контроль электронных свойств, которые зависят от структуры отдельной нанотрубки (хиральные индексы, распределение длины и диаметра, дефектность и т.д.). Таким образом, для получения УНТ с заданными характеристиками необходимо контролировать структуру отдельных нанотрубок. Для решения этой проблемы было разработано несколько способов получения углеродных нанотрубок.

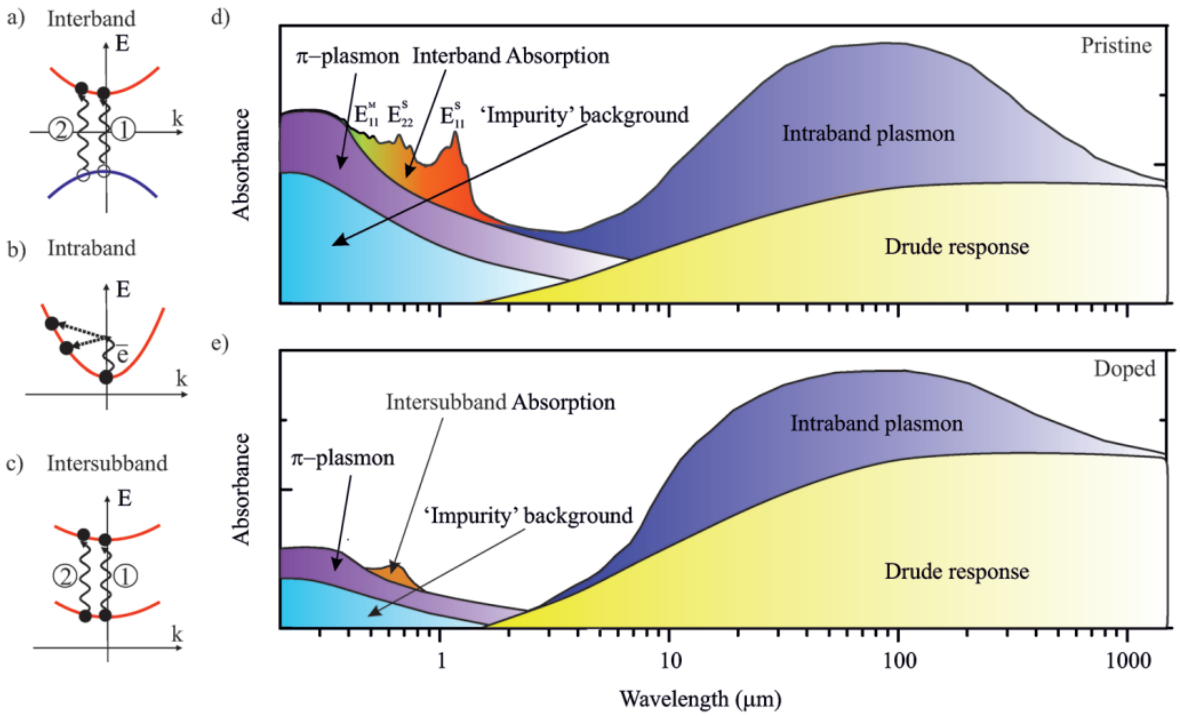


Рисунок 6. Схемы, иллюстрирующие a) межзонные, b) внутризонные и c) межподзонные оптические и физические процессы. Типичные спектры поглощения ОУНТ до (d) и (e) после легирования. Желтая и темно-синяя заштрихованные области представляют внутризонное поглощение (Друде и плазмонные реакции свободных носителей заряда). Светло-голубая область представляет собой примесный фон (вклад π—плазмона графена, аморфного углерода, наночастиц катализатора и т.д.), Фиолетовая - π-плазмон графена, аморфного углерода, наночастиц катализатора и т.д. ОУНТ. Оранжевый — межподзонный плазмон ОУНТ. [16]

1.2. Методы синтеза однослойных углеродных нанотрубок

Технологическая сложность «атомарной пересборки» углеродных нанотрубок, обусловленная высокой температурой плавления, химической стабильностью и многообразием форм углеродных материалов, предопределяет критическую значимость настройки их свойств в ходе синтеза. Множество методов получения нанотрубок было развито за последние десятилетия. Эти методы можно разделить на две группы в зависимости от формирования промежуточных углеродных частиц: высоко- (часто называемые в литературе «физическими») и низкотемпературные («химические») методы.

Отличительной особенностью высокотемпературных методов, к которым относятся, например, дуговой разряд, лазерная абляция и индуктивный нагрев [17–20], является то, что они основаны на трансформации углерода через «испарение-конденсацию», что объясняет их второе часто встречающееся название (физические методы); как правило, при использовании твердого углеродосодержащего предшественника (обычно графита) в ходе синтеза происходит трансформация во множество углеродных продуктов, начиная от фуллеренов и заканчивая нанотрубками. Важно отметить, что и в «химических методах» могут протекать физические процессы (и наоборот), так как внедрение катализаторов позволяет структурировать углерод, повысив селективность процесса по отношению к нанотрубкам. Наиболее распространенные физические методы роста нанотрубок, а именно методы синтеза УНТ с использованием дугового разряда и лазерной абляции, исторически были разработаны первыми. Однако в настоящее время эти подходы в основном «вытеснены» методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), где рост УНТ протекает при относительно низких температурах, как правило, 180 – 1200 ^{o}C [20,21]. CVD относится к низкотемпературным (химическим) методам производства углеродных нанотрубок и включает разложение углеродосодержащего соединения (*например*, углеводорода, спирта, CO), катализируемое наночастицами металлов (в большинстве случаев), которые также служат центрами для формирования углеродных нанотрубок. Каждый метод имеет свои особенности и позволяет синтезировать УНТ, различающиеся по степени дефектности, длине, морфологии, диаметру и распределению по хиральности. Так как оба подхода зачастую используют железные катализаторы для трансформации

углерода, то они могут быть наглядно проиллюстрированы с помощью фазовой диаграммы, демонстрирующей два пути движения к твердым углеродным отложениям (Рисунок 7).

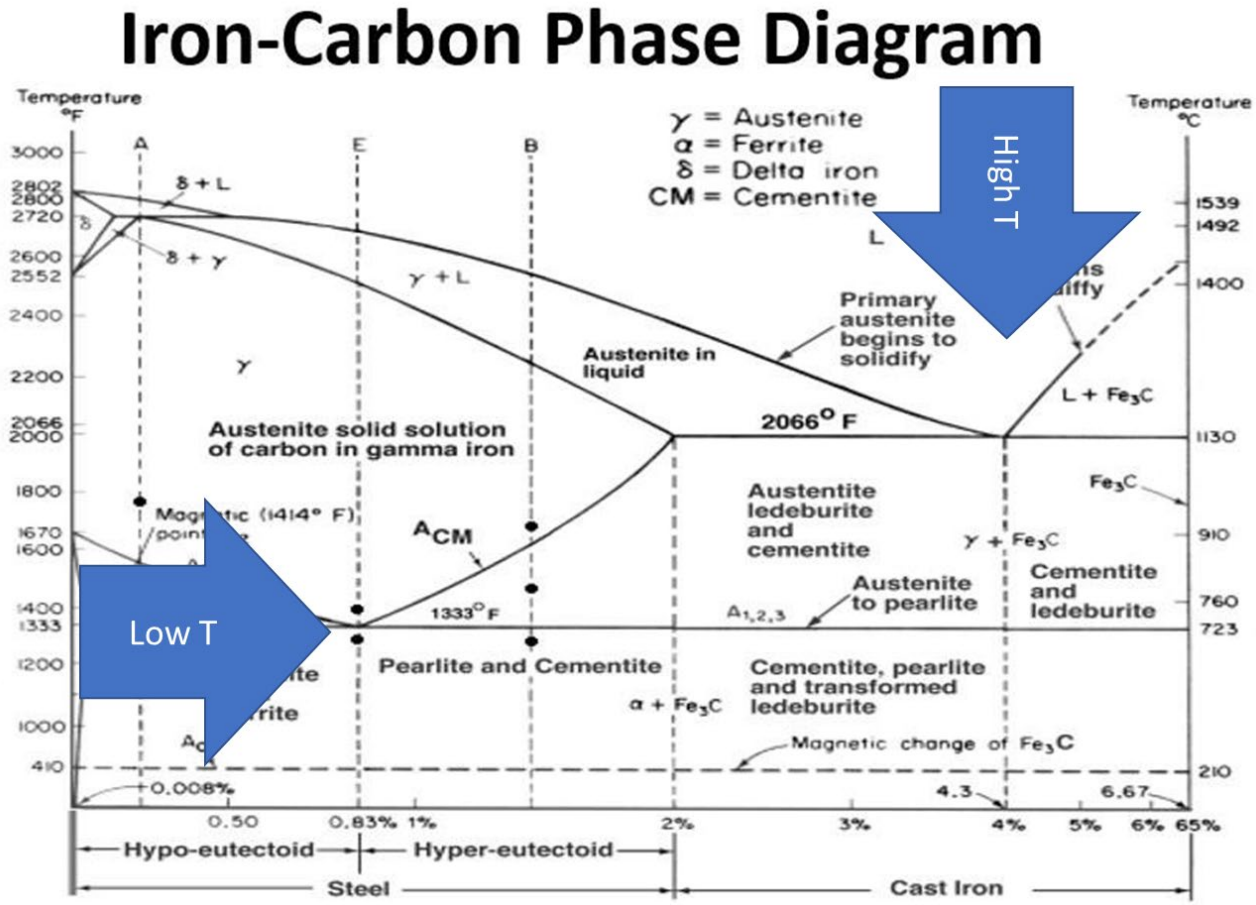


Рисунок 7. Адаптированная фазовая диаграмма «железо-углерод» (источник [22]), иллюстрирующая два основных подхода по получению углеродных наноматериалов: низко- (low T) и высокотемпературными методами (high T).

Метод дугового разряда относится к физическим методам синтеза углеродных нанотрубок с использованием высоких температур (выше 1700°C), что обычно обеспечивает синтез нанотрубок с меньшим количеством структурных дефектов по сравнению с другими методами. Данный метод (Рисунок 8) использует электрический дуговой разряд между двумя водоохлаждаемыми графитовыми электродами (чистыми или с включением каталитического материала) диаметром, например, порядка 10 мм и расстоянием между ними около 1-2 мм. Камера с электродами заполнена инертным газом (He, H_2, N_2) при пониженном давлении (50-700 мБар). Разница потенциалов между

электродами, вызывает возникновение плазменного шнура в зазоре между электродами. Температура в плазменной зоне может достигать нескольких тысяч градусов (3000-6000 К). Такая высокая температура вызывает испарение материала с поверхности анода (графитового стержня) со скоростью 0,02-1 г/мин. Испарившиеся атомы углерода затем конденсируются в наноструктуры различной формы, включая углеродные нанотрубки; однако основная часть произведенного материала осаждается на катоде в виде сажи. Состав анода оказывает большое влияние на получаемый материал. В случае использования чистого графита наблюдается образование многослойных углеродных нанотрубок, фуллеренов, графита, атомарного углерода. При добавлении металлического катализатора (Co, Ni, Fe, *и т.д.*) в анод появляется возможность получения однослойных углеродных нанотрубок.

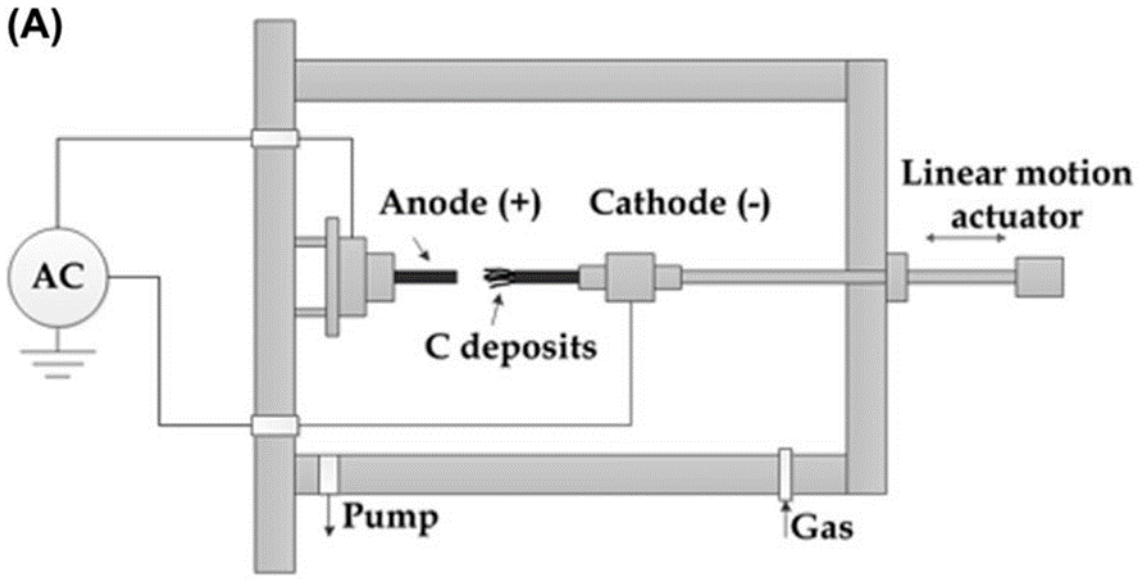


Рисунок 8. Схематическое изображение установки дугового разряда для синтеза углеродных нанотрубок [23].

Метод дугового разряда является пионерским, исторически первым, примененным для производства углеродных нанотрубок. Он подтолкнул научное сообщество к изучению этого материала и разработке новых методов его синтеза. Однако этот метод не позволяет контролировать параметры синтезированного продукта, важные для его применения (чистоту, состав, длину УНТ, распределение по хиральности), и не может быть масштабирован для крупного промышленного производства материала.

Метод лазерной абляции для производства УНТ был впервые описан Guo [19] и соавторами. Этот метод использует подход, аналогичный методу дугового разряда для синтеза УНТ (Рисунок 9). Как правило, это графитовая мишень с металлическим катализатором (обычно 0,5-1%) в кварцевой трубчатой печи (1200°C) с инертным газом при пониженном давлении (~700 мБар). Лазер с высокой мощностью пучка испаряет материал с поверхности графитовой мишени, а образовавшиеся углеродные частицы потоком инертного газа переносятся из высокотемпературной зоны на конический водоохлаждаемый медный коллектор непосредственно за пределами печи.

Этот метод позволяет синтезировать высококачественные ОУНТ с низким содержанием металлических примесей. Однако у метода есть ряд недостатков, а именно необходимость высоких энергозатрат, дорогие высокочистые графитовые стержни, низкая масштабируемость и низкая доля индивидуальных нанотрубок [24].

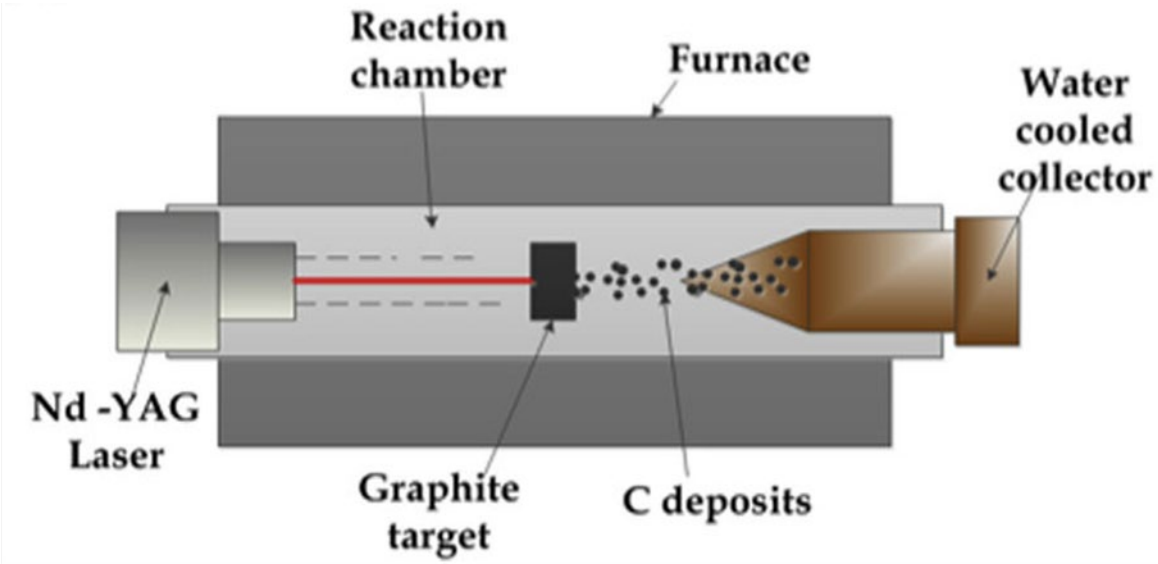


Рисунок 9. Схематическое изображение установки лазерной абляции для синтеза углеродных нанотрубок [23].

Важно отметить, что оба высокотемпературных метода отличаются тем, что обеспечивают получение УНТ чрезвычайно высокого качества благодаря высокой температуре нуклеации (зародышеобразования) и роста. Однако, их недостатки существенно ограничивают широкое применение. Низкая масштабируемость, высокие энергозатраты, а также высокая доля агломерации нанотрубок привели к необходимости

развития нового класса методов, одним которых стало химическое осаждение из газовой фазы (CVD).

Химическое осаждение из газовой фазы обеспечивает на сегодняшний день наиболее управляемый процесс для селективного производства нанотрубок с заданными свойствами. CVD можно упрощенно описать как разложение углеродосодержащего сырья (обычно углеводорода, спирта или оксида углерода) с помощью нанесенных катализаторов (обычно Fe, Co, Ni или их сплавов) с последующей трансформацией углеродных интермедиатов преимущественно в УНТ.

Существует множество методов синтеза CVD нанотрубок. Наиболее популярным является метода роста на подложке в неподвижном слое (Рисунок 10), который использует нанесение катализатора (обычно переходных металлов Fe, Ni, Co и др.) на термостабильный носитель (MgO, Al_2O_3). Известны несколько методов осаждения наночастиц катализатора, включая напыление, физическое осаждение из паровой фазы, окунание и т.д. Подложка с катализатором в керамической или кварцевой лодочке помещается внутрь высокотемпературного реактора, поддерживаемого при 700-1400°C. Хотя источник углерода может быть как в твердой, так и в жидкой форме, наиболее часто используется газообразная форма углеродосодержащего соединения (углеводороды или оксид углерода). В общем виде механизм роста углеродных нанотрубок в процессе CVD можно описать в несколько стадий: диссоциация углеродосодержащего прекурсора на поверхности катализатора, насыщение атомов углерода в металлической наночастице и выделение углерода из катализатора для формирования УНТ.

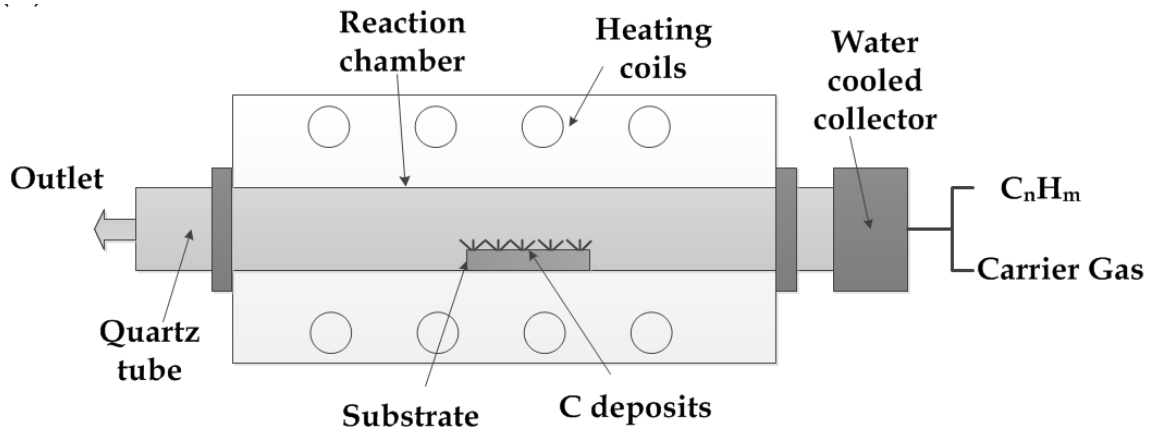


Рисунок 10. Схематическое изображение метода CVD с нанесенным катализатором на подложку для синтеза углеродных нанотрубок [23].

Механизмы роста в процессе CVD обычно делятся на два различных типа в зависимости от связи с подложкой: корневой (root growth) и верхушечный (иногда также называемый вершинным; tip-growth) (Рисунок 11B). Корневой рост характеризуется прикреплением каталитической наночастицы к поверхности подложки, и в этом случае необходимо учитывать взаимодействие подложка-частица. Напротив, верхушечный рост происходит, когда катализатор отрывается от поверхности подложки во время роста УНТ из-за слабого взаимодействия подложка-катализатор. Параметры, влияющие на характеристики получаемого материала, включают температуру и рабочее давление, тип источника углерода, природу, размер и предварительную обработку металлического катализатора, природу подложки и время реакции. Например, требуемая длина УНТ может быть достигнута за счет варьирования времени реакции, средний диаметр углеродной нанотрубки зависит от размера каталитических частиц. Метод CVD с нанесенным катализатором на подложку является универсальной техникой синтеза углеродных нанотрубок, предоставляющей возможность изготовления наноустройств. Однако этот метод не может обеспечить непрерывный синтез материала. Масштабируемость производства УНТ была достигнута путем разработки метода CVD с движущимся катализатором.

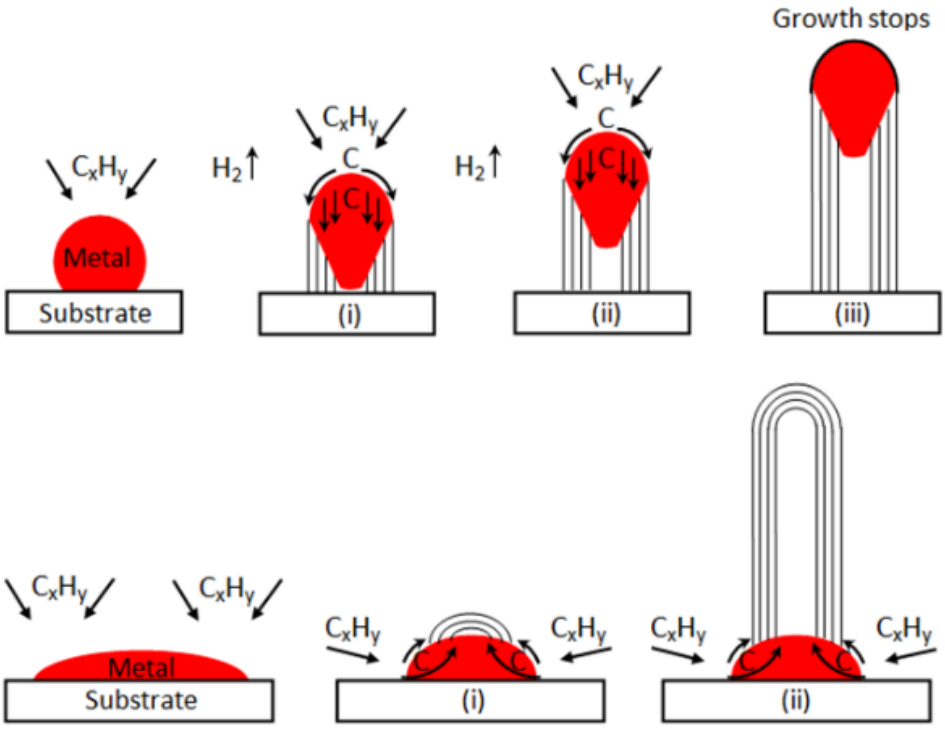


Рисунок 11. Механизмы роста углеродных нанотрубок: корневой и верхушечный механизмы роста [25].

Частным случаем реакторов с движущимся слоем катализатора с максимальным разбавлением катализатора является аэрозольный CVD (Рисунок 12), впервые предложенный в работах Насибулина и Кауппинена в начале нулевых годов двадцатого века [26–28]. В аэрозольном методе CVD рост углеродных нанотрубок происходит в газовой фазе на поверхности наночастиц катализатора, взвешенных в газовом потоке. Каталитические наночастицы могут быть получены *ex situ*, т.е. вне реактора, путем физического испарения материала катализатора (например, с помощью нагретого филамента) и затем перенесены с помощью газа-носителя в горячую зону, или образованы *in situ*, т.е. внутри реакционной зоны, путем разложения прекурсора катализатора (ферроцен, пентакарбонил железа, и т.д.) при относительно высокой температуре. Подобно процессу с подложкой, газ-источник углерода разлагается на поверхности наночастиц катализатора, растворяется и диффундирует внутрь частицы, затем, в зависимости от свойств каталитической наночастицы (диаметр, материал) и температуры, может высвобождаться в виде УНТ, покрывающих наночастицу графитовых слоев или

аморфного углерода. Аэрозоль синтезированных углеродных нанотрубок может быть осажден на фильтре в конце реактора, а затем легко перенесен на любую подложку.

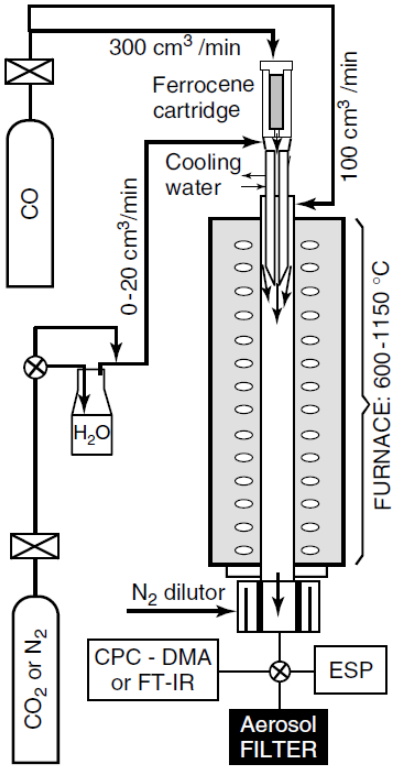


Рисунок 12. Схематическое изображение реактора синтеза УНТ с использованием в качестве предшественника катализатора ферроцена.[29]

Характеристики УНТ, полученных аэрозольным методом CVD, зависят от нескольких параметров, таких как метод получения катализатора, его состав и концентрация, температура и рабочее давление, концентрация и тип источника углерода, время реакции. Как и в CVD с подложкой, длина углеродных нанотрубок может регулироваться временем реакции путем варьирования расходов газов, подаваемых в реактор, а средний диаметр нанотрубок можно контролировать размером каталитических наночастиц. Механизм же роста может существенно отличаться от синтеза УНТ на подложке (Рисунок 13).

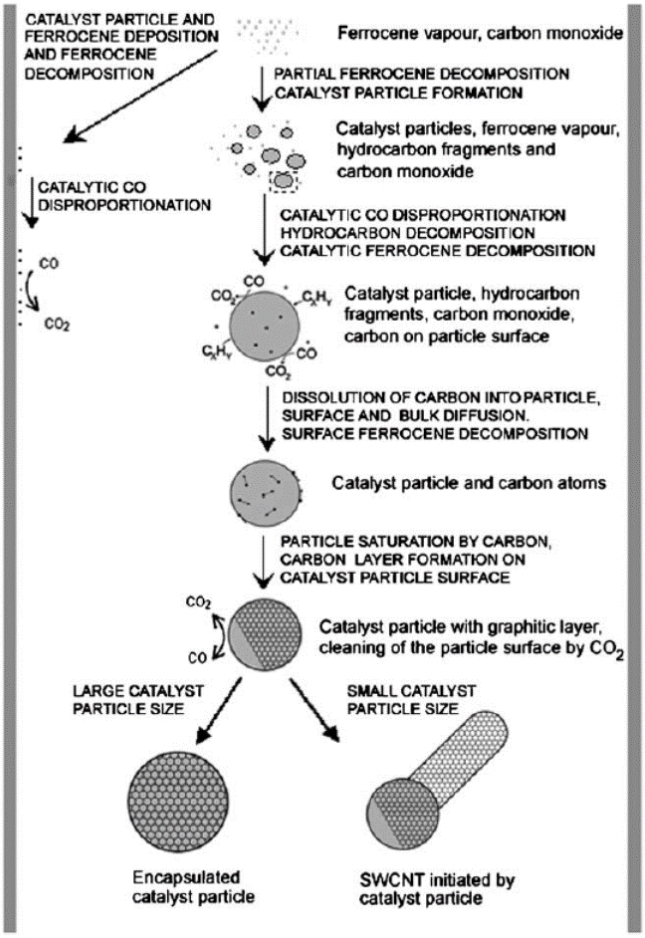


Рисунок 13. Схематическое изображение механизма роста в методе аэрозольного CVD [28].

Таким образом, аэрозольный метод CVD является наиболее перспективной технологией получения углеродных нанотрубок для производства электронных устройств. Он позволяет избежать повреждения материала во время последующей очистки, осаждать аэрозоль углеродных нанотрубок на любую подложку и обеспечивает подход к непрерывному синтезу высококачественных углеродных нанотрубок с возможностью регулирования их свойств и степени агломерации. Следует отметить, что данный метод позволяет получать уникальный материал – аэрозоль из индивидуальных углеродных нанотрубок и их агломератов, который сам по себе может быть потенциально интересным объектом для последующей модификации.

1.3. Особенности механизма роста нанотрубок

Полное описание механизма роста нанотрубок наряду с детальной кинетической моделью можно считать одной из главных сложностей на пути к получению углеродных нанотрубок с заданными характеристиками. Данному вопросу посвящен не один монументальный обзор, а целью настоящей главы является не глубокий пересказ этих работ для создания всеобъемлющей и сложной картины, что является скорее целью отдельной диссертации, но выявление основных особенностей и нерешенных проблем [28,30–33], в частности, в приложении к росту нанотрубок методом аэрозольного CVD.

Важно отметить, что, зачастую для описания механизма роста углеродных отложений приводят классические работы Baker и Endo, обсуждавших и изучавших в третьей четверти XX века рост углеродных нитевидных отложений. Так, еще в 1972 году Baker предложил знаменитую модель «пар-жидкость-твердое» (VLS; vapor-liquid-solid; Рисунок 14) для разложения ацетилена на Ni [34], рассматривая взаимосвязь «твердого» углерода с газообразным источником углерода через «жидкую» частицу металла. Интересно, что и эта модель основывалась более ранней работе для образования кремниевых вискеров (нитевидных кристаллов), опубликованной в 1964 [35]. В противовес предположению о жидкой форме металла, Endo и коллеги предложили другую модель «пар- твердое - твердое» (VSS; vapor- solid -solid) [36]. Эти модели применимы и к росту углеродных нанотрубок.

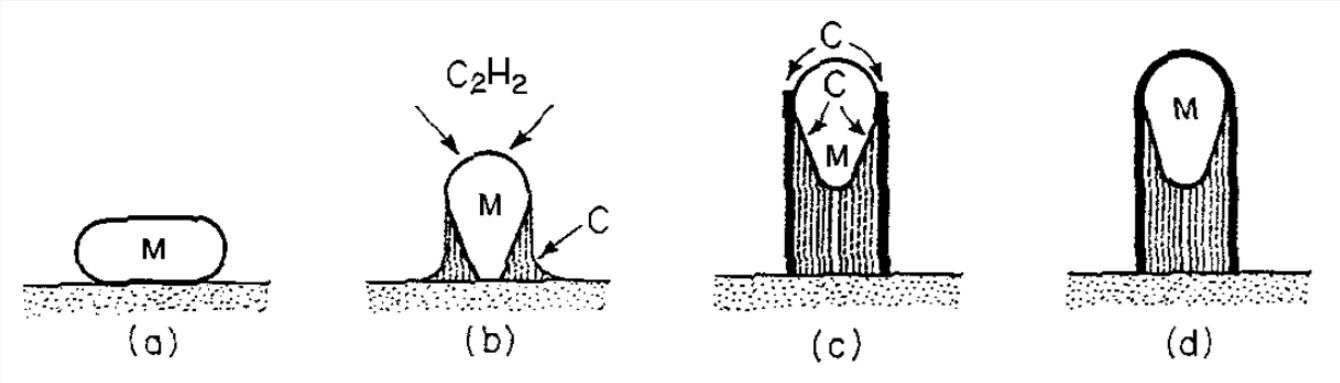


Рисунок 14. VLS модель роста нанотрубок [34].

Ввиду сложности метода для начала будет обсуждаться простейший случай аэрозольного CVD – роста ОУНТ на катализаторах на основе железа, полученных из ферроцена, через реакцию Будуара (диспропорционирование CO): $CO + CO \leftrightarrow C_s + CO_2$. Данная комбинация позволяет: (i) ограничить число химических реакций (реакция Будуара не имеет побочных продуктов или множественных путей [37]), (ii) избежать пиролиза источника углерода, который может происходить не только на поверхности катализатора [38], но и на поверхности УНТ [39], как в случае углеводородов, (iii) исключить из рассмотрения серосодержащие промоторы (поскольку они редко оказывают эффект для CO [40]), и (iv) рассматривать единичный акт зародышеобразования на частице катализатора (так как CO обеспечивает исключительно однослойные нанотрубки благодаря высокой стабильности).

Двигаясь в неизотермичном поле с не всегда ламинарными потоками реагенты и катализатор могут проходить несколько ключевых стадий роста, рассматривать, которые, вообще говоря, необходимо по отдельности: активация катализатора (все процессы, предшествующие зародышеобразованию нанотрубки), стационарный рост (классическая стадия катализа – сбалансированная реакция с образованием ключевого продукта, то есть нанотрубки, в ходе которой катализатор, согласно определению, многократно вступает в промежуточные взаимодействия каждый раз восстанавливая свой состав и не изменяясь) и дезактивация (объединяет все побочные процессы, протекающие в каталитической системе и в конечном счете снижающие скорость роста УНТ).

Важно отметить, что четкую границу между стадией роста и стадией дезактивации выделить не всегда удается. Действительно, в отличие от классических каталитических процессов, где зачастую все трансформации осуществляются в окрестностях одного активного центра (даже если он и расположен на массивной частице), в случае роста нанотрубок превращения «размазаны» по всей каталитической частице – на одном интерфейсе (границе раздела фаз) происходит разложение источника углерода, в то время как встраивание образовавшихся углерод-содержащих промежуточных соединений (интермедиатов), может происходить, вообще говоря, в нескольких нм от места разложения. Таким образом, эти две границы раздела фаз (интерфейса) не связаны

«мгновенным откликом», и источник углерода разлагается на поверхности «без прямого контакта» с нанотрубкой, «не зная, что там происходит». В связи с этим ключевым является баланс скоростей в этих двух зонах катализатора, без которого мы можем столкнуться с избыточным образованием углерода на границе раздела фаз, свободной от ОУНТ.

Следует также отметить, что в отличие от CVD на носителе, для аэрозольного CVD мы обычно ограничены в возможностях наблюдения УНТ после роста, ввиду сложности стабилизации аэрозольной частицы размером в несколько нанометров для оценки картины роста, особенно в неоднородном температурном поле. Вот почему наблюдение механизма для аэрозольного CVD является косвенным и, как правило, опирается на апостериорное (постфактум) наблюдение результатов процесса (хотя *in situ* отбор проб нанотрубок в различных точках вдоль оси реактора для последующего анализа УНТ и частиц катализатора методами ПЭМ (TEM) и РФА (XRD) возможен, как показали Анисимов и др. [41]; однако эти измерения все еще не проводятся в режиме реального времени).

Основываясь на предыдущих обзорах и накопленных знаниях, можно описать принципиальную схему механизма роста УНТс выделением по основным этапам эволюции катализатора (активация, стационарный рост и дезактивация), ключевым превращениям, происходящим в ходе данного процесса, и схематическим графикам изменения размера частиц катализатора и концентрации углерода в частице катализатора (Рисунок 15**)**. Стадия активации является наиболее сложной и содержит большинство ключевых реакций. Процесс начинается с впрыска ферроцена в реактор с последующим термическим разложением пара (при температуре > ~400 °C [42]). Разложение ферроцена ($(Fe(C_5H_5)_2$) приводит к образованию атомов железа в газовой среде и различных углеводородных частиц. [43] Поскольку равновесная концентрация атомов железа даже при 1100 °C составляет ~0,02 ppm (частей на миллион, млн$^{-1}$) [44], что значительно ниже концентраций ферроцена (обычно ~1 млн$^{-1}$ (ppm) [45]), пар железа находится в пересыщенном состоянии, и происходят нуклеация и последующая конденсация атомов железа на кластерах Fe с последующей агломерацией. [46,47] По мере движения потока в

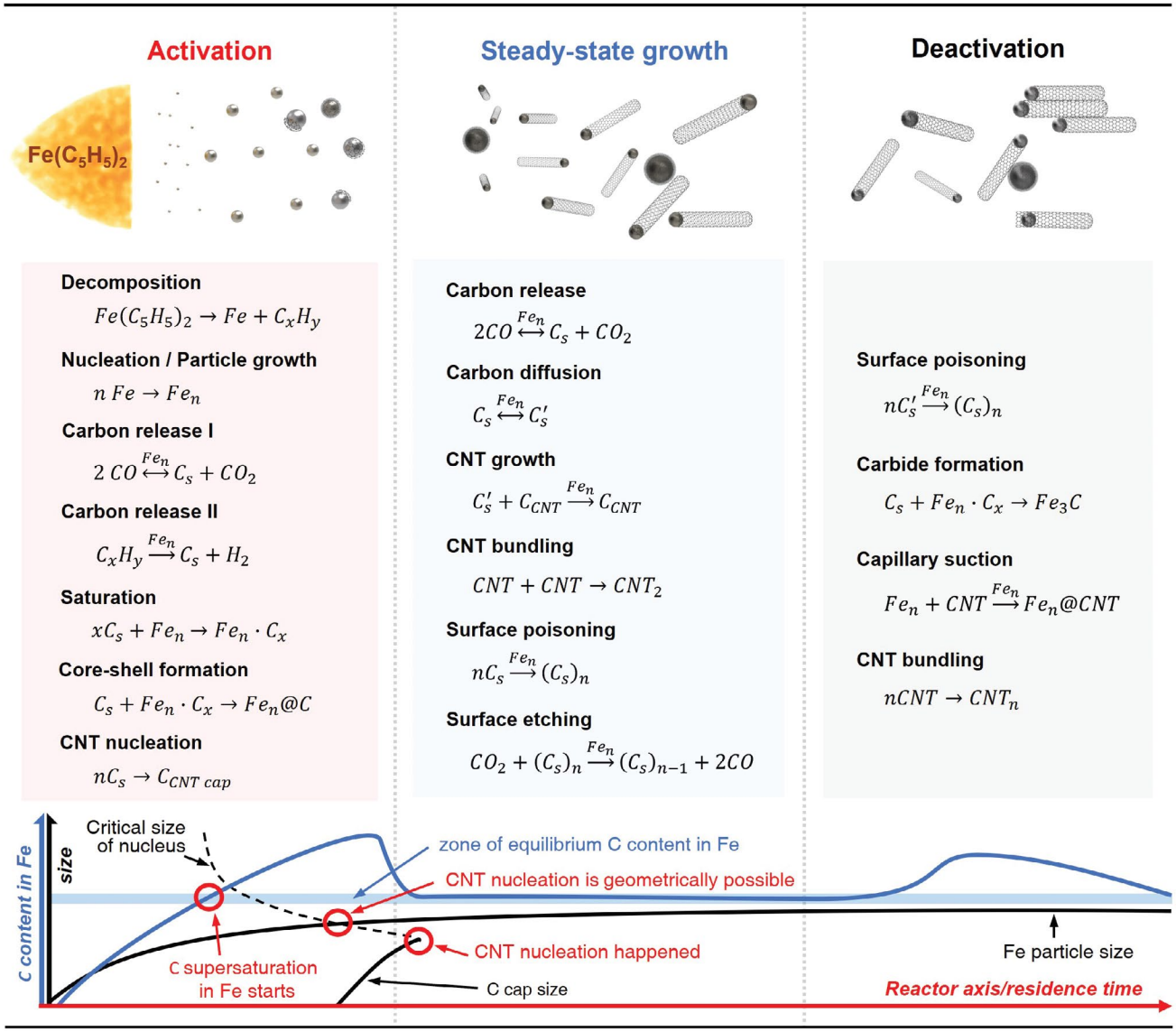


Рисунок 15. Принципиальная схема механизма роста УНТ в процессе аэрозольного CVD (сверху), основные химические реакции, происходящие на примере процессе, основанного на реакции Будуара на катализаторе на основе Fe (в центре), и схематические графики изменения размеров частиц и содержания углерода в зависимости от времени контакта в соответствии с основными стадиями эволюции катализатора: активация, стационарный рост, дезактивация [48].

горячую зону реактора, источник углерода начинает разлагаться на поверхности новообразованных частиц Fe, что приводит к высвобождению углерода и его растворению. Оба процесса могут происходить одновременно [49]. Согласно классической теории зародышеобразования Becker и Doring [50] и её применению к росту УНТ Кузнецовым [51], образование стабильной углеродной "шапочки" (cap), скорее всего, происходит известному механизму ярмолки (yarmulke). [52–54] Интересно, что в отличие от

классической модели нуклеации, размер нанотрубки ограничен не только энергетически (т.е., через уровень пересыщения, влияющий на критический радиус – математическое термодинамическое выражение для стабильного зародыша новой фазы [55]), но и геометрически (поскольку ожидается, что в ходе нуклеации не только требуется определенное пересыщение, но и размер получаемой углеродной наночастицы не может превышать размер катализатора [51]). Затем нуклеация происходит относительно быстро, что согласуется с общими наблюдениями для роста CVD – диаметр УНТ сравним с диаметром частицы катализатора или меньше него. [56–58] Корреляция между диаметром нанотрубки и размером частицы катализатора позволяет оценить стадию активации катализатора с помощью измерений диаметра УНТ. Таким образом, например, отслеживая изменения положения пика S_{11}, можно сделать выводы о сдвигах во времени активации катализатора, поскольку частицы катализатора постоянно растут до момента зародышеобразования нанотрубки, [59] и, в свою очередь, сравнивать условия синтеза. Следует также упомянуть, что, если рост частицы опережает насыщение, нуклеация нанотрубки может не произойти, что приведет к образованию неактивных частиц типа "ядро-оболочка".

Граница между стадиями стационарного роста и дезактивации катализатора довольно размыта. Действительно, каталитическая активность может постепенно снижаться как в течение минут и часов, мало влияя на производительность катализатора со временем катализатора в несколько секунд (типичным для аэрозольного CVD), так и в течение кратких промежутков времени, не превышающих одной секунды (характерно для высокотемпературных методов синтеза). Перечислим возможные процессы, которые могут привести к дезактивации: отравление поверхности (углеродом), образование карбида, капиллярное втягивание (характерное для многослойных углеродных нанотрубок) и объединение УНТ в пучки (bundling). Все они подавляют рост УНТ, либо ограничивая поток углерода к поверхности катализатора (отравление, втягивание, объединение в пучки), либо замедляя одну из возможных лимитирующих стадий (т.к. образование карбида ингибирует диффузию углеродных интермедиатов). Некоторые процессы дезактивации можно смягчить, например, изменением фазового состава катализатора (для получения

металлических фаз, стабильных в отношении образования карбида [60]) или добавлением мягких окислителей (воды, диоксида углерода и т.д.) для уменьшения углеродного отравления. [59,61].

Понимание лимитирующих скорость стадий и основных путей дезактивации является ключом к масштабированию процесса аэрозольного CVD. Тем не менее, данный вопрос пока остается вне должного внимания. В целом, в области CVD необходимо упомянуть DFT модель [62], позволившую выделить несколько режимов роста углеродных нанотрубок (УНТ) с характерными кинетическими особенностями (Рисунок 16), среди которых: «адсорбционный контроль» (скорость-лимитирующая – разложение источника углерода), «поверхностный контроль» (диффузия по поверхности как самая медленная стадия), диффузионный контроль (диффузия в объеме частицы) и, наконец, десорбционный контроль (самая медленная стадия – десорбция газообразных продуктов реакции (водород в данном случае)).

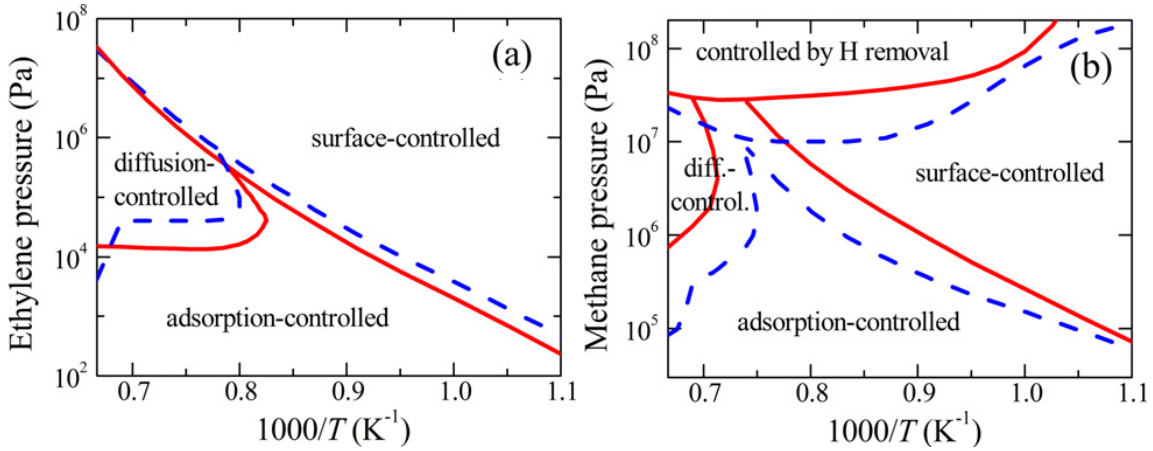


Рисунок 16. «Фазовые диаграммы» CVD нанотрубок для роста в среде CH_4 (a) и C_2H_4 (b), выявляющие разные кинетические режимы. [62]

Таким образом, во время роста углеродных нанотрубок совокупность физических и химических процессов формирует сложную картину жизненного цикла катализатора. Комплексное взаимодействие процессов, в сочетании с неизотермическими и нестационарными характеристиками CVD, создает многомерное химическое пространство, которое сложно, но интересно, а главное важно исследовать. Несмотря на то, что для простоты объяснения обсуждался в основном монооксид углерода в качестве единственного источника углерода, ни одна из упомянутых выше реакций не является

специфичной только для CO в механизме роста нанотрубок, и каждая из них может быть применена к методам синтеза CVD на основе углеводородов или спиртов, широко используемых в качестве источника углерода. Например, химические уравнения изменятся для стадии высвобождения углерода (например, C_xH_y превращается в водород и углерод вместо диспропорционирования CO), тогда как травление может осуществляться водой вместо диоксида углерода [63,64]. В то же время синтез на основе углеводородов включает новые процессы, такие как некаталитическое термическое разложение в объеме реактора или на поверхностях (пиролиз), промотирование роста нанотрубок серой, которое само по себе является сложным и запутанным процессом (Рисунок 17), а также десорбция промежуточных продуктов (полиароматических углеводородов).

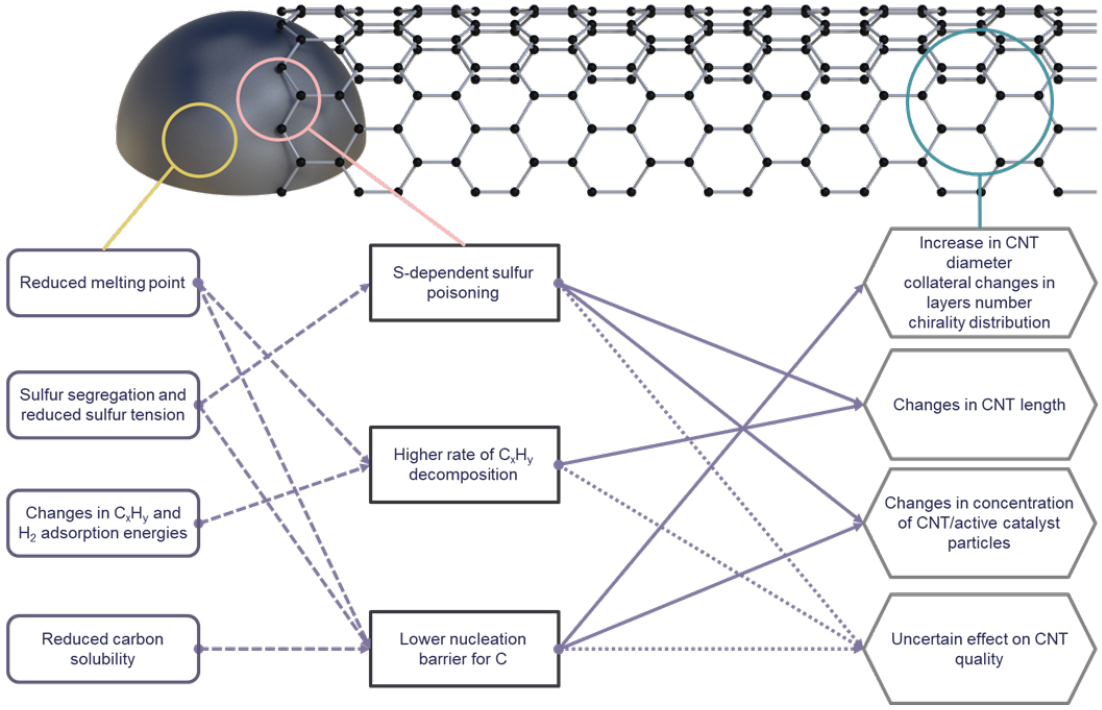


Рисунок 17. Влияние серы на рост УНТ методом CVD[65].

Таким образом, синтез УНТ является сложным и многостадийным процессом с большим количеством нелинейно связанных параметров. Стандартные подходы к систематическому изучению механизма роста привели хоть и к существенному, но ограниченному прогрессу. В тоже время параллельное развитие такой области знаний как машинное обучение, хорошо зарекомендовавшей себя для решения сложных многопараметрических задач, способно обеспечить импульс в развитии понимания механизма роста УНТ.

1.4 Многообразие продуктов на основе углеродных нанотрубок

Понимание механизма роста УНТ является ключом к тонкой настройке атомарной структуры для получения углеродных нанотрубок с заранее заданными свойствами: уровнем дефектности, распределением по длине, диаметру и даже хиральности. Таким образом, оптимальные методы синтеза и функционализации нанотрубок должны обеспечить «комфортную навигацию» в сложном и многомерном химическом пространстве такого семейства материалов, как УНТ. Тем не менее, атомарная структура не является материалом как таковым, а множество свойств УНТ, вообще говоря, обеспечиваются другими особенностями.

За более чем три десятилетия бурного развития тематики углеродных нанотрубок в литературе и на рынке сформировалось множество материалов на основе УНТ. Так, основанная в РФ компания OCSiAl помимо профильного продукта в виде порошка ОУНТ под маркой Tuball реализует суспензии и концентраты (мастербатчи) нанотрубок, покрывая линейку почти в два десятка продуктов [66,67]. Популярный химический маркетплейс Sigmaaldrich.com предлагает более 30 продуктов на основе нанотрубок, включая ОУНТ, МУНТ, двухслойные УНТ, а также дисперсии, леса (вертикально-ориентированные массивы) и пленки. Наконец, другой популярный агрегатор наноматериалов – cheaptubes.com предлагает десять продуктов на основе МУНТ, дюжину – на основе ОУНТ, а также более пятидесяти наименований нанотрубок с разными функциональными группами, выделяя при этом короткие и графитизированные (обработанные при 2800 ºС в инертном газе; отличаются низкой степенью дефектности стенок [68]) углеродные нанотрубки в отдельный класс материалов. Важно отметить, что количество предложенных в академической литературе изделий и материалов существенно больше. Подобное множество продуктов лишний раз подтверждает известный тезис о том, что **для каждого применения нужен материал с заданным для данного случая набором свойств**.

Интересно, что индивидуальная углеродная нанотрубка является при этом строительным блоком ряда устройств. Так, Yan и соавторы обсуждают особенности

формирования структур из одиночных нанотрубок на подложке [69], отмечая, что несмотря на определенные успехи в области одиночных устройств создание ориентированных структур с заданной геометрией является ключом к возможному широкому внедрению. При этом данный продукт наиболее чувствителен к примесям и требует высокой степени контроля за свойствами, что привело к созданию большой ветви исследований, изучающих выделение ОУНТ заданной хиральности [70,71]. Одним из лидеров в создании нанотрубок на подложке является команда проф. Fei Wei, которая не только удерживает рекорд в области создания индивидуальных углеродных нанотрубок практически метровой длины [72], но и успешно синтезирует структуры с заранее заданной геометрией [73], что достигается в том числе благодаря развитию оригинальных «движущихся» CVD установок (Рисунок 18).

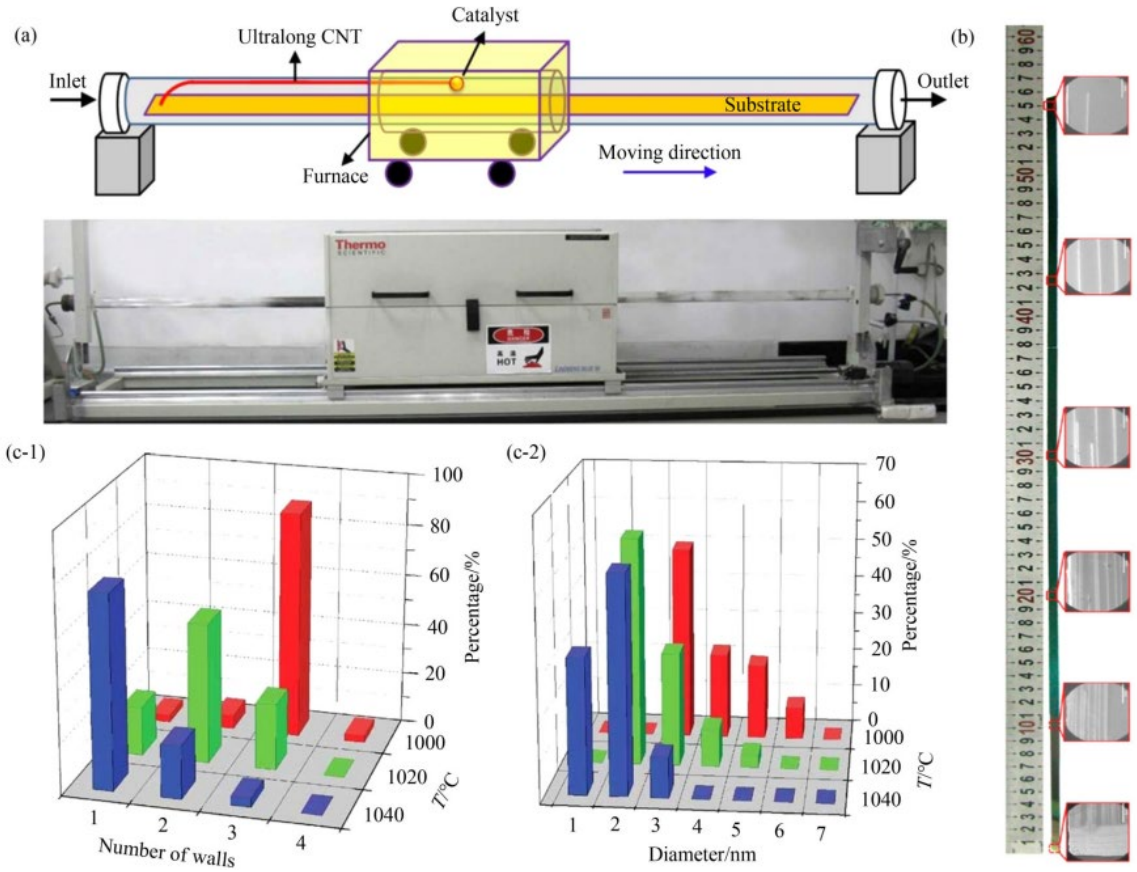


Рисунок 18. (a) Схема и фотография движущейся печи для получения индивидуальных УНТ субметровой длины. b) – снимки РЭМ и фотография подложки с индивидуальными УНТ с длиной вплоть до 55 см; распределение количества стенок (c1) и внешних диаметров УНТ (c2) в зависимости от температуры синтеза. [74]

Для большинства других продуктов на основе УНТ строительным блоком являются не индивидуальные объекты, а агломераты нанотрубок [75]. Важными работами, анализирующими множество возможных материалов на основе нанотрубок явились обзоры Liu и соавторов [76], а также Wu и коллег [77]. Авторы [76] выделяют 1D, 2D и 3D продукты (Рисунок 19) на основе нанотрубок к которым относят соответственно нити (1D), тонкие пленки (2D), а также леса и аэрогели (3D), заостряя внимание на том, что отдельное рассмотрение позволяет выделить новые свойства, «привносимые» сборкой УНТ в материалы на их основе (например, эластичность и гибкость тонких пленок УНТ на эластомерах). Аналогичного подхода придерживаются Wu и соавторы (Рисунок 20), выделяя 1D (нити) 2D (пленки) и 3D объекты (аэрогели), а также присваивая в качестве новых такие свойства как протяженность (нити) и возможность стабилизации без носителя (аэрогели).

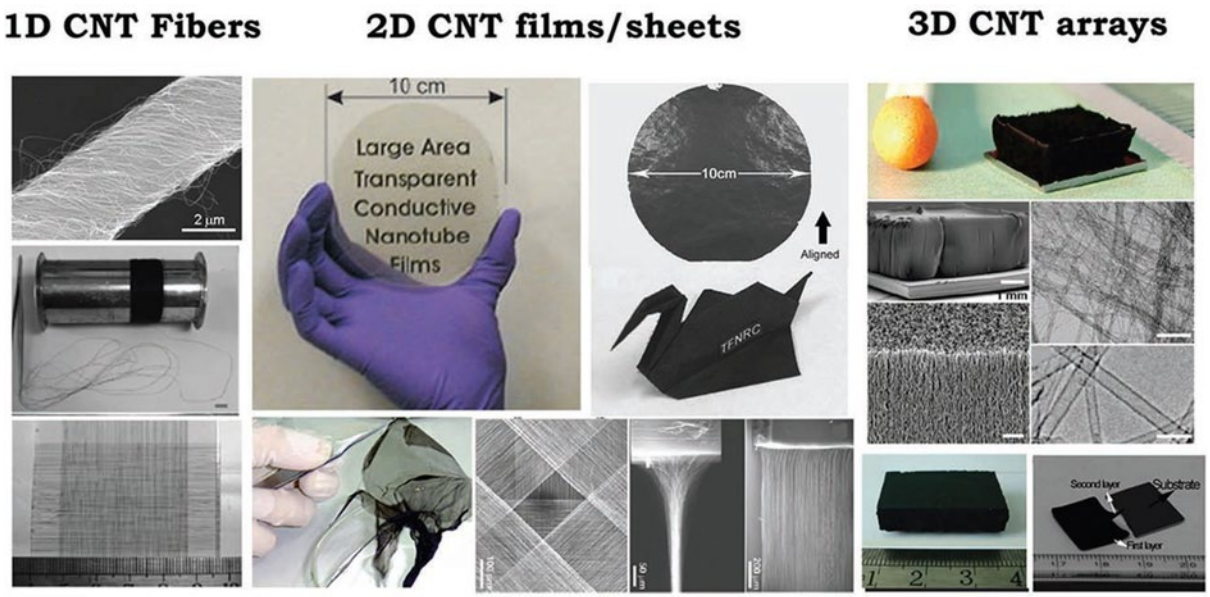


Рисунок 19. Варианты различных продуктов на основе УНТ 1D (нити), 2D (тонкие пленки), а также 3D структуры (леса и аэрогели) с характерными фотографиями [76].

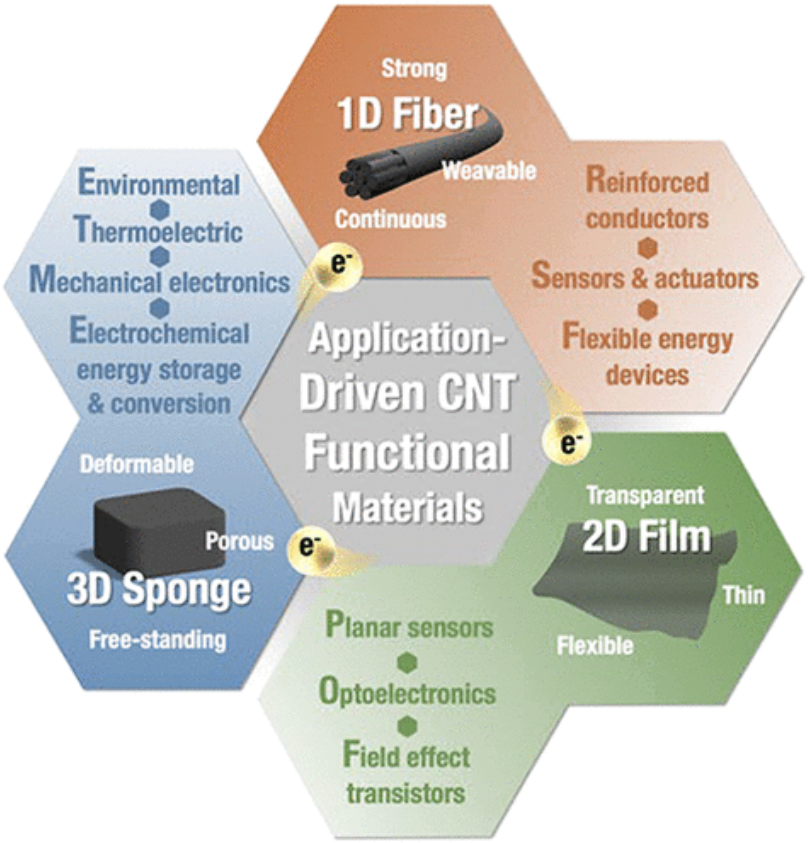


Рисунок 20. Диаграмма, иллюстрирующая 1D, 2D и 3D структуры на основе углеродных нанотрубок с уточнением новых свойств и ключевых приложений [77].

Следует отметить, что обсуждение важности агломерации и морфологии (характеристика материала, сформированного из определенных строительных блоков и включающая в себя форму, размер и пространственную организацию этих блоков) часто встречается в литературы лишь для заданного продукта. Так, Zhang и соавторы [78] обсуждают взаимосвязь эффектов, влияющих на эксплуатационные характеристики полимерных композитов на основе нитей из МУНТ, рассматривая как эффекты от самих нанотрубок, так и от их агломератов, а также самих нитей и композитных материалов в целом (Рисунок 21a). Подобное рассмотрение позволяет внедрить методы, влияющие именно на морфологию, например, смачивание жидкостью, приводящее к стягиванию углеродных нанотрубок при её высыхании, что позволяет снизить пористость материала (Рисунок 21b). Важно отметить, что семейство продуктов на основе углеродных нанотрубок позволяет удовлетворить в широких пределах требованиям различных сред по прочности и эластичности, что превосходит классические решения (Рисунок 22).

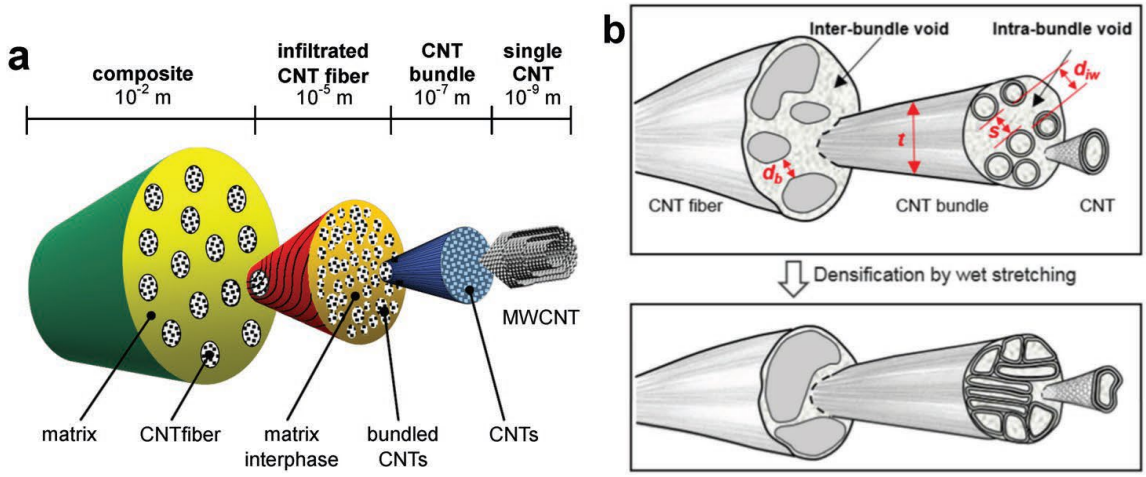


Рисунок 21. a) Схема иерархической структуры в композитах на основе волокон УНТ. Композит, в котором волокна УНТ встроены в матрицу. Каждое волокно УНТ содержит множество агломератов нанотрубок, окруженных матрицей. Каждый пучок содержит множество уплотненных отдельных УНТ. Обозначена диаметральная шкала каждого иерархического уровня. b) Эволюция структуры волокна УНТ при растяжении в смоченном состоянии.[78]

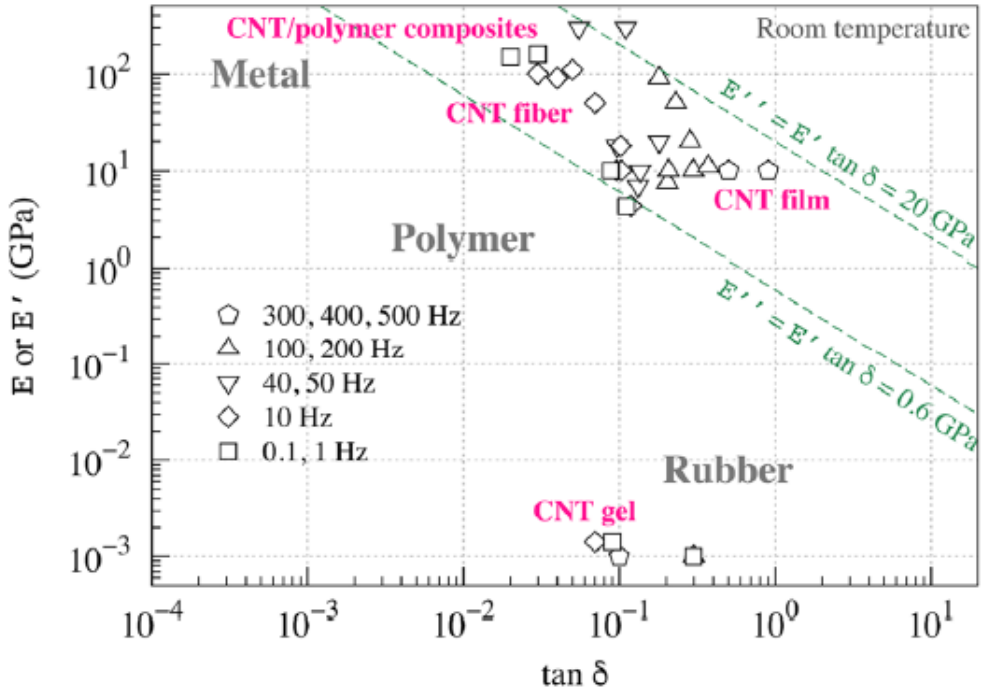


Рисунок 22. Взаимосвязь модуль Юнга и механического напряжения для разных структур на основе УНТ в сравнении с «классическими» материалами. [78]

Обсуждение особенностей морфологии также встречается и для таких продуктов, как аэрогели и пленки. В работе [79] Илатовский и соавторы продемонстрировали концепцию

«рационального дизайна» пленок, обсуждая, в частности, оптимальную геометрию высоко проводящей пленки (Рисунок 23).

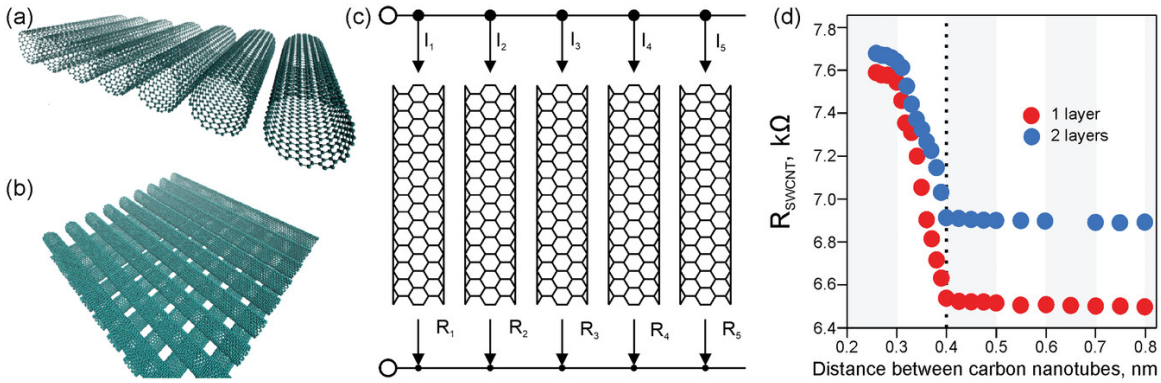


Рисунок 23. a) однослойные и b) двухслойные пленки на основе ориентированных ОУНТ; в) эквивалентная схема пленки из выровненных ОУНТ; d) сопротивление одной ОУНТ в эквивалентной схеме в зависимости от расстояния между ОУНТ. [79]

Таким образом, следует отметить, что понимание важности взаимной организации строительных блоков материала, являющийя частью его морфологии, выходит на первые роли по мере перехода от изучения особенностей материала к его потенциальному внедрению. Тем не менее, важно подчеркнуть противоречия в предложенных выше классификациях. Во-первых, при разделении продуктов на 1D, 2D и 3D авторы отталкиваются от конечных структур, исключая из рассмотрения, например, вариации свойств для пленки нанотрубок при разных толщинах, а для нитей – при разных диаметрах. Более того, рассмотрение леса нанотрубок как 3D структуры аналогичной аэрогелю не позволяет учесть эффекты ориентированности. Во-вторых, часть «новых свойств» продуктов (т.е. тех, что не определяются атомарной сборкой самой нанотрубки) не распространена на другие (например, и нити, и пленки нанотрубок могут быть свободностоящими, а не только аэрогели). В-третьих, значительная часть продуктов на основе нанотрубок не учтена. Действительно, индивидуальные нанотрубки, мембраны или, например, порошок УНТ являются значимыми объектами исследования, следовательно они также заслуживают отдельного внимания. Например, в недавней работе Butt и соавторов было показано, что прессование порошка ОУНТ в брикеты высокой плотности позволяет избежать их аэрозолизации при эксплуатации и сохранить при этом их эксплуатационные характеристики[80]. Наконец, в-четвертых, развитие современных

устройств связи и метаматериалов [81–83] требует дополнительной дискуссии о взаимосвязи свойств материалов на основе УНТ с их структурой в широком смысле.

Перспективным для обсуждения подходом является классификация материалов на основе углеродных нанотрубок исходя из степени их ориентированности и количества осей для ориентации в трехмерном пространстве. В таком случае для порошков и аэрогелей доступны все три оси ориентации в пространстве, в то время как для пленок и свободно стоящих мембран – только две (в плоскости пленки), а для индивидуальных УНТ, лесов и нитей такая ось лишь одна. Рисунок 24 иллюстрирует представленную классификацию продуктов с учетом количества опубликованных работ с 1991 г. и технологий их синтеза методом CVD или обработкой суспензий нанотрубок.

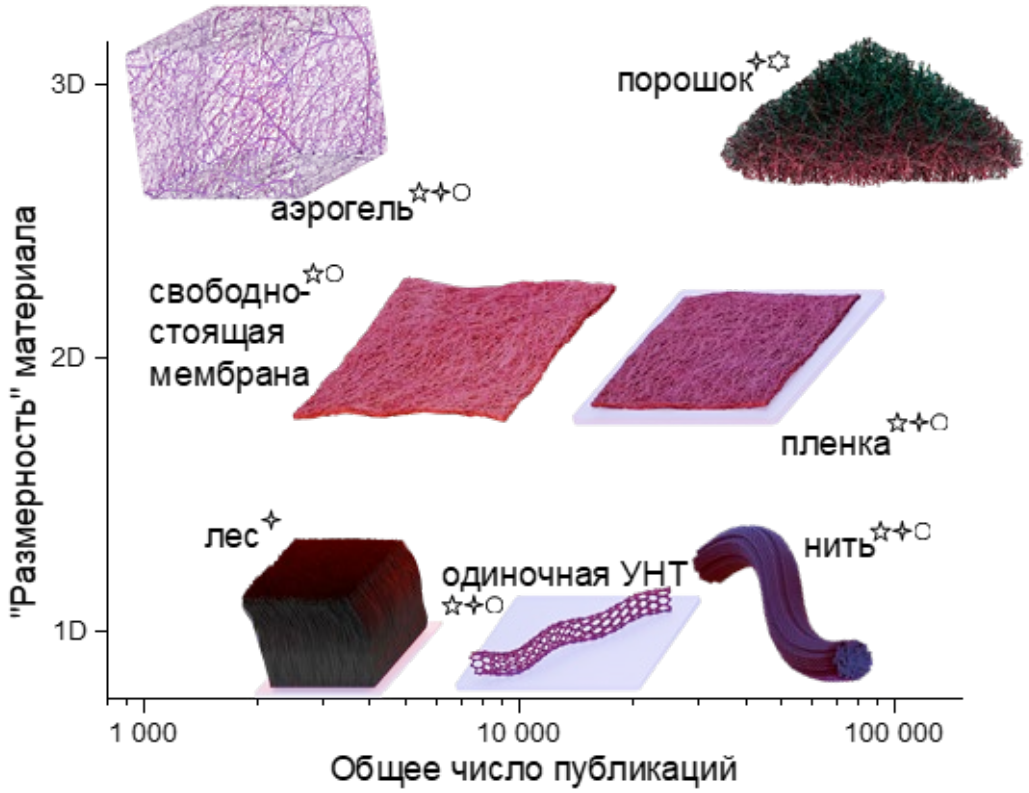


Рисунок 24. Продукты на основе углеродных нанотрубок в зависимости от ориентации.

Таким образом, для создания компонентов и прототипов устройств на основе нанотрубок необходимо принимать во внимание и саму организацию материала на уровне агломератов, морфологии и т.д. Появляющиеся же «новые свойства» предоставляют дополнительные возможности для тонкой настройки материалов.

1.5. Методы синтеза графена

Графен, безусловно, один из знаковых материалов XXI века, который явился флагманом яркого развития двумерных материалов. Начиная с прорывной статьи Гейма и Новоселова [84], графен «приобрел» множество форм. Как и многие «горячие материалы» в свое время, графеном называли широкий класс соединений с уникальными свойствами, начиная от 2D кристаллических монослоев и заканчивая расщепленными чешуйками малослойного графита. Важно отметить, что широкий интерес к графену обусловил существенный прогресс для всех вышеупомянутых графенов, а современные рекомендации международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC) предлагают использовать только это название для однослойных объектов, однако термин графен распротраняется по устоявшейся практике и не широкий класс соединений, показывающих свойства, отличные от графита. В настоящей работе обсуждается однослойный монокристалл.

Уникальный набор свойств однослойного графена, как правило, «ограничен размером их кристаллитов», ведь при «сращивании» кристаллитов, обычно ориентированных, случайным образом, происходит накопление дефектов (Рисунок 25), резко снижающих как подвижность носителей, так и общую проводимость системы.

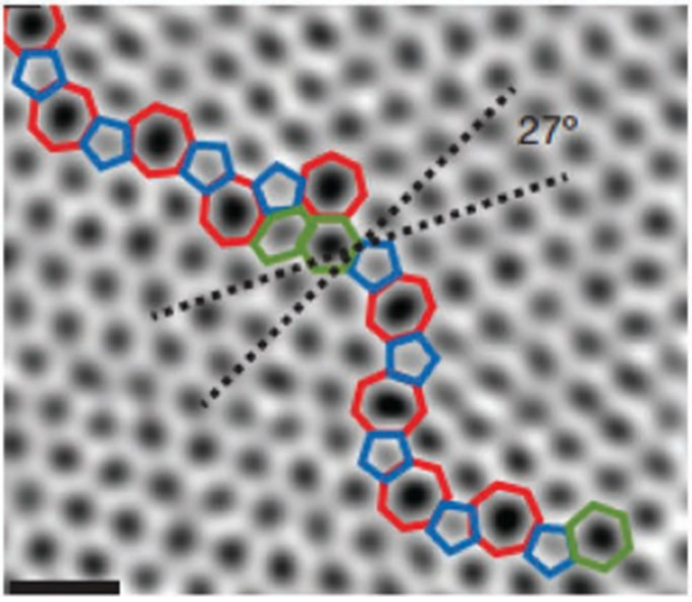


Рисунок 25. Визуализация межзеренной (снимок ПЭМ высокого разрешения) границы двух кристаллитов графена, сросшихся через дефектные структуры [85].

Аналогично синтезу ОУНТ высокая температура плавления ограничивает возможность «залечивания» дефектов, что подчеркивает необходимость оптимизации синтеза. Однако, в противоположность синтезу ОУНТ, предполагающему максимальную производительность, в данном случае необходимо создать лишь один углеродный слой. Множество методов были предложены для синтеза графена (Рисунок 26).

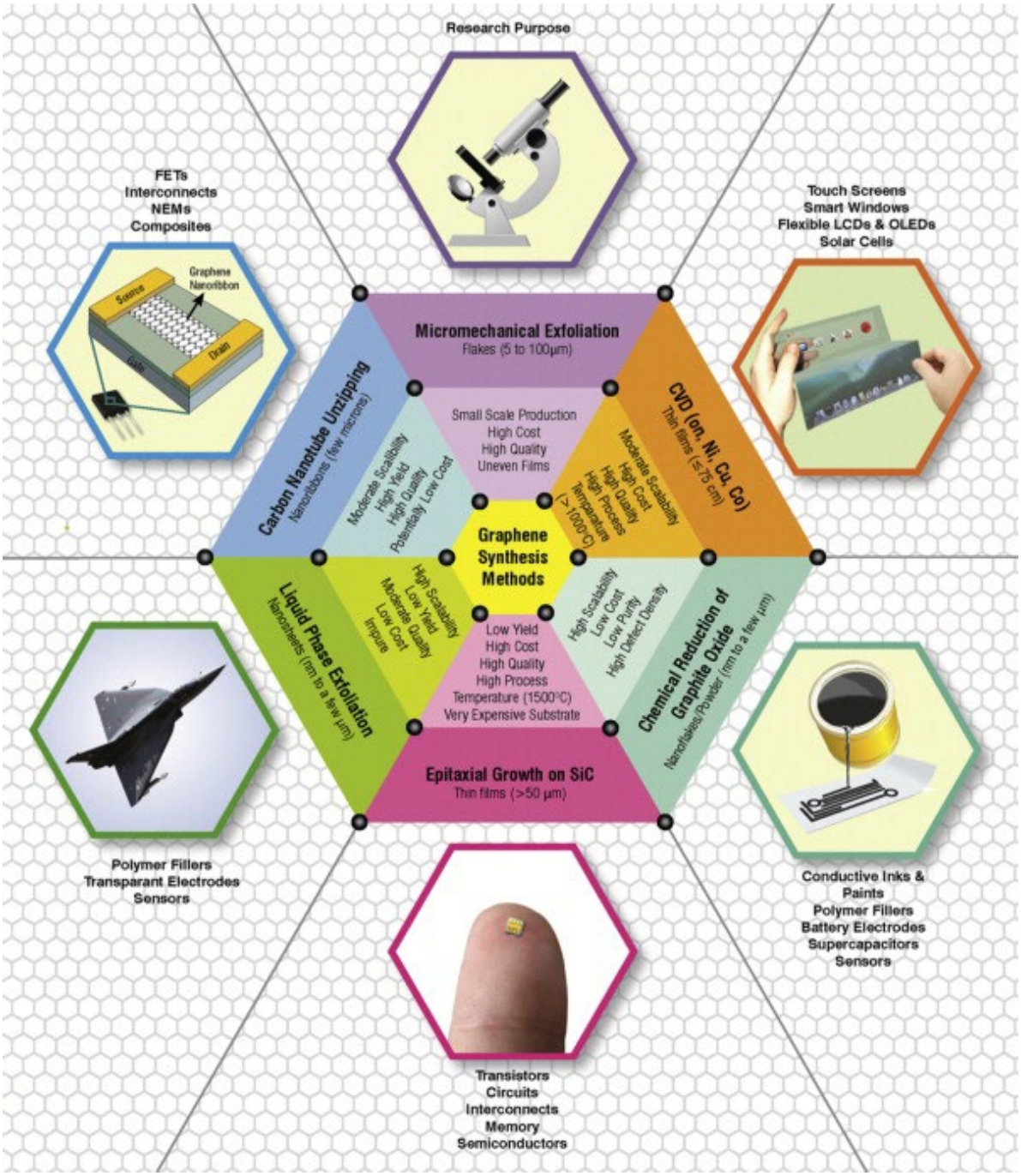


Рисунок 26. Схема, изображающая различные традиционные методы синтеза графена, а также их важные особенности и их текущее и перспективное применение [86].

Аналогично ОУНТ, для каждого приложения графена необходим продукт с заданными для данного случая характеристиками. Тем не менее, CVD метод признается как наиболее перспективный и подходящий для масштабирования и производства однослойных кристаллов, хотя и не позволяет пока получить устройства со свойствами, превосходящими «классический метод со скотчем».

Рисунок 27 иллюстрирует упрощенный набор процессов, протекающих в ходе CVD роста графена. Помимо ожидаемых для данного случая адсорбции источника углерода, его разложения, десорбции продуктов, и зародышеобразования углеродной структуры, в данном случае важными являются процессы «сшивания» зерен (доменов) с образованием в случае отсутствия идеальной ориентированности тех самых дефектных межзеренных границ.

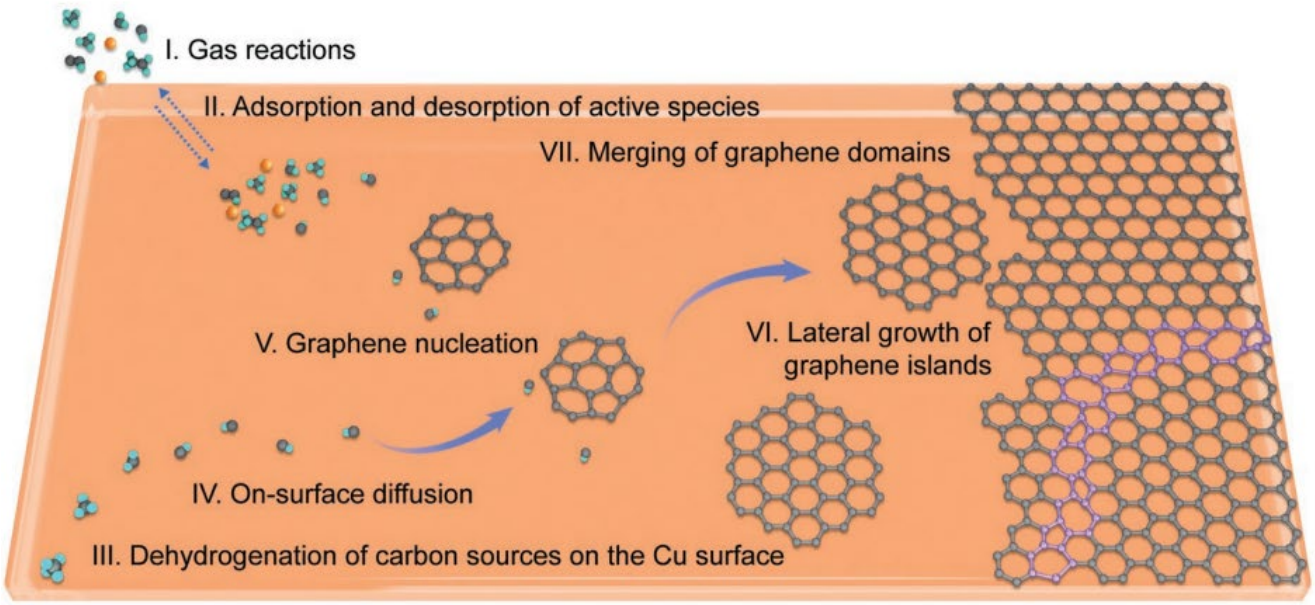


Рисунок 27. Механизм роста графена на Cu, включающий такие процессы, как реакции в газовой среде, адсорбцию и десорбцию реагентов/продуктов, зародышеобразование, «сшивку» зародышей и т.п.; фиолетовым отображена граница сшивки двух доменов с разной ориентацией [87].

Важно также отметить, что аналогично росту нанотрубок, в случае зародышеобразования графеновых зерен также необходимо создание определенного уровня пересыщения (Рисунок 28). Реакция роста однослойного графена склонна к самоограничению. Действительно, в ходе постепенного «заращивания» свободной

границы число активных центров, доступных к трансформации источника углерода, естественным образом уменьшается, обуславливая терминацию роста. Также нельзя не отметить, что проведение синтеза при относительно высоких температурах с последующим охлаждением может привести к высаждению дополнительных углеродных слоев ввиду того, что растворимость углерода в металле отличается кратно, а иногда и на порядок величины (Рисунок 29).

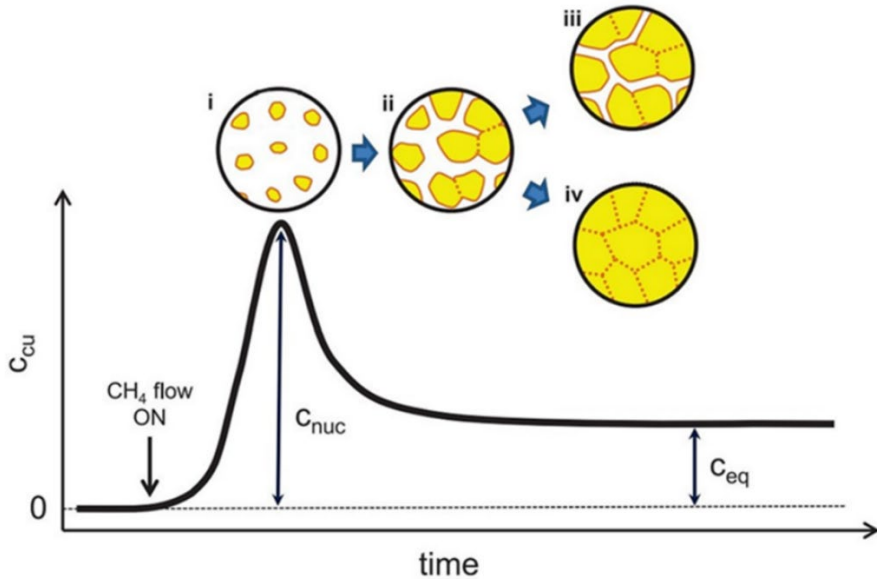


Рисунок 28. Упрощенная зависимость количества углеродных интермедиатов в ходе роста графена в CVD [88].

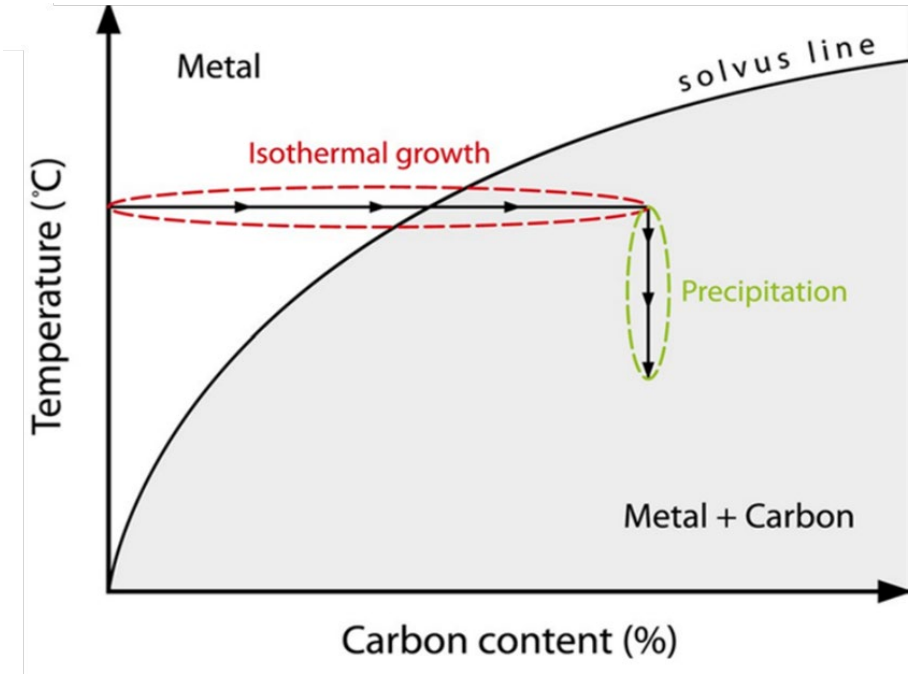
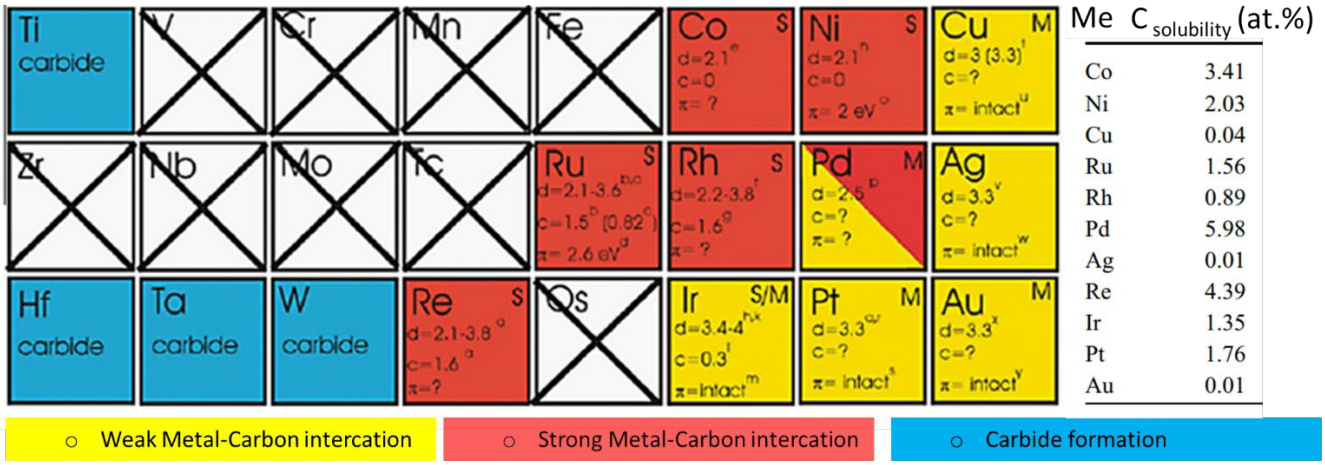


Рисунок 29. Два механизма «высаждения» C (в ходе CVD роста и при охлаждении системы) [89].



Me	$C_{solubility}$ (at.%)
Co	3.41
Ni	2.03
Cu	0.04
Ru	1.56
Rh	0.89
Pd	5.98
Ag	0.01
Re	4.39
Ir	1.35
Pt	1.76
Au	0.01

Рисунок 30. Взаимодействие графена с переходными металлами. Элементы, помеченные желтым цветом, указывают на слабые взаимодействия, а красный и синий цвета маркируют элементы с сильным взаимодействием, и графен, выращенный из объемного карбида, соответственно. Справа представлены растворимости C в ряде металлов при 1000 °C [90].

Таким образом далеко не все металлы подходят для синтеза графена. Рисунок 30 иллюстрирует анализ наиболее популярных металлов, используемых для роста графена. Наиболее перспективными кандидатами, комбинирующими слабую связь с углеродом и низкую растворимость, являются золото и медь. Именно последняя (Cu) и представляется самым широко используемым «катализатором» роста графена методом CVD. Самым популярным источником углерода для синтеза графена остается метан ввиду его высокой стабильности, обеспечивающей не слишком высокий «поток углеродных интермедиатов» в систему. Тем не менее, даже стабильный метан подвержен пиролизу, что ведёт к необходимости использования дорогостоящей вакуумной техники, к тому же его разложение чувствительно к примесям, для чего требуется весьма близкая к идеальной поверхность [91].

Для получения именно однодоменных или монокристаллических однослойных 2D структур выделяются две ключевых стратегии (Рисунок 31): (1) подавление зародышеобразования, которое позволит избежать межзеренных границ, даже ценой резкого ингибирования наблюдаемой скорости роста, (2) взаимное ориентирование зародышей с целью их «бесшовного сращивания». Хотя последний метод позволяет обеспечить существенно более высокие скорости роста, он ещё находится в стадии развития (Рисунок 32).

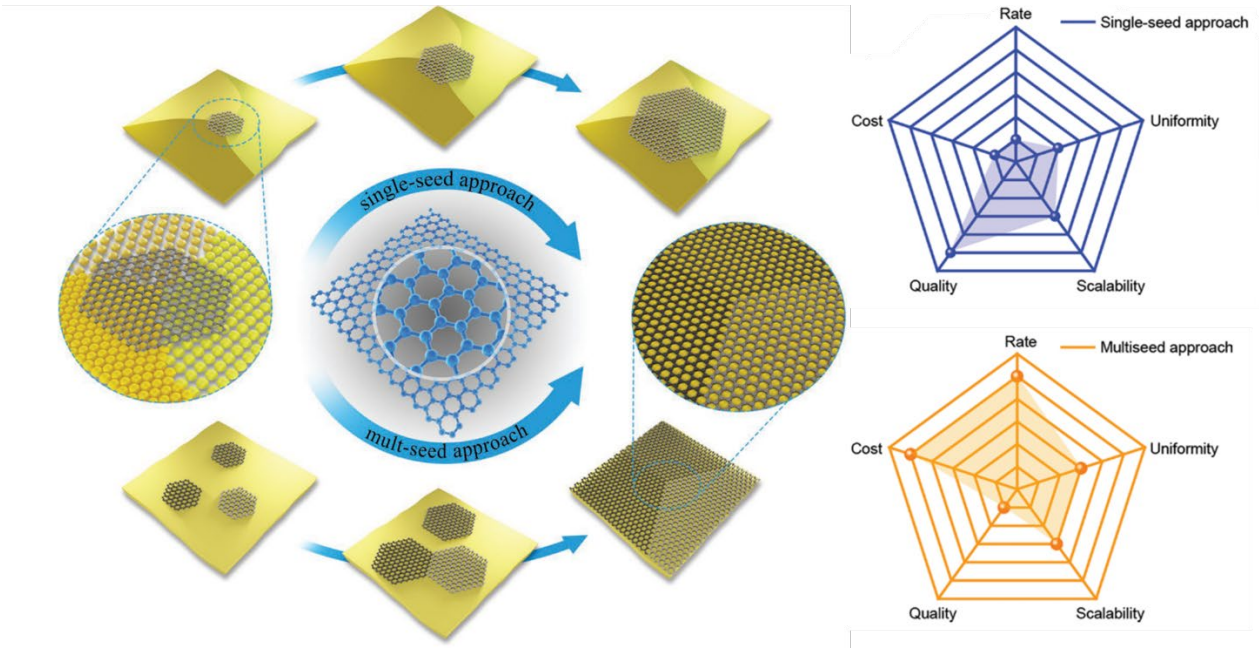


Рисунок 31. Два подхода к контролируемому выращиванию монокристаллического графена. Верхний путь - снижение числа зародышей, при котором контроль плотности зародышей имеет решающее значение для выращивания монокристаллов графена как можно большего размера, а нижний - подход с ориентацией зародышей, гарантирующий плавную «сшивку» соседних островков графена; справа представлены радиальные диаграммы. [87]

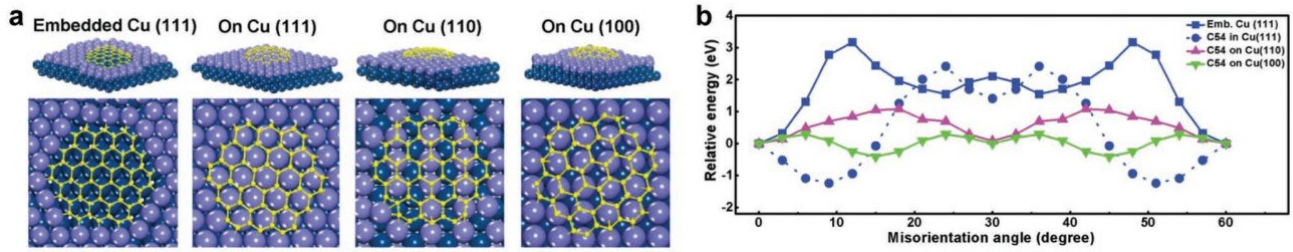


Рисунок 32. Зависимость ориентации графена от поверхности подложки. a) Схема кластеров C54, встроенных в Cu(111) и на поверхностях Cu(111), Cu(110) и Cu(100). b) DFT-расчеты полной разности энергий в зависимости от угла ориентации для различных поверхностей Cu. [92]

Таким образом, обнаруживая множественные связи и аналогии между синтезом графена и ОУНТ, следует отметить, что данная система также требует тонкой настройки и тщательной пробоподготовки, обуславливая необходимость поисков альтернативных методов синтеза. Одним из таких подходов, который может обеспечить существенный прогресс, является использование реакции Будуара, популярной для ОУНТ, но не использовавшейся в процессе синтеза графена до начала исследований, представленных в настоящей диссертации.

1.6. Заключение к литературному обзору

На основании проведенного краткого литературного обзора можно сделать вывод о том, что поставленная цель работы (создание новых подходов для получения и модификации однослойных углеродных нанотрубок и однослойного графена с заданными характеристиками путем исследования механизмов реакций, протекающих в ходе каталитического синтеза, анализа подходов к ускоренной оптимизации методами машинного обучения, а также изучения многоуровневой настройки материалов как непосредственно в ходе синтеза (тандемный подход), так и путем постобработки) является актуальной, а возможные результаты могут быть существенно значимы для области, ввиду их новизны, фундаментальной глубины и практического потенциала.

Также, учитывая последние фигурирующие достижения в литературе данные, для выполнения поставленной цели были заявлены наиболее перспективными и решались следующие конкретные задачи:

- Оптимизация метода химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора для получения однослойных углеродных нанотрубок для заданных приложений.
- Интеграция методов машинного обучения в технологию синтеза однослойных углеродных нанотрубок в реакторах химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора.
- Разработка подходов к внедрению тандемных реакторов на основе установок химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора.
- Развитие методов модификации свободностоящих тонких пленок на основе ОУНТ.
- Разработка методов модификации тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок на разных уровнях организации материала: «атомарный/молекулярный», «супрамолекулярный», уровень морфологии, а также внутри- и межплёночный уровни для заданных приложений.
- Создание метода синтеза однослойного графена на основе реакции Будуара.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез углеродных наноматериалов

2.1.1. Аэрозольный метод синтеза углеродных нанотрубок

Аэрозольный CVD-синтез ОУНТ на основе CO являлся центральным объектом исследования. Выделение углерода происходит исключительно на поверхности катализатора в соответствии с реакцией Будуара (диспропорционирование CO):

$$CO + CO \leftrightarrow C + CO_2.$$

В ряде задач в дополнение к источнику углерода (CO) дополнительно вводились диоксид углерода (CO_2) и водород (H_2). В то время как CO_2 действует как слабый окислитель и усиливает рост нанотрубок за счет травления поверхности катализатора, использование H_2 может привести к дополнительной реакции подачи углерода в систему с образованием воды (H_2O)

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O,$$

или метана

$$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4.$$

Аэрозольный CVD-реактор, используемый в данной работе, состоит из вертикальной кварцевой трубки диаметром 72 мм, окруженной трехзонной печью с изотермической зоной нагрева ~ 60 см и системой подачи газа, включающей газовые баллоны, газовые линии и регуляторы массового расхода газов (Bronkhorst) (Рисунок 33). Ферроцен (Sigma Aldrich, 98%) использовали в качестве предшественника железного катализатора и подавали в реактор путем пропускания газа-носителя (CO, 99,99%) через картридж (с порошком ферроцена (с примесью гранул SiO_2, облегчающих прохождение потока), выдерживаемого при фиксированной температуре 28 °C, так что давление паров ферроцена поддерживалось на уровне 1,34 Па. Чтобы обеспечить оптимальную (с точки зрения свойств/производительности ОУНТ) скорость подачи катализатора, реактор был дополнен тонким инжектором (наконечник которого заканчивается в начале печи), а скорость подачи паров ферроцена была установлена на уровне 2 л/мин путем добавления “разбавляющего

потока” CO.Оставшийся поток CO вводили в реактор через основной вход, и его расход регулировали таким образом, чтобы установить общий расход в соответствии с желаемым временем контакта. Действительно, общий расход оказывается обратно пропорциональным времени контакта, при этом также учитывается температурный профиль реактора Общая скорость потока в диапазоне от 2,1 до 10 л/мин, соответствует интервалу времени контакта от 17,9 до 3,8 с.

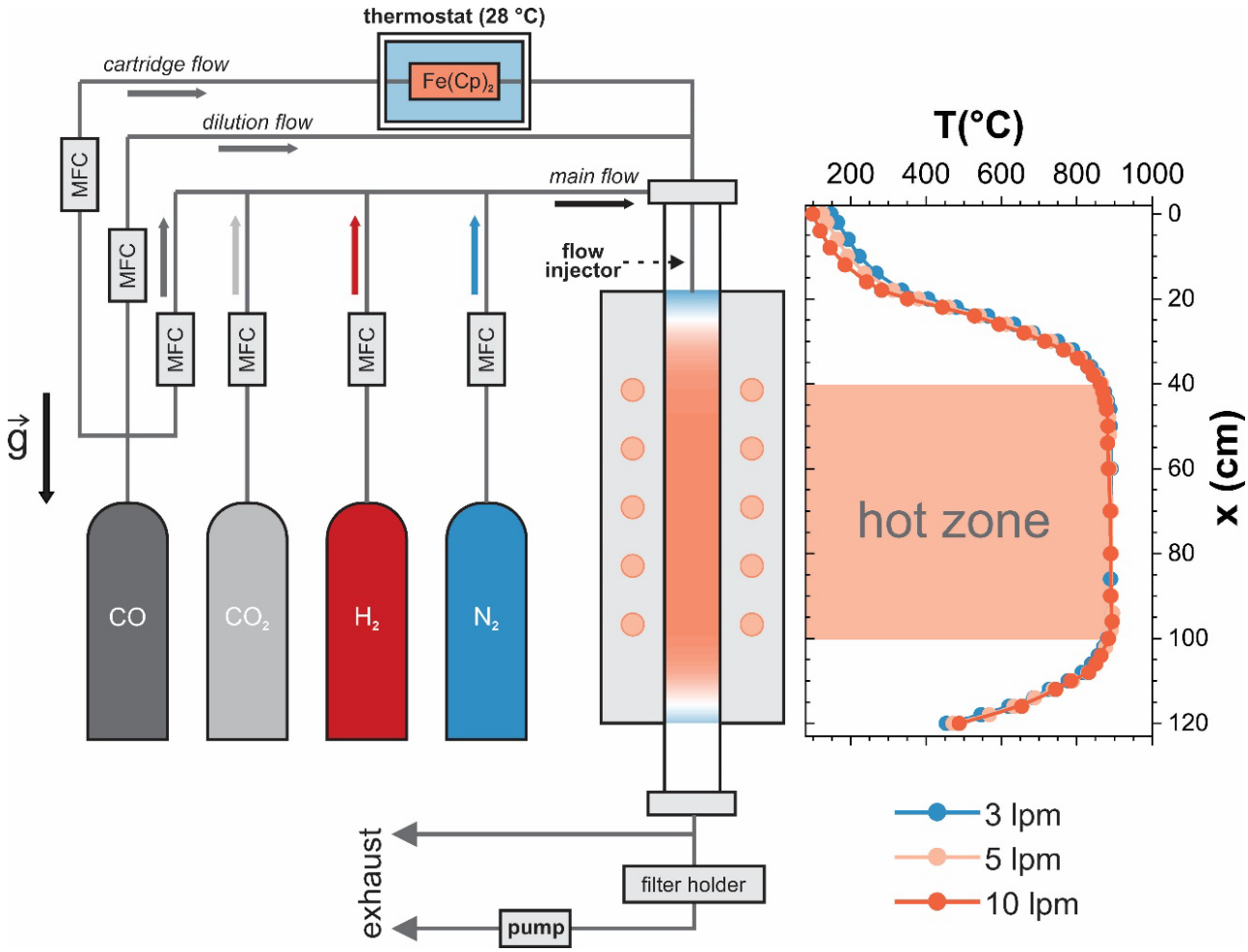


Рисунок 33. Схематическое изображение аэрозольного CVD-реактора. Справа показан температурный профиль реактора при заданной температуре 880°C при различных суммарных расходах с выделенной горячей изотермической зоной.

Пленки ОУНТ собирали путем фильтрации проходящего потока аэрозоля (фильтры со смешанным эфиром целлюлозы, HAWP, Merck), при этом скорость потока через фильтр контролировалась и не превышала общее значение. После синтеза пленка ОУНТ была

перенесена на стеклянную подложку для дальнейших измерений методом сухого переноса [93]. В ходе применения данного метода пленка нанотрубок на нитроцеллюлозном фильтре прижималась к целевой поверхности или оснастке (в форме бублика или рамки, например) для получения обычных и свободностоящих пленок, соответственно. Важно отметить, что для пленок нанотрубок малой толщины или состоящих из УНТ низкой длины/высокой дефектности, подобный метод требует дополнительных «усилий», связанных с капиллярным переносом или растворением фильтра. Тем не менее, подавляющее большинство образцов, представленных в настоящей диссертации, были получены с помощью сухого переноса.

Генератор искрового разряда использовался в качестве альтернативного источника каталитических частиц. Генератор оборудовался двумя Fe-электродами (99.99%; цилиндры длиной 40 мм, d=4 мм) с регулируемым расстоянием (0.1–5 мм, микрометрический манипулятор), соплом для эффективного массопереноса и каналом для транспортировки наночастиц железа в аэрозольный CCVD-реактор для роста ОУНТ. Далее использовали генератор высокого напряжения Heinzinger PNC 20000-10 ump (Германия) с конденсатором 45 нФ (C) для накопления заряда до разряда с частотой f:

$$f = \frac{I}{CV} \qquad (5)\,,$$

где V — напряжение перезарядки (0.1–3 кВ), I — ток (0.05–1 мА). Энергия (E) одиночного разряда:

$$E = \frac{CV^2}{2} \qquad (6).$$

Разряд приводит к образованию плазмы и частичному испарению материала электродов. Через электроды пропускали поток газа-носителя (0,5–5 л/мин; Ar (99,999%), H_2 (99,999%) или N_2 (99,999%)), транспортирующий пары Fe и образующиеся в результате их конденсации наночастицы железа перемещались в реактор для синтеза ОУНТ (время от разряда до горячей зоны реактора: 0,05–0,5 с).

Наночастицы поступали в кварцевый трубчатый реактор и смешивались с источником углерода — CO (99,999%; 1–5 л/мин). Реакция Будуара на поверхности катализатора в горячей зоне (время контакта 6 с; общее давление ~1 атм) приводила к росту ОУНТ. Полученные ОУНТ фильтровали через мембрану HAWP (Merck Millipore, США)/



Рисунок 34. Фотография свободностоящей тонкой пленки (слева) и тонкой пленки ОУНТ на фильтре (толщина пленки 60 нм в обоих случаях), полученных методом аэрозольного CVD с искровым разрядом.

Реактор с этиленом в качестве источника углерода

Рисунок 35 иллюстрирует схему реактора для аэрозольного CVD синтеза однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Ферроцен как предшественник железосодержащего катализатора ($Fe(C_5H_5)_2$ (98%), Sigma Aldrich) транспортируется потоком азота (2,5 л/мин N_2; 99,999%) в нагреваемую зону (кварцевая труба с внутренним диаметром 51 мм, помещенная в трехзонную печь длиной 1300 мм (изотермическая горячая зона ~550 мм) внутри нагреваемой газовой линии для последующего разложения. Парциальное давление паров ферроцена во всех экспериментах составляло 0,28 Па. Поток, содержащий катализатор, подается через кварцевый инжектор вблизи горячей зоны реактора и смешивается с источником углерода (0-0,03 л/мин, C_2H_4 (99,9%)) и промотором/активатором (0-0,05 л/мин диоксида углерода (99,995%), 0-0,6 л/мин водорода

(99,999%)). Реакция, протекающая на поверхности катализатора в горячей зоне, приводит к росту ОУНТ:

$$C_2H_4 \leftrightarrow 2C + 2H_2$$

Дополнительный поток газа-носителя подается через кварцевую трубку для разбавления газовой смеси. В ходе данной исследовательской работы ОУНТ синтезировались при 900 °C, после чего температура была повышена до 1000 °C. Аэрозоль синтезированных ОУНТ осаждается путем фильтрации на фильтр HAWP (Merck Millipore, США) с типичным временем сбора в полторы минуты для последующего сухого переноса на стеклянную подложку [93].

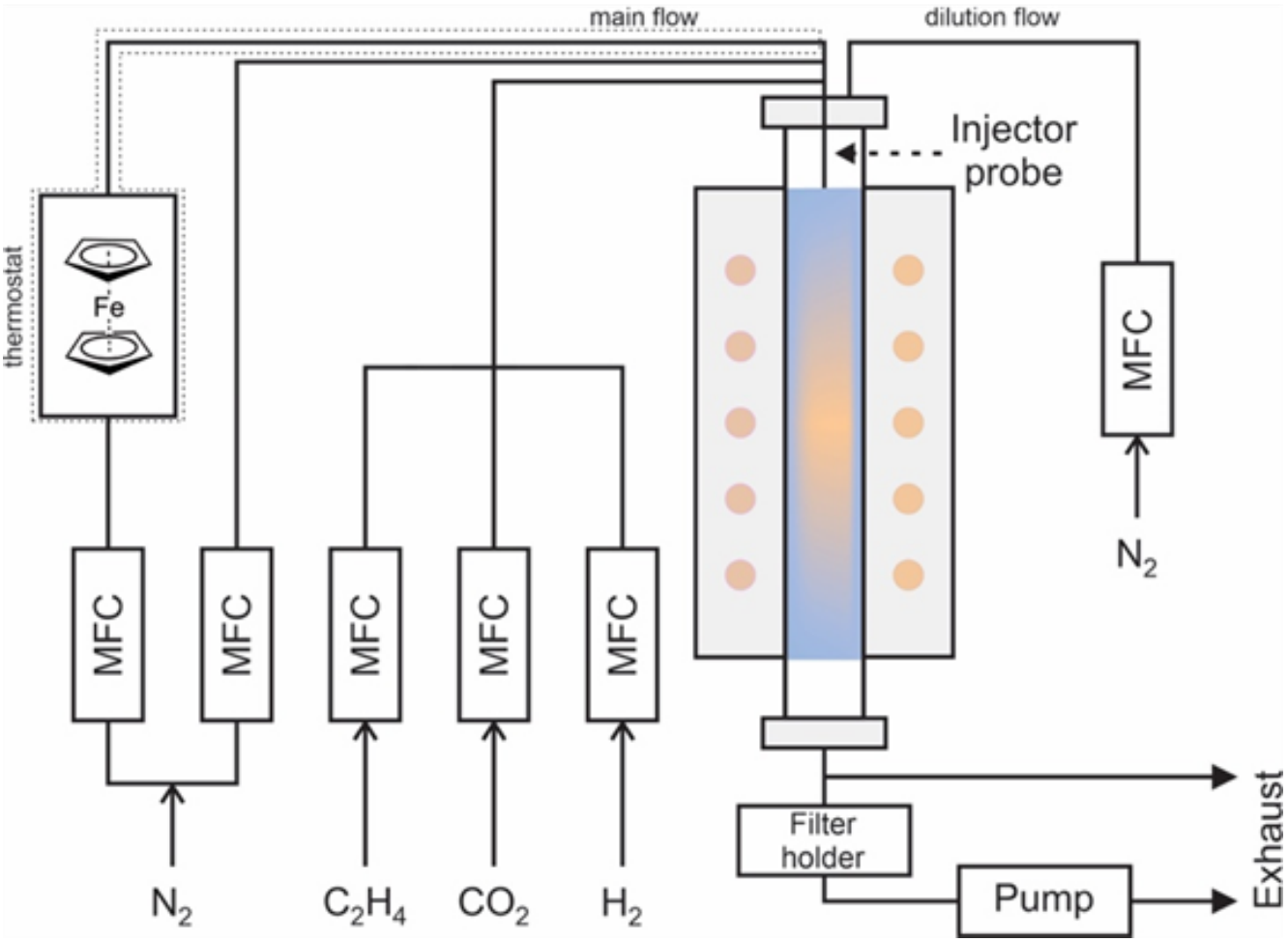


Рисунок 35. Схема реактора для аэрозольного CVD синтеза с использованием этилена.

2.1.2. Установка синтеза графена

Синтез графена был реализован в трубчатом реакторе (Рисунок 36), состоящем из печи Nabertherm R 50/250/13 (Рисунок 36 1), керамической трубы (Рисунок 36 (2)), манипулятора для быстрого ввода/вывода катализатора в горячую зону (Рисунок 36 (3)), а также системы охлаждения (Рисунок 36 (4)) фланцев замкнутого контура (Aquaductomputer Mark V), обеспечивавших герметичность соединения керамической трубы и металла. Автоматизированная система подачи газов состояла из набора регуляторов расхода газов Bronkhorst (Рисунок 36 (5)), обеспечивавших высокоточную подачу газов, а также позволявших повышать давление в системе в комбинации с мембранным клапаном (Рисунок 36 (6)). При необходимости давление в установке могло быть откачано до 10^{-2} мбар с использованием спирального насоса Edwards (Рисунок 36 (7)). Система находилась в вытяжном шкафу и использовалась вместе с переносным датчиком CO (не приведен; Рисунок 36).



Рисунок 36. Фотография трубчатого реактора синтеза графена (1 – печь, 2 – керамическая труба, 3 – манипулятор, 4 трубки системы охлаждения с жидкостью, 5 – регуляторы расхода газов и блок управления, 6 – клапан для создания повышенного давления, 7 – спиральный насос для откачки системы).

В ходе экспериментов для синтеза графена при низких температурах (ниже 1082℃) использовалась медная фольга Puratornic чистотой 99,999 % (Alfa Aesar). Для повторно затвердевших медных подложек мы использовали молибденовую фольгу (99,9%, Русхим, Россия) в качестве смачивающего слоя и медные таблетки (чистотой 99,999 %, Kurt J. Lesker), помещенные на фольгу. Чистота газов была аналогичной, тем, что использовались для синтеза ОУНТ.

2.2. Тандемный подход для аэрозольного синтеза

Несколько печей использовалось для тандемной модификации аэрозолей ОУНТ.

Для селективного обогащения полупроводниковой фракцией использовалась закись азота N_2O (99.999%) поток, которой разбавлялся азотом N_2 (99.999%) для обеспечения времени контакта в 6 с. Обработанные аэрозоли также собирали на нитроцеллюлозном фильтре. Печь для дожигания – вертикальная трубчатая печь BR-12NVT-60x450 (Китай), а аппроксимацию поля температур иллюстрирует Рисунок 37 с изотермической зоной порядка 8 см и перегревом не более 3 градусов. Для контроля потоков использовались регуляторы расхода газов Bronkhorst, обеспечивавшие высокоточную подачу.

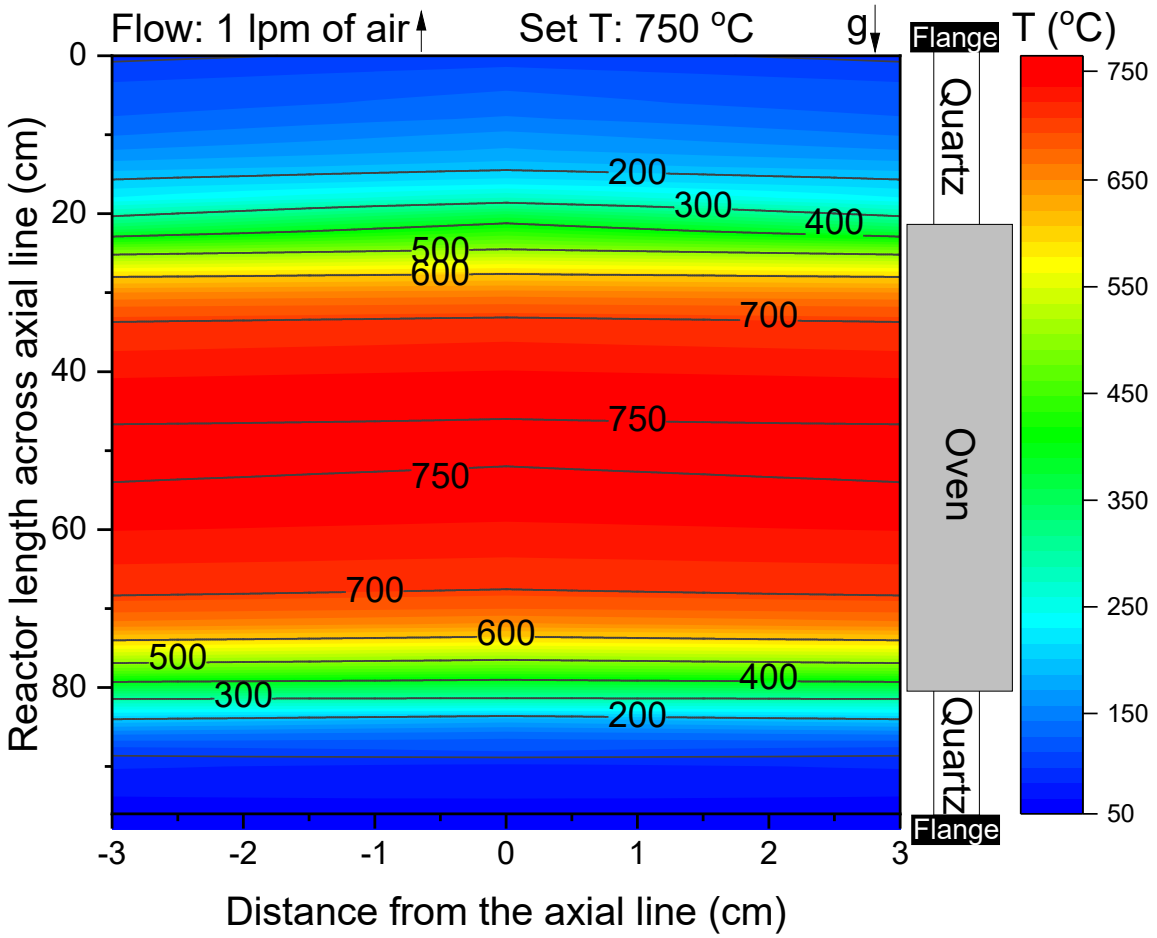


Рисунок 37. Распределение поля температур в печи BR-12NVT-60x450 при потоке воздуха в 1 л/мин, идущим против вектора поля гравитации (т.е. снизу вверх), заданная температура 750 °C.

При обработке аэрозоля ОУНТ NO_2 часть газового потока с выхода из реактора синтеза подавалась во вторую печь для аэрозольной обработки ОУНТ NO_2 в тандемном режиме (Рисунок 38). ОУНТ затем собирались фильтрацией газового потока через нитроцеллюлозные фильтры (Merck, Millipore) с помощью мембранного насоса при фиксированном расходе 4 л/мин (контролировалось игольчатым клапаном). Расход коррозионного газа NO_2 контролировался с помощью ротаметра. Трубчатая печь имела внутренний диаметр 44 мм и длину нагревательной зоны один метр. Во время экспериментов заданная температура горячей зоны варьировалась в диапазоне от 24 до 500°C. NO_2 имел чистоту 2.0, находился в жидком состоянии в алюминиевом баллоне. Ввиду высокой температуры кипения (NO_2) все линии подогревались; во время экспериментов использовался датчик утечек МАГ-6.

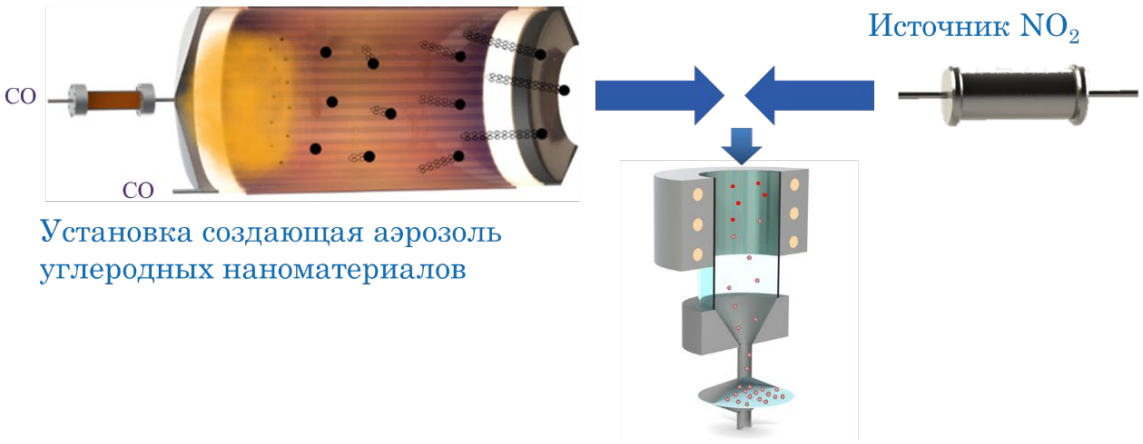


Рисунок 38. Принципиальная схема высокотемпературного легирования аэрозоля углеродных материалов.

Для распределения аэрозоля ОУНТ в среде NMC ($LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$) частиц была реализована следующая тандемная схема: аэрозоль ОУНТ по выходе из реактора использовалась для покрытия частиц NMC622 (средний размер частиц 11 мкм, CUSTOMCELLS). Для этого небольшое количество (обычно 10-50 мг) NMC622 помещали на нитроцеллюлозный фильтр, помещенный в газовый поток и необходимый для осаждения ОУНТ. Держатель фильтра был механически соединен с вибратором для бетона (800 Вт, WilTec GmbH), используемым для флюидизации частиц NMC622, в то время как поток, содержащий аэрозоль ОУНТ «продувался». После этого вибратор выключали для осаждения на фильтре пленки ОУНТ, полностью покрывающей слой гибридной

структуры, состоящей из частиц NMC622 и ОУНТ. Для оценки состава композита (или гибридного материала) массовый выход непрерывно производимых ОУНТ оценивался примерно в 14 мкг/мин. В момент приготовления электрода время сбора регулировали в соответствии с массовой загрузкой частиц NMC622, чтобы поддерживать содержание ОУНТ на уровне 1 мас.%. Полученный сэндвич-подобный композитный материал впоследствии переносили на токоотвод из алюминиевой фольги с помощью простой техники переноса прессованием, обеспечиваемой предпочтительной адгезией ОУНТ к металлической фольге по сравнению с фильтром. Сформированный электрод дополнительно каландрировали под давлением 2 тонны/см^2 для улучшения адгезии свободностоящего электрода к токоотводу.

При осаждении ориентированных пленок ОУНТ с помощью термофореза использовалась ячейка, произведенная ИХКиГ СО РАН (которая подробно обсуждалась в [94]), состоявшая из двух зон: охлаждаемой и нагреваемой зон. Рисунок 39 иллюстрирует схему подключения системы.

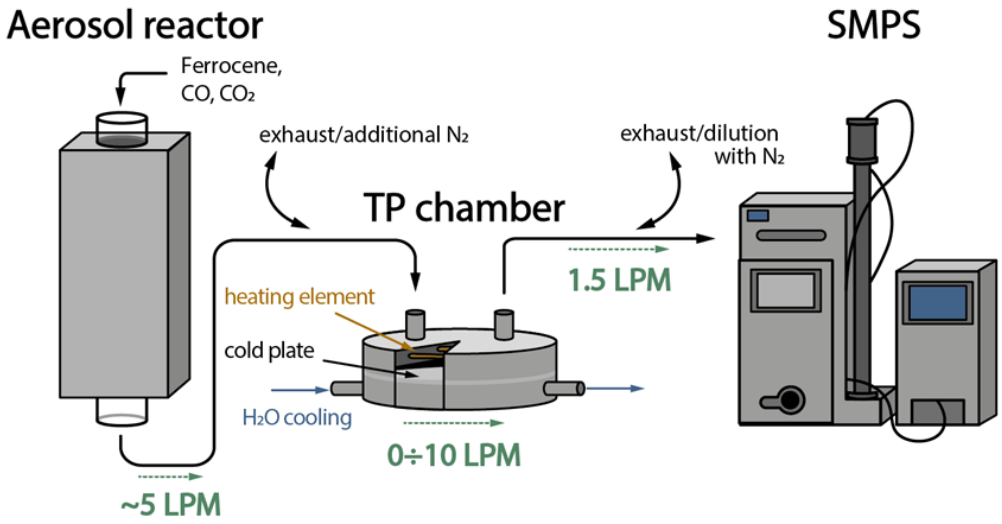


Рисунок 39. Принципиальная схема тандема реактора с выходом аэрозольного CVD, служащего входом для термофоретической камеры, соединенной с дифференциальным анализатором подвижности аэрозольных частиц.

Камера состоит из квадратного канала с двумя квадратными гранями у холодной и горячей пластины (1 см^2) и прокладки определенного размера между горячей и холодной пластинами (0,5 мм или 0,15 мм в данной работе). Термофоретическая сила регулировалась

скоростью газа в камере и расстоянием между пластинами для обеспечения градиента температуры более 10 000 К/см. Контроль потока на входе и выходе термофоретической камеры позволяет варьировать скорость внутри камеры (здесь мы использовали диапазон от 1 до 10 л/мин) и облегчает измерение дифференциальным анализатором подвижности (Рисунок 39). Осаждение в термофоретической камере проводилось на кварцевых или Si/SiO_2 подложках. В качестве референса случайно ориентированная пленка нанотрубок осаждалась на нитроцеллюлозный фильтр (HAWP, Merck Millipore, США) для последующего сухого переноса на кварцевую подложку. Рисунок 40 представляет результаты калибровки температурного поля верхней ячейки.

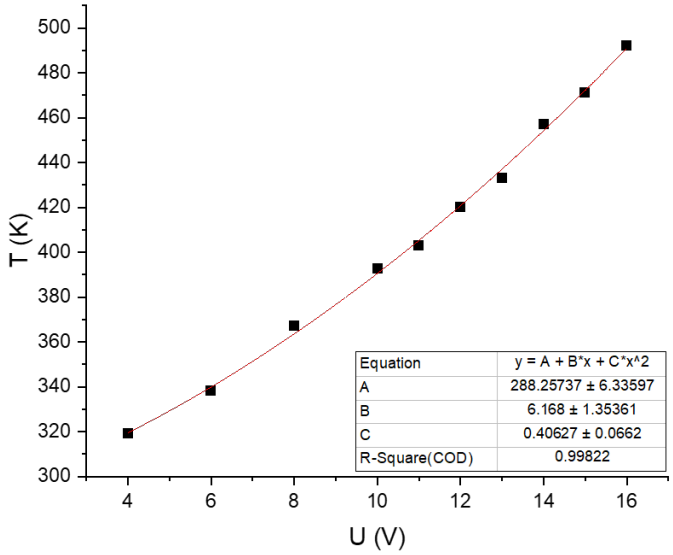


Рисунок 40. Зависимость T горячей пластины термофоретической ячейки от напряжения.

При проведении осаждения нанотрубок фотофорезом после выхода из реактора поток аэрозольных ОУНТ направлялся в фотофоретическую ячейку. Осаждение ОУНТ под действием фотофоретических сил происходило на кварцевую подложку диаметром 5 мм, в то время как остальные нанотрубки собирались после ячейки на нитроцеллюлозном мембранном фильтре (HAWP, Merck Millipore, США) с последующим сухим переносом на кварцевую подложку для последующего исследования. Кварцевые подложки (Электростекло, РФ) были выбраны из-за их прозрачности в спектрах облучения, чтобы избежать любых дополнительных оптических/тепловых эффектов, которые могут вызвать движение ОУНТ в направлении, противоположном вектору распространения света, а также ввиду удобства их поверхности пригодной для проведения АСМ наблюдений.

Фотофоретическая ячейка содержала прозрачное окно со щелью для подложки. Скорость аэрозоля, определяющая время контакта между потоком и облучением (время контакта), регулировалась контролируемым вакуумом: комбинацией клапана, расходомера и вакуумного насоса с дроссельным клапаном.

Для осаждения ОУНТ мы использовали два источника света: светодиодную лампу белого света и волоконный лазер с источником усиленного спонтанного излучения на основе оптического волокна с коллимирующей линзой. Рисунок 41 иллюстрирует спектр светодиодной лампы (ARPL-200W-BCB-7080-PW, 7000 мА), измеренный спектрометром Ocean Optics QE Pro. Подобная экспериментальная установка для осаждения с источником усиленного спонтанного излучения использовала источник на основе волокна, легированного эрбием. Затем свет от источника усиливался коммерческим эрбий-легированным волоконным усилителем Keopsys PEFA-SP-C-PM-27-B130-FA-FA; результирующий спектр излучения охватывает диапазон от 1520 до 1620 нм (Рисунок 41). Коллиматор Thorlabs F810APC-1550 использовался для ввода света из волокна в свободное пространство. Мощность света контролировалась измерителем мощности Thorlabs PM100D. Диаметр светового пучка в обоих случаях составлял 5 мм. Мощность светодиода и источника ASE достигала около 6,0 и 0,6 Вт соответственно. Важно отметить, что окна фотофоретической ячейки не поглощают свет на рабочих длинах волн, и спектр не претерпел никаких изменений.

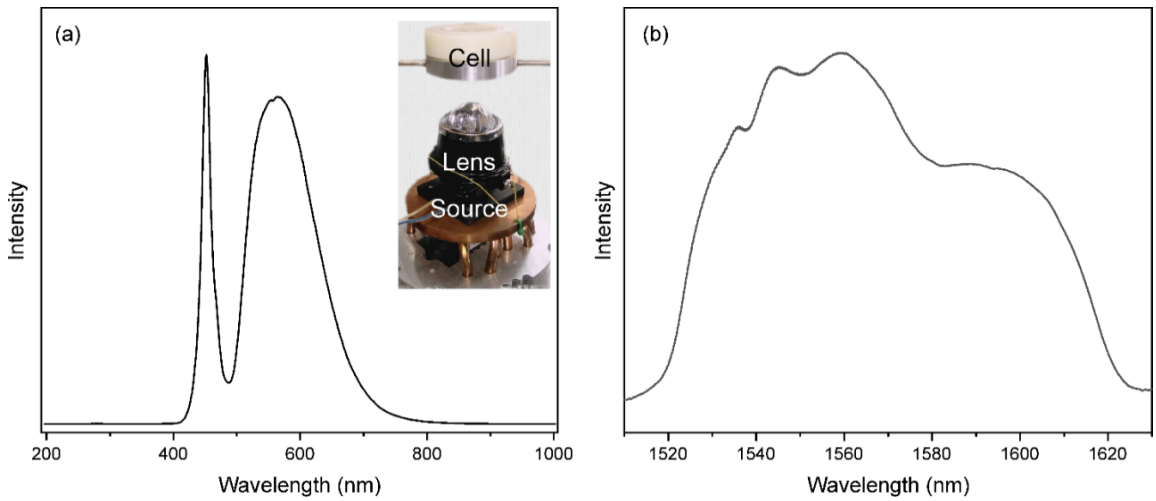


Рисунок 41. Спектры источников светодиодной лампы (a) и волоконного лазера (b), используемых для осаждения аэрозольных ОУНТ. На вставке представлена фотография установки.

2.3. Методы создания узоров на основе ОУНТ

Для изготовления постоянной проточной маски на поверхности фильтра был использован метод термического распыления (~ 10^{-6} мбар; скорость осаждения ~ 20 нм/мин). В качестве напыляемого металла была использована медь (Kurt Lesker, 99,99%), а в качестве адгезионного слоя – хром (толщина 10 нм). Для изготовления заданного рисунка (маски потока) на фильтре мы использовали перевернутую маску, вырезанную лазерным резаком из медной фольги толщиной 300 мкм, которая была плотно прикреплена к фильтру. Золотые электроды толщиной 60 нм, необходимые для измерений четырехконтактным методом узорчатых пленок ОУНТ, также напылялись с использованием той же установки для термического испарения.

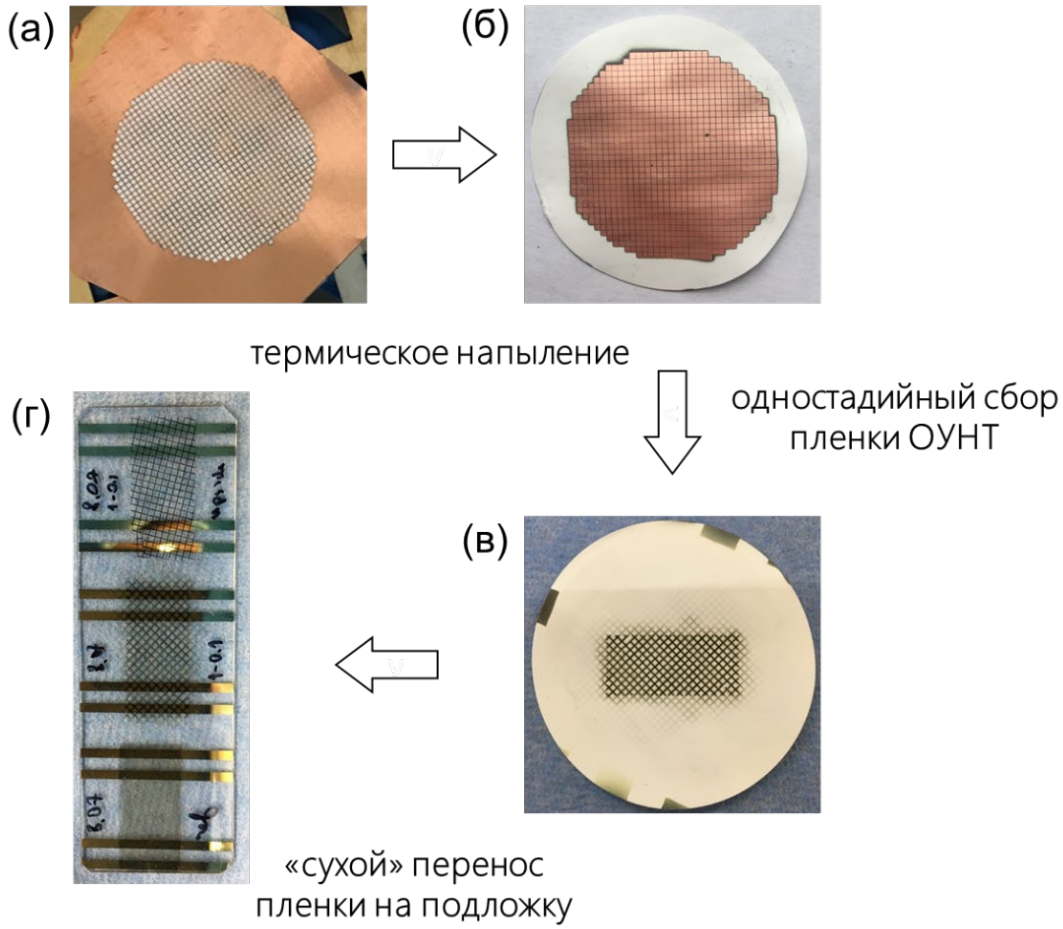


Рисунок 42. Блок-схема различных стадий изготовления узорчатой пленки, включающих в себя (а) подготовку антимаски (шаблона), (б) напыление медной маски, (в) осаждение тонкой пленки ОУНТ в зоны, которые «не тронуты» медью, (г) перенос пленки на заданную поверхность.

2.4. Моделирование реактора методами вычислительной гидродинамики

Для моделирования смешения потоков использовался программный пакет Comsol Multiphysics, модуль моделирования неизотермического потока. В нем была создана модель реактора, с реальными параметрами (размеры, температурный профиль, соотношение потоков), и моделировано разложение ферроцена в реакторе. В COMSOL Multiphysics использовалась 2D осесимметричная модель неизотермического потока с учетом влияния силы Архимеда). Были проверены модели ламинарного и турбулентного потока (k-ε), давшие сходные результаты. Действительно, при диаметре инжектора 4 мм, линейной скорости 1–10 м/с (расход 0.5–4.5 л/мин через инжектор) и учете вязкости CO при 400°C (3.2 Па·с, плотность 0.5 кг/м³) [95] число Рейнольдса находится в диапазоне (100–1000), что соответствует ламинарному режиму.

Уравнение теплопередачи также учитывалось в модели:

$$\rho c_p \boldsymbol{u} \nabla T + \nabla \mathbf{q} = \mathrm{Q} + Q_p + Q_{vd} \qquad (7),$$

гле ρ , c_p , T and $\boldsymbol{u}$ – плотность, теплоемкость, температура и вектор скорости газа, соответственно; $\mathbf{q}$ – тепловой поток, Q – количество теплоты от источника тепла, Q_p и– работа, затрачиваемая на изменение давления, и Q_{vd} – диссипация за счет конвекции.

Граничные условия были следующими: внутри печи использовались экспериментальные значения температуры стенок, в то время как температура стенок снаружи печи (сверху) была рассчитана с учетом условий конвективного охлаждения. Две заданных величины массового расхода CO на входе в трубу реактора (основной поток) и на пробоотборнике инжектора (расход инжектора), составляющие общий расход 5,0 л/мин,

а также открытая граница на конце трубы (выход) представляют собой граничные условия динамики потока. Поток инжектора также содержал разреженную концентрацию паров ферроцена, которая была пересчитана для каждого значения расхода инжектора, чтобы поддерживать постоянную скорость подачи ферроцена, как это было реализовано в наших экспериментах. Термическое разложение паров ферроцена внутри горячей зоны реактора моделировалось как одностадийный процесс с использованием следующей постоянной скорости:

$$k\ [s^{-1}] = 10^{14} \cdot \exp(-E_a/RT) \qquad (8),$$

где E_a – энергия активации ($207 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$) [96], R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Тепловыделение при разложении ферроцена не учитывалось при теплопередаче в реакторе из-за его малого парциального давления паров (~ 0,1 Па [97]).

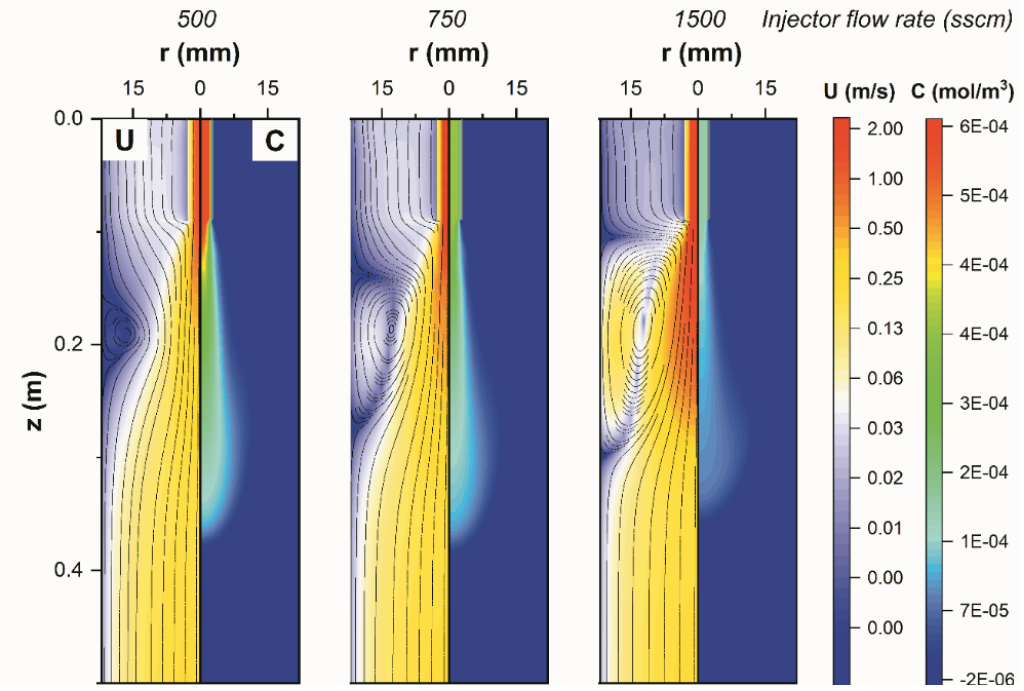


Рисунок 43. Численно полученные распределения скорости потока (U) и концентрация ферроцена (C) в реакторе при суммарном потоке 2,5 литра в минуту, толщине инжектора 4 мм и варьировании потока через инжектор.

2.5. Изготовление устройств на основе однослойных углеродных нанотрубок

2.5.1 Прозрачные электроды

Как правило, легирование проводили с использованием 30 мМ раствора легирующей добавки $HAuCl_4$ методом прикапывания (дропкастинга) в объеме порядка 7 мкл. 30 мМ раствор легирующей добавки готовили путем растворения необходимого количества $HAuCl_4$ в чистом этаноле. После легирования образцы высушивали при комнатной температуре до полного испарения изопропилового спирта.

Слой V_2O_5 формировался на поверхности ОУНТ в результате реакций гидролиза и поликонденсации в атмосферных условиях триизопропоксида ванадила (VTIP) (98%, Sigma-Aldrich). Предшественник разбавляли изопропанолом (99,5%, Sigma-Aldrich) в объемном соотношении, равном 1:75, 1:100, 1:150, 1:200, 1:300, 1:400, 1:500, 1:600 и 1:1000, в атмосфере азота и затем наносили методом отжима (Ossila L2001A3-E461-EU) при скорости вращения 4000 об/мин в течение 60 с на пленку ОУНТ в условиях окружающей среды.

2.5.2 Термоэлектрические генераторы

Измерения проводили в самодельной установке (Рисунок 44) для термоэлектрических измерений; серебряная паста на кварцевой подложке использовалась в качестве проводящих электродов как для горячей, так и для холодной сторон, причем концы пленки помещались на эти два электрода, в результате чего получалась свободно стоящая пленка. Генерируемое напряжение измерялось цифровым мультиметром (Keysight 34410A), а разница температур на обоих концах пленки, определяемая датчиком с Arduino IDE, находилась в диапазоне от 10 до 200°C. Для поддержания температуры на холодной стороне примерно на уровне 12°C была применена дополнительная система водяного охлаждения, в то время как горячая сторона нагревалась до достижения разницы температур (ΔT) в 200°C. Затем регистрировали напряжение при каждом значении ΔT, равном 10°C, и определяли коэффициент Зеебека путем вычисления наклона зависимости разности напряжений от температуры.

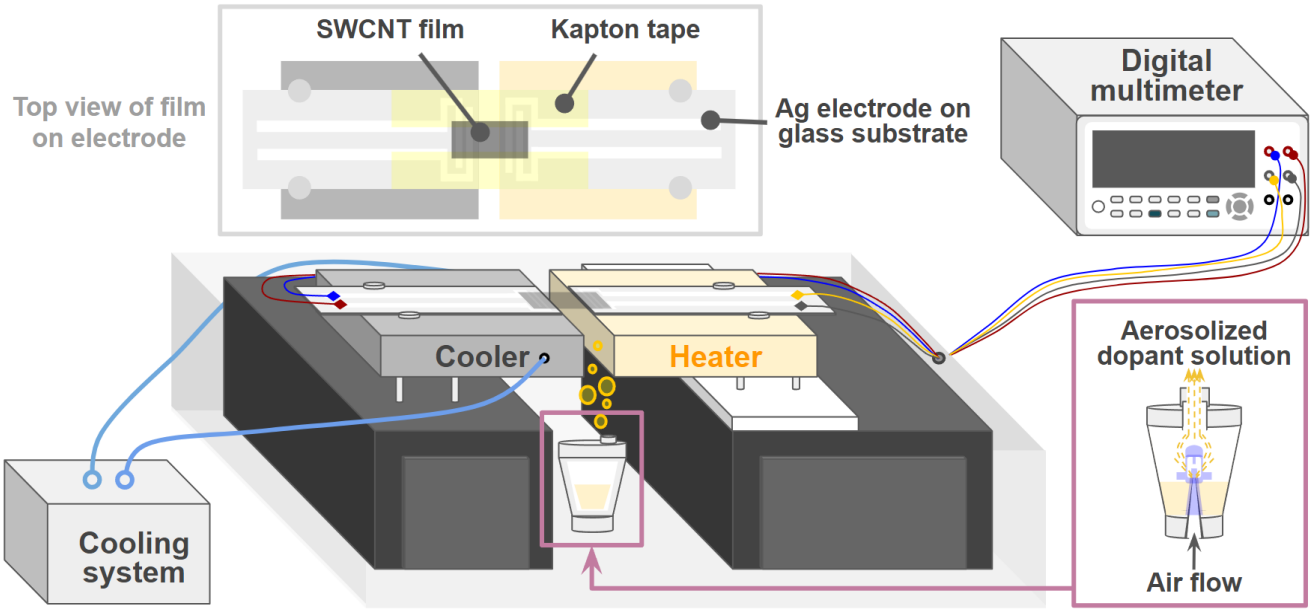


Рисунок 44. Схема установки для аэрозольного легирования пленки ОУНТ в закрытом боксе (для снижения влияния окружающей среды) с термоэлектрическими измерениями в режиме реального времени.

2.5.3 Полевые транзисторы

Матрицы полевых транзисторов были изготовлены на подложках Si/SiO_2, легированных p+, размером 6x6 мм^2 (300 нм). Сначала подложки были очищены с использованием протокола RCA, затем ОУНТ были перенесены с фильтра на подложку. После этого на подложку наносились контактные площадки и метки выравнивания. Для этой цели была использована оптическая литография с применением генератора микротекстур Heidelberg μPG 101 и лазера с длиной волны равной 405 нм. Подложки покрывали отжимом с помощью резиста LOR5B lift-off (Merck, США) и позитивного фоторезиста AZ-1505 (Merck, США) при скорости в 4000 об/мин в течение 1 мин с ускорением 1000 об/с для обоих резистов. После нанесения формовочного покрытия заготовки выпекали при температуре 180°C в течение 10 минут для LOR5B и при 100°C в течение 1 минуты для AZ1505. Затем фоторезист облучали лазером мощностью 2,1 МВт, а далее проявляли с использованием проявителя AZ-726 (Merck, США) в течение 30 секунд. После нанесения рисунка на контактные площадки сами контакты были нанесены

термическим испарением Cr толщиной 6 нм в качестве адгезивного слоя и Au толщиной 60 нм. За процессом нанесения следовал процесс снятия с помощью стандартной схемы удаления фоторезиста с промывкой в горячем растворе N-метилпирролидона при температуре 150°C в течение 10 минут с помощью стеклянной пипетки, облегчающей подачу растворителя, затем в течение 2 минут промывали подложки изопропиловым спиртом комнатной температуры, а растворители промывали чистой водой. После изготовления контактного рисунка была удалена избыточная пленка ОУНТ, присутствующая за пределами области канала. С этой целью была выполнена вторая литография, охватывающая только область канала, с использованием фоторезиста AZ-1505 (нанесение резиста, экспозиция, проявление и удаление были такими же, как описано выше). После этого чипы подвергали воздействию низкочастотной кислородной плазмы O_2 (99,99999%) (Diener Electronic PiCO SL) мощностью 100 Вт, частотой генератора 100 кГц и давлением кислорода 0,3 мбар в течение 2 минут для травления нанотрубок, расположенных за пределами областей канала. После травления фоторезист удаляли, а чипы измеряли на полупроводниковом анализаторе Keysight B1500A с использованием зондовой станции MPI TS150. Процесс измерения был автоматизирован с помощью шагового двигателя, управляемого Arduino, для перемещения между приборами и программирования полупроводникового анализатора для автоматического измерения заданных характеристик с погрешностью 200 фА.

2.6. Физико-химические методы исследования свойств

2.6.1 Оптическая спектроскопия

Выход и распределение ОУНТ по диаметру [98] оценивали с помощью УФ-видимой-ближний ИК спектроскопии (UV-vis-NIR Perkin Elmer Lambda 1050; длина волны 175-3300 нм с разрешением 1 нм). Диаметр был рассчитан по сингулярностям Ван Хова перехода S_{11}, наблюдаемым в ИК области [99]; подробная процедура была описана в другом месте [100]. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, толщину пленки можно связать с поглощением на длине волны 550 нм; таким образом, выход может быть определен как площадь осаждаемой пленки ОУНТ с коэффициентом пропускания 90% (при длине волны 550 нм) из 1 литра потока, пропущенного через фильтр, и рассчитывается как:

$$Yield\ [\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{L}^{-1}] = \frac{\log_{0.9}(T_{550})}{t[\mathrm{min}] \cdot Q[\mathrm{slpm}]} \cdot \frac{\pi(d[\mathrm{cm}])^2}{4} \qquad (9).$$

Для оценки толщины и плотности первичных пленок ОУНТ использовали результаты исследования Ермолаева и др. [101], в котором комбинация РЭМ, АСМ и эллипсометрии позволила вывести зависимость, подобную закону Бугера-Ламберта-Бера, между оптическим поглощением при 550 нм (A_{550}) для толщины ОУНТ (h [нм] = 239·A_{550}).

2.6.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Измерения комбинационного рассеяния света проводились с использованием микроскопа комбинационного рассеяния света DXRxi, оснащенного длиннофокусным объективом ×100 и лазером с длиной волны 532 нм. Чтобы свести к минимуму воздействие лазерного излучения на образец, была использована самая низкая доступная мощность возбуждения, равная 0,1 МВт. Сигнал непрерывно собирали и усредняли до тех пор, пока не было получено высокое отношение сигнал/шум (>300). Образец измерялся минимум в 3 местах для проверки воспроизводимости.

2.6.3 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры образцов нанотрубок, например, обработанных NO_2, были изучены с помощью вакуумного ИК-спектрофотометра Bruker Vertex 70 V. Для этого использовались свободностоящей пленки (мембраны) ОУНТ, чтобы избежать влияния подложки.

2.6.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) проводили с использованием спектрометра Kratos Axis Ultra с монохромированным Al Kα-излучением, энергией прохождения 40 эВ, мощностью рентгеновского излучения 75 Вт и площадью анализа приблизительно 700 × 300 мкм^2. Шкала энергии связи основана на калибровке прибора, дополнительная коррекция энергии связи не применялась. Элементный состав был рассчитан на основе площадей пиков спектров основного уровня высокого разрешения (C, N, O) после вычитания фона Ширли с учетом коэффициентов чувствительности, характерных для конкретного оборудования. Разложение пиков было выполнено в программном обеспечении CasaXPS.

2.6.5 Растровая электронная микроскопия

Сканирующую (растровую) электронную микроскопию (РЭМ) проводили с использованием микроскопов Quattro S и FEI Teneo в режиме вторичных электронов (СЭ) при ускоряющем напряжении 2 кВ. Свободностоящие пленки помещали вместе с держателями на алюминиевую подставку с углеродной лентой и наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа Helios G4 PFIB (ThermoFisher Scientific). Для индивидуальных трубок использовался JEOL JSM-7001F (ускоряющее напряжение 1 кВ). Индивидуальные ОУНТ собирали на лежащий в потоке аэрозоля Si/SO_2.

2.6.6 Атомно-силовая микроскопия

Небольшую пластину SiO_2 помещали на фильтр в потоке ОУНТ на заданное время или пленку переносили непосредственно на носитель для будущего изучения. Образцы графена на меди или SiO_2 наблюдали без переподготовки. Атомно-силовой микроскоп Bruker Multimode V8 использовался для измерения толщины в режиме количественного наномеханического картирования. Также использовался зонд с постоянной силой 3 Н/м и отражающим золотым покрытием, частотой сканирования 0,2 Гц и заданным усилием 10 нН. Изображение было получено в разрешении 512 × 512 с размером сканирования 5 × 20 мкм^2, что обеспечивает высокую точность. Предварительная обработка включала выравнивание по плоскости и коррекцию смещения по линиям для устранения артефактов и повышения надежности данных с помощью Gwyddion.

2.6.7 Оптическая микроскопия

Оптический микроскоп Leica использовался для анализа узоров ОУНТ и островов/кристаллитов графена с контрастированием при окислении меди (отжиг медных подложек с графеном при температуре 130 ℃ в течение 10 минут).

2.6.8 Просвечивающая электронная микроскопия

Для анализа образцов было использовано два способа нанесения ОУНТ: для анализа образцов (1) свободностоящие пленки нанотрубок переносили на сетку ПЭМ (lacey Cu-300); (2) сетку TEM lacey Cu-300 помещали на фильтр в потоке ОУНТ на несколько десятков секунд, чтобы получить желаемую плотность (обычно предпочтительными были отдельные ОУНТ вблизи порога перколяции для наблюдения индивидуальных, но не редких объектов. Образцы наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 F30 (ускоряющее напряжение в 200 кВ). Чтобы уменьшить вероятность разрушения углеродных нанотрубок под воздействием луча, мы сфокусировали ПЭМ в одном месте, а затем быстро переместили на несколько сотен нм, чтобы найти новое “нетронутое” место и получить изображение.

2.6.9 Четырехконтактный метод исследования сопротивления

Как правило, для тонких пленок вместо классического сопротивления используют параметр поверхностного сопротивления (R_s), которое связано для параллелипиеда с квадратным основанием (a) и толщиной (h<<a) и может быть выведено следующим образом:

$$R = \rho \frac{a}{a \cdot h} = \frac{\rho}{h} \frac{a}{a} = R_s \frac{a}{a} \qquad (10).$$

Следует отметить, что необходимость оперирования квадратными образцами приводит к введению в размерность слова «квадрат» (Rs [Ом/кв]).

Образцы тонких пленок анализировались с помощью четырехконтактных измерений проводимости (поверхностного сопротивления), принцип работы которой заключается в использовании четырех равноудаленных электродов (зондов), два из которых действуют как источник тока (I), а два внутренних измеряют напряжения (V). Такая конфигурация позволяет уменьшить контактное сопротивление зонда и образца. Принимая во внимание тот факт, что толщина значительно меньше расстояния между зондами, которое, в свою очередь, намного меньше поперечных размеров образца, R_s можно рассчитать из набора I и измеренные значения V:

$$R_s = \frac{V}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \qquad (11).$$

Сопротивление пленки измеряли с помощью прибора Jandel RM3000. Эквивалентное поверхностное сопротивление рассчитывали на основе оптической плотности (поглощения) пленки при длине волны 550 нм и измеренных значений сопротивления следующим образом:

$$R_{90} = -R_S \cdot \frac{A_{550}}{log_{10}(0.9)} \qquad (12).$$

2.6.10 Температурный коэффициент сопротивления

Температурный коэффициент сопротивления (температурная зависимость сопротивления) была измерена методом четырех зондов в диапазоне от 100 до 450 К. Сопротивление измерялось с помощью блока сбора данных/коммутации Keysight 34972A LXI (Keysight Technologies, Inc., США), а контроль температуры осуществлялся с помощью ступенчатой камеры Linkam THMS350 под давлением порядка 0,1 бар со скоростью изменения температуры 10 °C/мин.

2.6.11 Термогравиметрический метод анализа

Термогравиметрический метод анализа – один из наиболее распространённых физико-химических методов, однако, будучи ограниченным для тонких пленок и графена ввиду необходимости загрузки как минимум 10 мг образца (для точного анализа), в данной диссертации упомянутый метод использовался редко. Так, для анализа адсорбции NO_2 образцы были исследованы с помощью одновременного термического анализатора Netzsch F3 STA-449 в сочетании с масс-спектрометром Netzsch QMS 403 D Aëolos. Термический анализ проводили при постоянном расходе Ar 100 мл/мин и скорости нагрева 10 К/мин без предварительного опорожнения камеры для образцов.

2.6.12 Аэрозольная спектроскопия

Распределение наночастиц Fe и аэрозоля ОУНТ по размерам исследовали с помощью анализаторов дифференциальной подвижности, измеряющих эффективный диаметр частиц от 0,7 до 60 нм (1nm Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer, TSI, США) и от 6 до 230 нм (Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer 3938, TSI, США). Разделение по подвижности и обработка данных предполагали сферическую форму частиц (стандартное ПО установки), что дает эффективный диаметр ОУНТ в диапазоне 40–100 нм. Образование агломератов некруглой формы также влияет на распределение и неотличимо от индивидуальной ОУНТ. Хотя такие значения эффективного диаметра соответствуют

проекционному диаметру [102], метод позволяет отличать нанотрубки от металлических наночастиц (эффективный диаметр 1–20 нм). Для наночастиц, полученных искровым разрядом, прямая корреляция между данными ПЭМ и анализатором показана в работах [103,104].

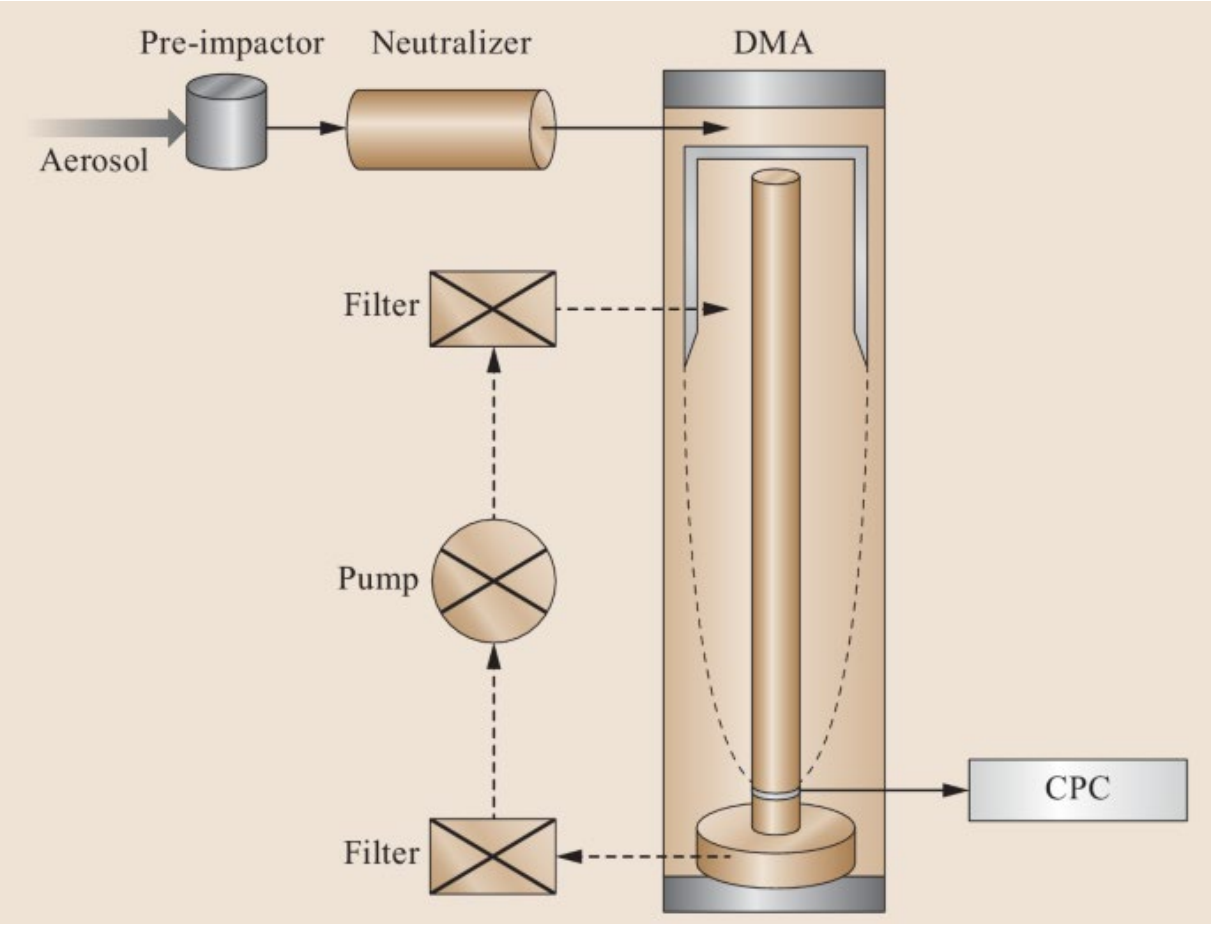


Рисунок 45. принципиальная схема дифференциального анализатора подвижности (ДАП): аэрозольные частицы попадают в прибор, где фракция частиц слишком больших для прибора может опционально удаляться с помощью импактора (pre-impactor на схеме) с последующим приведением распределения частиц по заряду (необходимо для последующей оценки размера частиц; важный блок для заряженных аэрозолей; neutralizer) с последующим попаданием в колонну с центральным электродом, создающим электрическое поле, приводящее к смещению частиц при движении по длине колонны (DMA). Соответственно, только частиц с определенной подвижности попадают в последующий конденсационный счетчик частиц (CPC), в то время как остальные частицы фильтруются в замкнутом цикле (filter-pump-filter). Таким образом, изменяя напряженность поля прибор получает распределение частиц по подвижности, которое затем трансформируется в эффективный размер в предположении сферических плотных частиц. [105]

3.Аэрозольный синтез нанотрубок с заданными характеристиками

3.1 Создание каталитических частиц роста ОУНТ с помощью генератора искрового разряда

3.1.1 Влияние параметров искрового разряда

Классические процессы аэрозольного CVD, как правило, основаны на формировании активных каталитических центров (аэрозольные наночастицы) непосредственно в горячей зоне (например, термическое разложение ферроцена или карбонила железа с последующей агломерацией Fe наночастиц). Следует отметить, что классический подход, несмотря на простоту его лабораторного использования, ограничивает масштабируемость процесса и косвенно обуславливает низкую сходимость литературных данных между собой. Действительно, *in situ* разложение как правило происходит при температурах, ниже используемых для синтеза нанотрубок, т.е. в неизотермической зоне реактора. Для стабилизации «потока» каталитических частиц в работе был предложено использование тандемных аэрозольных установок – когда зона выхода из одного реактора является входом в последующую установку. В рамках работы был развит оригинальный подход по использованию безотходного генератора наночастиц методом искрового разряда.

Частота разряда в генераторе пропорциональна току между электродами, что позволяет увеличить выход как наночастиц железа, так и ОУНТ, контролируя распределение по размерам с помощью дифференциального анализатора подвижности (Рисунок 46 A, B). Действительно, наблюдалась линейная зависимость выхода нанотрубок (Рисунок 46 B ,C) при постоянном среднем диаметре 1.0 нм (по энергии перехода S_{11}) [98]. Увеличение выхода без изменения распределения диаметров и длин нетипично для аэрозольных систем и синтеза ОУНТ: обычно частицы высокой концентрации быстрее агломерируют [106], а механизм роста ОУНТ остается сложным [107–109] из-за взаимосвязи параметров реакции, диаметра и выхода нанотрубок. Это позволяет предположить, что основная часть агломерации активных каталитических частиц происходит в плазме или вблизи горячей зоны (~1 мм от разряда [110]), а последующий транспорт в зону синтеза ОУНТ влияет на распределение частиц по размеру незначительно.

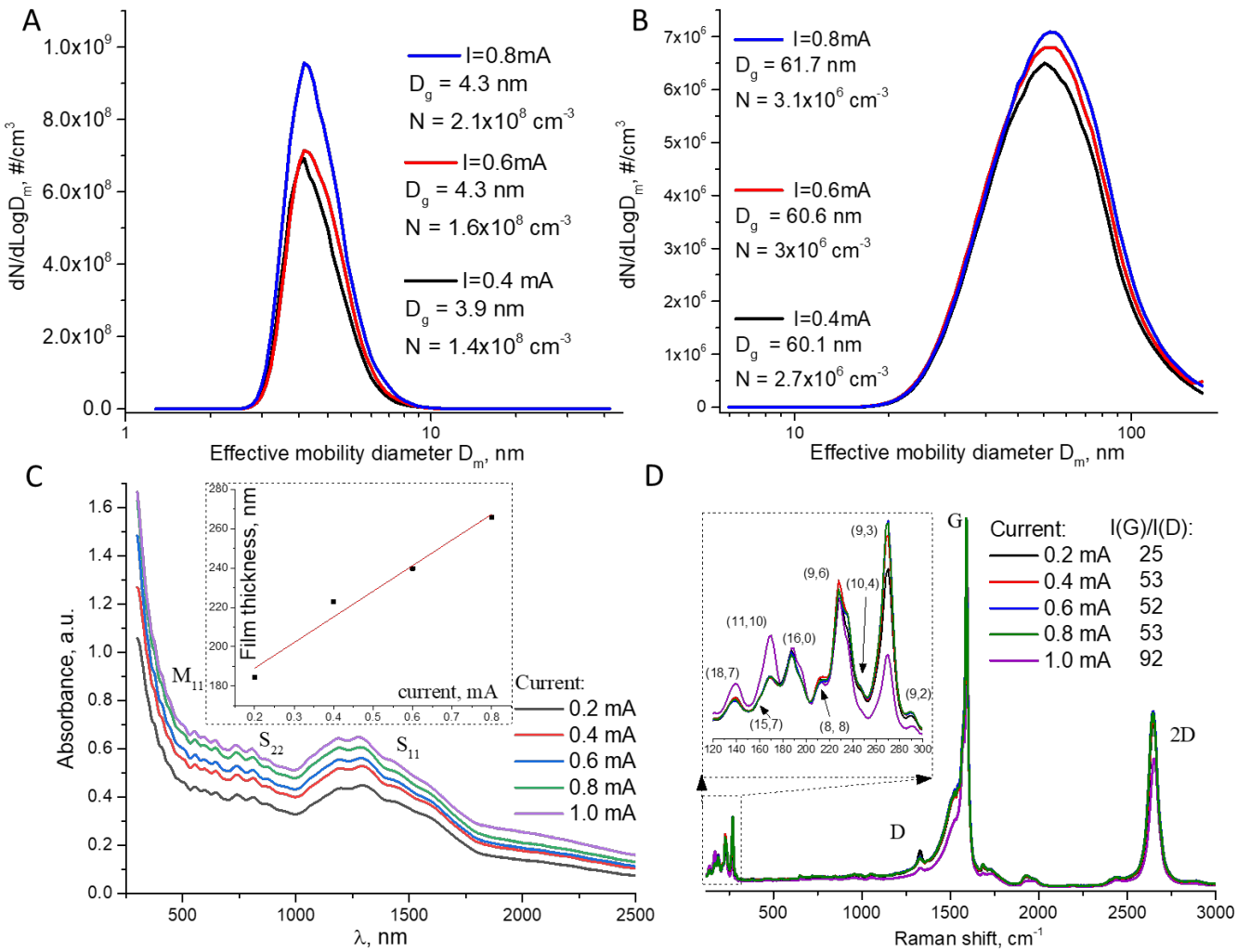


Рисунок 46. Влияние тока между электродами на генерацию наночастиц и рост ОУНТ: А – распределение наночастиц Fe по размерам, полученное с помощью дифференциального анализатора подвижности аэрозольных частиц (DMA), на выходе из генератора искрового разряда (расстояние между электродами 6 мм; U~1,3 кВ; Dg – среднее геометрическое); В - распределение аэрозоля ОУНТ по мобильности (880 °С; 2 л/мин N_2; 4 л/мин CO; Dg – среднее геометрическое); С – оптические спектры поглощения пленок ОУНТ (врезка: зависимость толщины пленки от тока); D – спектры КР пленок ОУНТ, полученных при разных токах (врезка: увеличенная область радиальных дыхательных мод).

Интересная особенность разработанного генератора — улучшение качества ОУНТ с ростом выхода, что может быть связано с влиянием CO_2 — второго продукта реакции Будуара (первый — углерод): больший выход приводит к более высокой конверсии CO,

который, выступая в качестве мягкого окисляющего агента, способствует эффективному травлению аморфных или дефектных углеродных примесей [111].

В отличие от тока, напряжение пробоя практически не влияет на концентрацию дефектов в ОУНТ (Рисунок 47D). Возможно, вулканообразная зависимость выхода создает избыток CO_2, способный также окислить структуру ОУНТ [112]. Распределение диаметров ОУНТ не зависит ни от тока, ни от напряжения пробоя (Рисунок 47 B, C), что указывает на формирование частиц преимущественно в зоне вблизи самого разряда. Тем не менее, влияние напряжения пробоя на выход ОУНТ хорошо описывается параболической функцией (Рисунок 47C, врезка), что соответствует, с одной стороны, ожидаемой зависимости количества наночастиц и энергии пробоя, а с другой – прямой корреляции между количеством наночастиц и концентрацией ОУНТ (Рисунок 47 A, B). Дополнительные хиральные индексы при изменении напряжения пробоя не наблюдались. Таким образом, напряжение пробоя и ток позволяют точно управлять выходом ОУНТ и их дефектной структурой при сохранении распределения диаметров. Это может быть обусловлено нетипичным для роста ОУНТ подавлением спекания активных частиц в зоне реактора перед нуклеацией — формированием "шапочки" нанотрубки [113–115]. Следовательно, два фундаментальных этапа зародышеобразования ОУНТ — спекание активных частиц и их насыщение углеродными интермедиатами [116–118] — разделены в пространстве и во времени, что открывает прямой путь к масштабируемой технологии синтеза.

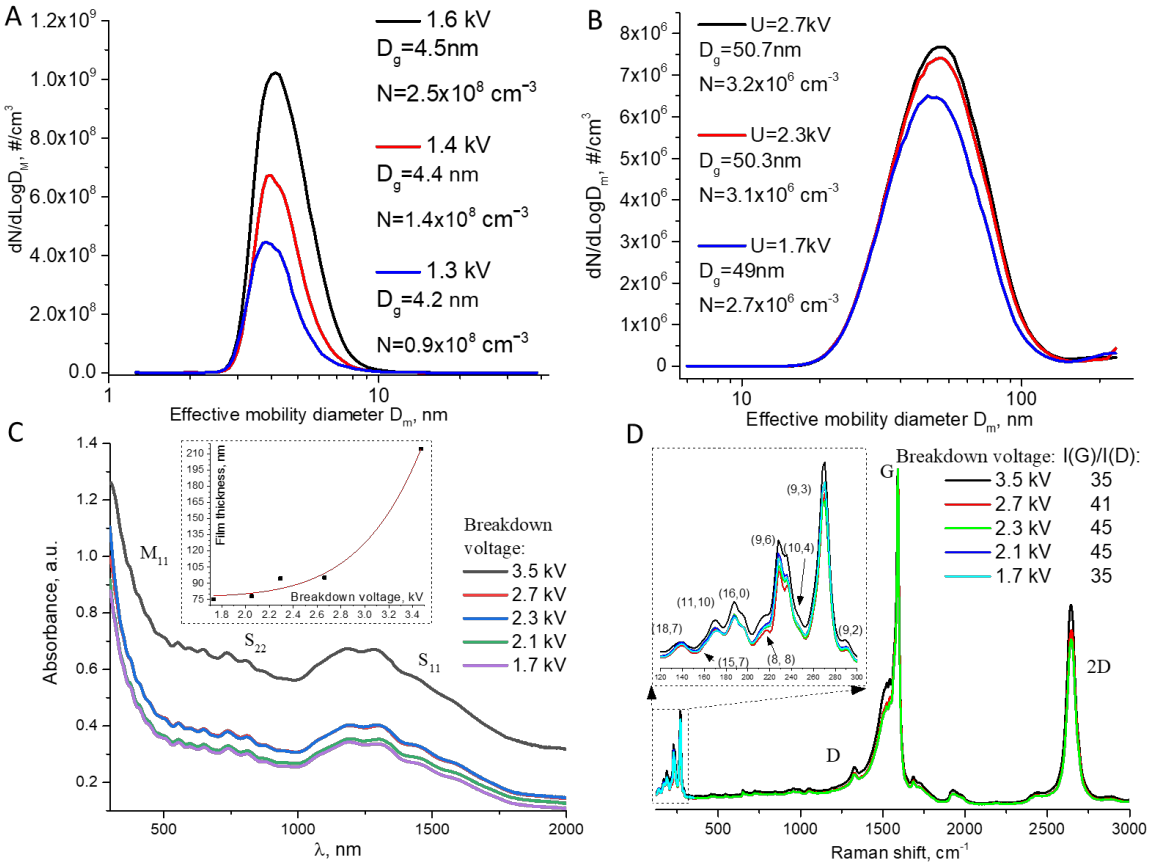


Рисунок 47. Влияние напряжения пробоя между электродами на генерацию наночастиц и рост ОУНТ: А – распределение наночастиц Fe по размерам (I=0,5 мА; U~1,3 кВ); В - распределение аэрозоля ОУНТ по мобильности (880 °С; 2 л/мин N_2; 4 л/мин CO); С – оптические спектры поглощения пленок ОУНТ (врезка: зависимость толщины пленки от напряжения пробоя); D – КР спектры пленок ОУНТ, полученных при разных напряжениях пробоя (врезка: увеличенная область радиальных дыхательных мод).

3.1.2 Влияние газовой среды на работу генератора искрового разряда

Увеличение скорости потока газа-носителя (N_2) приводит к значительному уменьшению диаметра частиц железа (Рисунок 48А, В), но влияние на рост ОУНТ сложнее: большая доля потока азота разбавляет CO, снижая скорость роста ОУНТ из-за уменьшения парциального давления источника углерода. Это приводит к зависимости эффективного размера аэрозоля ОУНТ (Рисунок 48С) и выхода (Рисунок 48С врезка) с единственным экстремумом ("вулканообразной"), тогда как изменения распределения диаметров по данным ПЭМ незначительны (Рисунок 49). Частицы железа (Рисунок 49) соответствуют неактивированному катализатору. Данные анализатора дифференциальной

подвижности позволяют обнаружить лишь небольшую долю металлических частиц >5 нм. Поскольку в случае CVD метода размер частиц и диаметр ОУНТ обычно близки [113,119], и учитывая особенности синтеза на основе реакции Будуара (отсутствие многослойных углеродных нанотрубок [28,120]), частицы >5 нм не способствуют зародышеобразованию ОУНТ. Хотя разложение CO на их поверхности возможно, пересыщения, необходимого для создания ОУНТ не достигается, что приводит к формированию структуры «ядро-оболочка», образующейся при охлаждении из-за резкого снижения растворимости C.

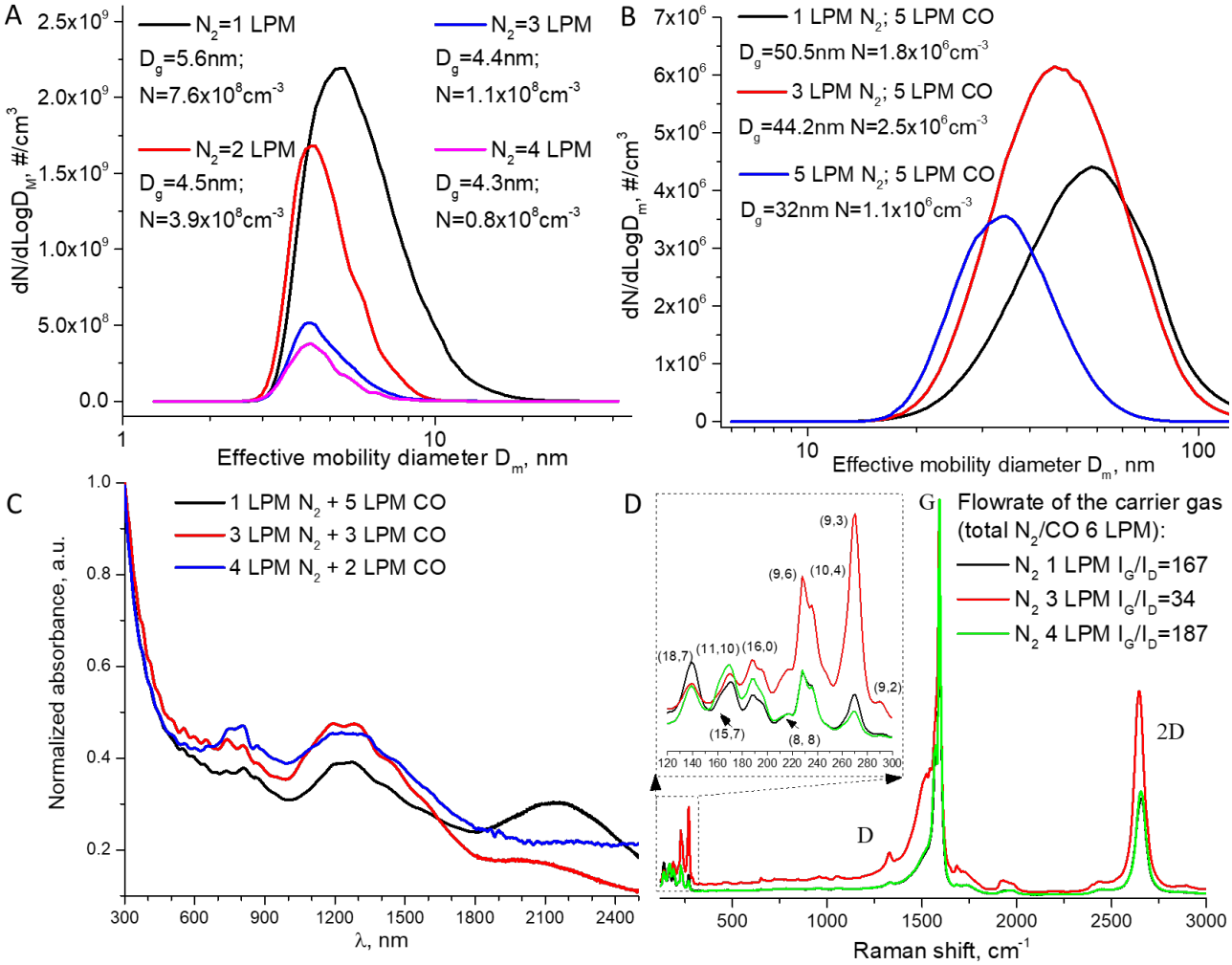


Рисунок 48. Влияние скорости потока газа-носителя на генерацию наночастиц и рост ОУНТ: (A) Распределение наночастиц Fe по размерам(I=0,5 мА; U~1,3 кВ); B - распределение аэрозоля ОУНТ по мобильности (880 °C; общий поток 6 л/мин, N_2/CO); C – оптические спектры поглощения пленок ОУНТ (врезка: зависимость толщины пленки от скорости потока); КР спектры пленок ОУНТ, полученных при разных скоростях потока газа-носителя (врезка: увеличенная область радиальных дыхательных мод).

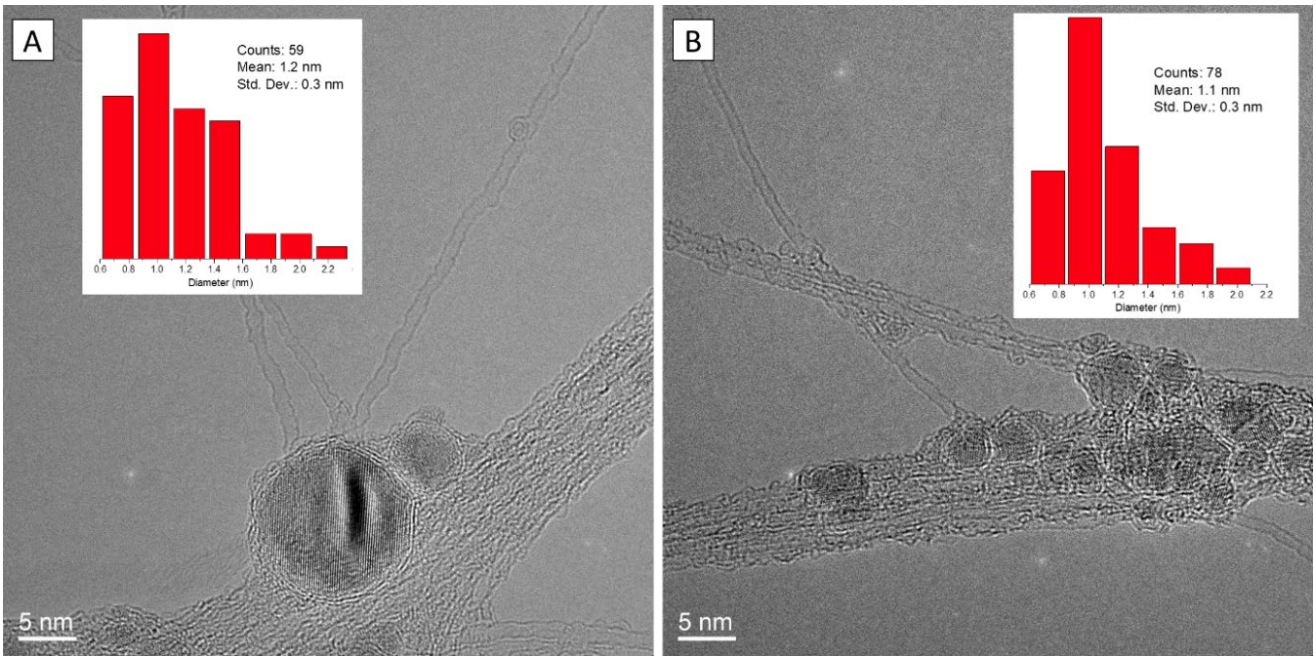


Рисунок 49. Снимки ПЭМ ОУНТ, полученных при разной скорости потока азота через генератор: А – 0.5 л/мин N_2, Б – 2 л/мин N_2 (880 °C; общий поток N_2/CO=6 л/мин); врезки: распределение диаметров по данным ПЭМ.

Ключевая роль подачи CO подтверждена варьированием его количества при изменении времени контакта (Рисунок 50): зависимость параметров аналогична описанной для напряжения пробоя и тока — распределение диаметров и дефектность (Рисунок 50 A,C) практически неизменны. Однако распределение размеров частиц по данным анализатора дифференциальной подвижности демонстрирует наибольший характерный размер при скорости потока 1,7 л/мин.

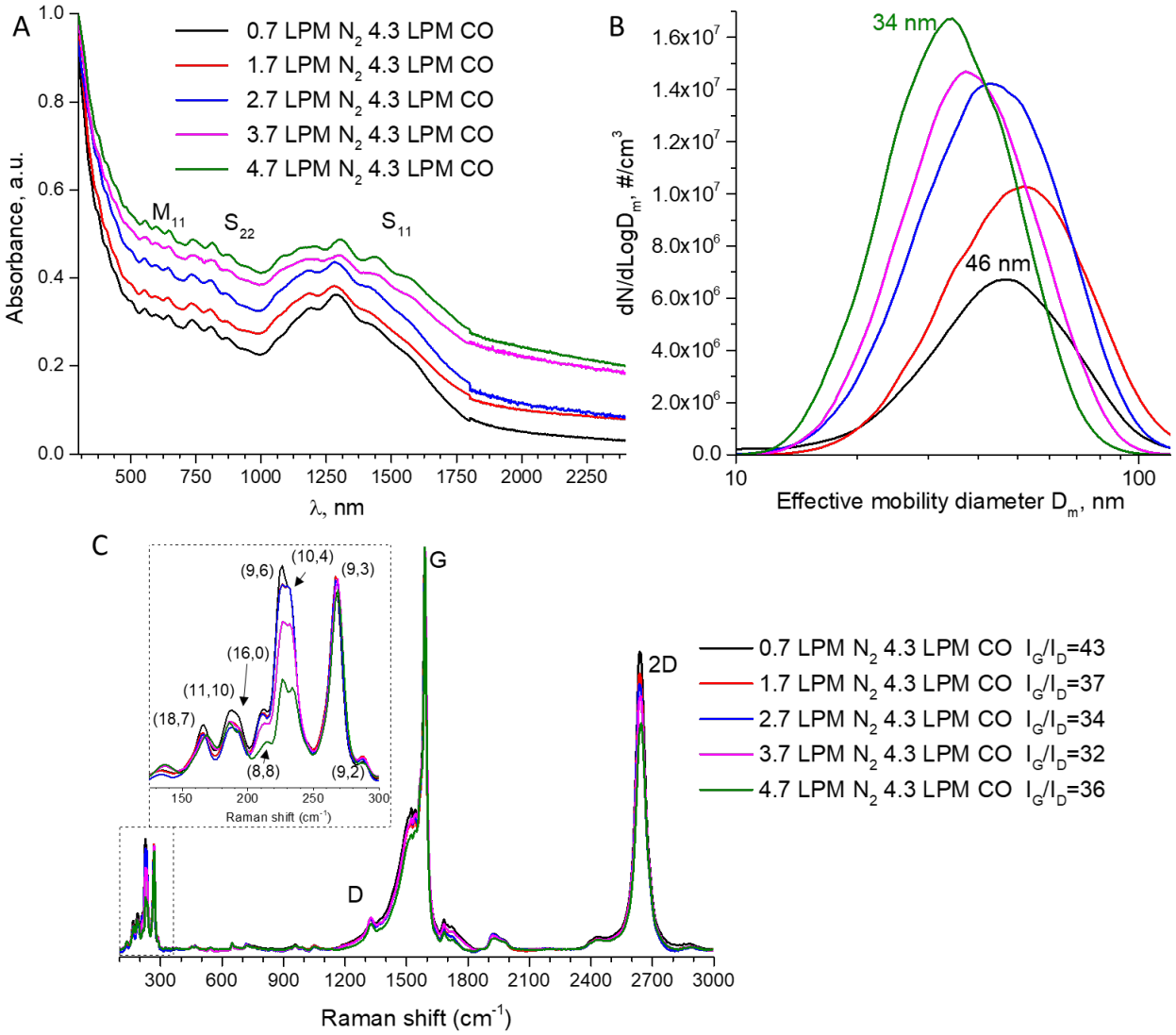


Рисунок 50. Влияние скорости потока азота на генерацию частиц Fe и рост ОУНТ при постоянном потоке CO: А -- оптические спектры поглощения пленок ОУНТ (I=0,8 мА; U~2 кВ); В – распределение аэрозоля ОУНТ по мобильности (880 °C); В -- КР спектры пленок ОУНТ, полученных при разных скоростях потока азота (врезка: увеличенная область радиальных дыхательных мод). Цвета кривых: черный -- 0.7 л/мин N_2 через генератор, 4,3 л/мин CO через боковой поток; красный - 1,7 л/мин N_2, 4,3 л/мин CO; синий – 2,7 л/мин N_2 , 4.3 л/мин CO; пурпурный - 3,7 л/мин N_2 , 4,3 л/мин CO; оливковый -- 4,7 л/мин N_2 , 4,3 л/мин CO.

Используя эту особенность, мы оптимизировали длину ОУНТ до значений менее 500 нм (в 8 раз меньше, чем в работе [121]) по данным АСМ (Рисунок 51), обеспечив путь к масштабируемому производству индивидуальных нанотрубок для доставки лекарств и транзисторов. Данные АСМ также показывают мономодальную зависимость (Рисунок 51).

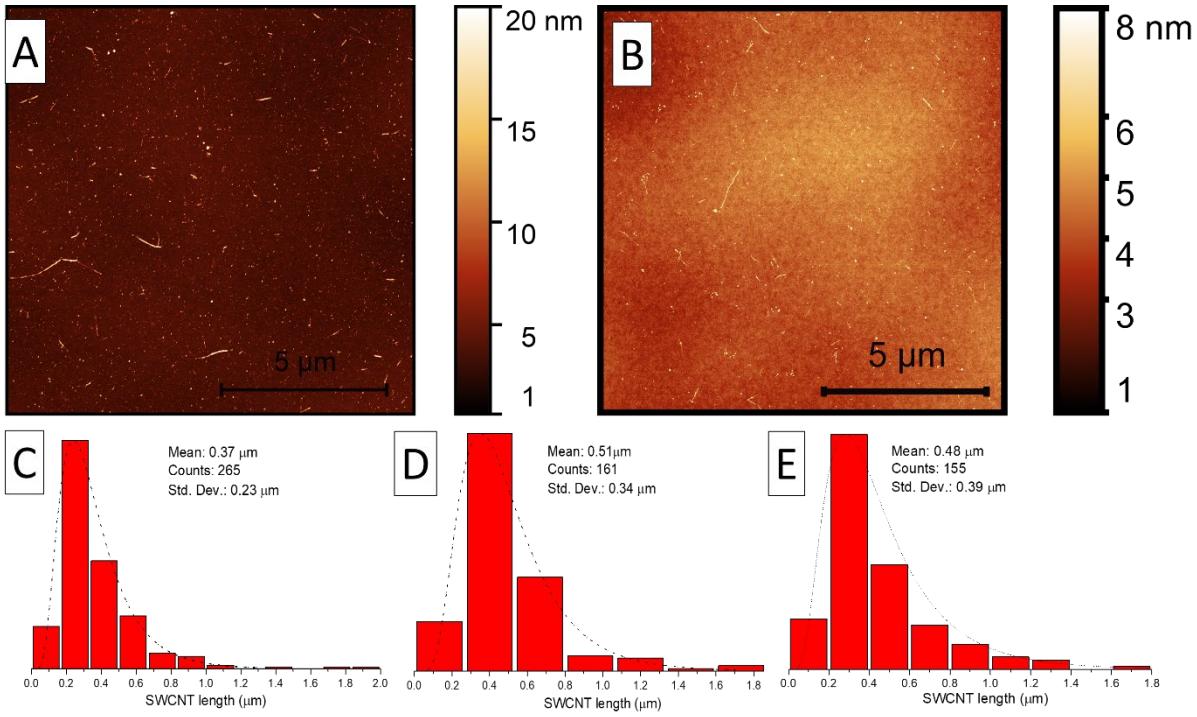


Рисунок 51. A, B – Типичные АСМ-изображения ОУНТ на подложке SiO_2; распределения длин по данным АСМ при разном времени контакта в реакторе – 7 с (C; 2 л/мин N_2 , 2.5 л/мин CO), 5 с (D; 2 л/мин N_2 , 4 л/мин CO), 2.5 с (E; 4 л/мин N_2 , 9 л/мин CO).

Природа газа-носителя должна влиять на напряжение пробоя, обеспечивая дополнительный «канал» настройки генерации наночастиц. В качестве модельных газов использовали азот, аргон и водород. Примечательно, что водород считается промотором роста ОУНТ в аэрозольном CVD [122]. Установлено, что природа газа-носителя критически влияет на рост ОУНТ при использовании искрового разряда как источника катализатора (Рисунок 52). Распределения по размерам как наночастиц Fe, так и ОУНТ показывают значительное снижение выхода продукта, согласующееся с феноменологическим законом Пашена для искрового разряда [123]. Более того, введение водорода полностью останавливало синтез ОУНТ, приводя к образованию >1000 млн$^{-1}$ (ppm, миллионная доля) воды в отходящих газах, вероятно, из-за ионизации водорода в горячей зоне генератора. Тем не менее, смеси Ar/N_2 можно рассматривать как способ плавной настройки дефектной структуры ОУНТ.

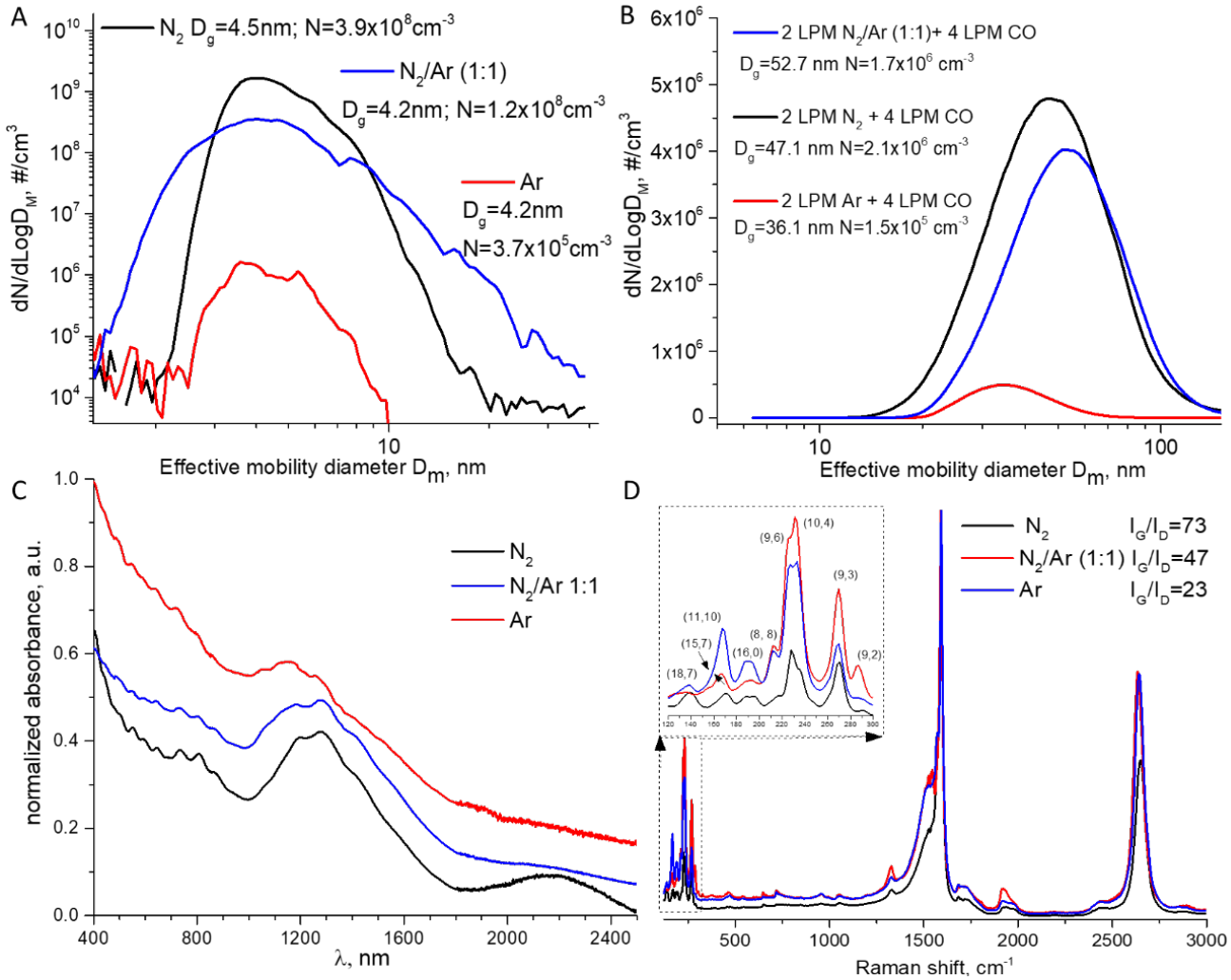


Рисунок 52. Влияние природы газа-носителя в генераторе на производство наночастиц Fe и рост ОУНТ: А – распределение наночастиц Fe по мобильности (I=0,5 мА; U~1,3 кВ); В - распределение аэрозоля ОУНТ по эффективному размеру, полученное с помощью ДАП (880 °С; 2 л/мин газа-носителя; 4 л/мин CO); С – оптические спектры поглощения пленок ОУНТ; D – КР спектры пленок ОУНТ, полученных при разной природе газа-носителя (левая врезка: увеличенная область радиальных дыхательных мод).

Следует отметить, что количественное сравнение различных аэрозольных CVD-реакторов затруднено из-за различий в конструкциях, материалах и т.д., что приводит к фрагментарным или противоречивым данным [113]. Только систематические исследования с контролируемым сравнением параметров могут дать количественные результаты. Тем не менее, независимость диаметра от выхода открывает перспективы для масштабирования технологии аэрозольного CVD синтеза ОУНТ.

Таким образом, в ходе исследования был разработан генератор искрового разряда для получения металлических наночастиц, обеспечивающий воспроизводимый рост ОУНТ длиной менее 500 нм с контролируемым распределением диаметров и дефектностью. Наблюдался редкий (для синтеза ОУНТ) случай независимости характеристик продукта: изменение тока между Fe-электродами влияет на выход, но не на распределение диаметров, а напряжение пробоя незначительно влияет на дефектность ОУНТ, обеспечивая параболический рост выхода. *Ex situ* генерация наночастиц обеспечила последовательный механизм зародышеобразования ОУНТ, что привело к отсутствию зависимости распределения частиц по диаметру и их дефектности от параметров искрового генератора. Показана возможность настройки дефектности путем изменения природы среды в генераторе: замена азота на аргон в качестве газа-носителя снижает качество нанотрубок. Это объясняется разделением процессов формирования наночастиц и нуклеации ОУНТ — основная часть агломерации происходит в плазме или вблизи горячей зоны генератора, тогда как влияние последующего транспорта в зону синтеза незначительно. Эта особенность, нетипичная для реакторов роста ОУНТ, предоставляет дополнительную степень свободы для тонкой настройки свойств материала. Присутствие водорода в зоне разряда ингибирует рост ОУНТ в отличие от его промотирующей роли при введении в зону роста реактора.

3.2 Сравнение методов *in situ* и *ex situ* создания частиц катализатора

3.2.1 Роль CO_2 и температуры в росте ОУНТ в реакторе с искровым разрядом

Синтез ОУНТ в ферроценовом реакторе широко изучался в течение последних 15 лет [28,111,124–131]. При использовании CO в качестве источника углерода зависимость роста ОУНТ от температуры обычно демонстрирует узкий оптимум при ~880 °C [128]. Одновременное добавление CO_2 увеличивает средний диаметр ОУНТ, снижает дефектность и показывает вулканообразную (колоколообразную) зависимость выхода от температуры с одним максимумом [131]. Однако соответствующие параметры для реактора с искровым разрядом до сих пор не исследовались. В данном разделе для обоснованного сравнения рассматривается влияние CO_2 и температуры на рост ОУНТ в реакторе аэрозольного CVD, оснащенном генератором искрового разряда для *ex situ* создания аэрозольных наночастиц Fe.

Как правило, добавление диоксида углерода увеличивает каталитическую активность наночастиц Fe в ферроценовом реакторе [111,122,132]. Однако в случае реактора с искровым разрядом наблюдается противоположное поведение: увеличение концентрации CO_2 ингибирует рост ОУНТ (Рисунок 53). Уменьшение наблюдаемого эффективного размера аэрозольных частиц (Рисунок 53a) может быть обусловлено снижением каталитической активности частиц Fe (что приводит к укорочению нанотрубок) или ингибированию активации катализатора (что приводит к уменьшению количества синтезированных ОУНТ). Последнее объясняется тем, что диаметр, определяемый с помощью анализатора дифференциальной подвижности, является функцией коэффициента подвижности, который, в свою очередь, представляет собой сложную функцию не только длины ОУНТ, но и морфологии агломератов (форма, плотность и т.д.). Однако распределение длин ОУНТ на основе статистического анализа данных АСМ однозначно опровергает первую гипотезу (Рисунок 53 b, c). Таким образом, малые количества CO_2 не влияют на скорость стационарного роста ОУНТ, но снижают долю активных наночастиц Fe. Уменьшение концентрации активного катализатора приводит к снижению концентрации ОУНТ, что неизбежно влияет на морфологию агломератов,

например, формируются менее плотные пучки или пучки иной формы. Этот вывод подтверждается влиянием CO_2 на выход, обсуждаемым в следующем разделе (Рисунок 57).

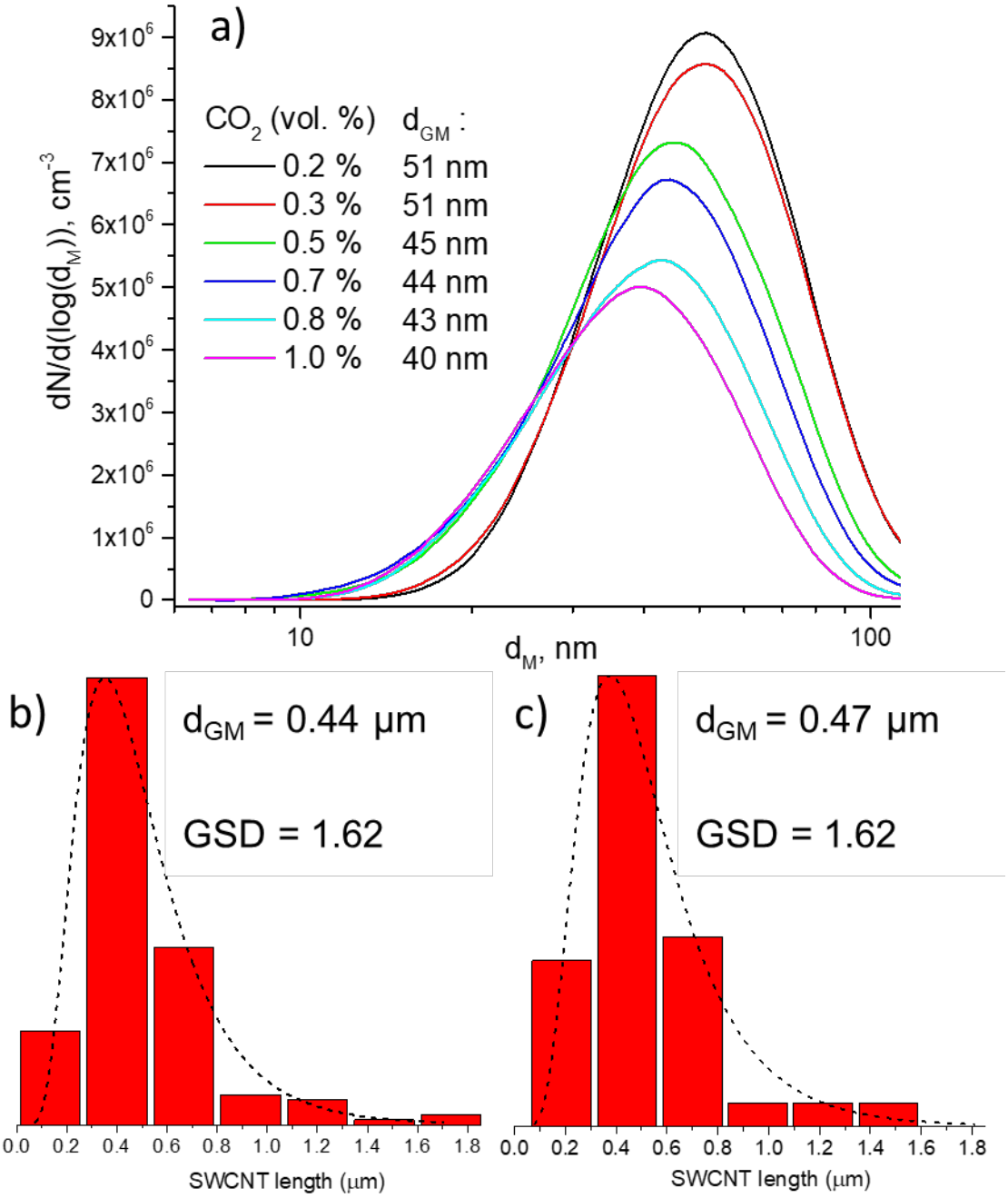


Рисунок 53. Влияние CO_2 на рост ОУНТ в реакторе аэрозольного CVD, оснащенном генератором искрового разряда: a) распределение аэрозоля ОУНТ по мобильности при разной концентрации CO_2; b,c) распределение длин ОУНТ по данным АСМ: без CO_2 (b) и с 0.5 об.% CO_2 (c) (d_{GM} – средний геометрический диаметр, GSD – стандартное геометрическое отклонение).

Влияние CO_2 на зародышеобразование ОУНТ не ограничивается долей активных Fe наночастиц. Средний диаметр ОУНТ, определенный по оптическим спектрам, увеличивается с добавлением диоксида углерода в реакторе аэрозольного CVD, оснащенном генератором искрового разряда (Рисунок 54a), аналогично эффекту в ферроценовом реакторе [131,132]. Важно отметить, что диаметр нанотрубки – есть параметр, формирующийся на стадии зародышеобразования нанотрубок. Таким образом, добавление CO_2 возможно снижает насыщение Fe наночастиц углеродом, «задерживая» тем самым зародышеобразование без какого-либо влияния на протекающую агломерацию частиц. Другим возможным эффектом может быть вероятное смещение зависящего от размера равновесия реакции Будуара на поверхности катализатора, что приводит к травлению зародышей малого диаметра на стадии нуклеации. Гипотеза частичного травления наиболее нестабильных или дефектных частиц подтверждается (Рисунок 54b) увеличением отношения интенсивностей G и D мод (I_G/I_D) в спектрах комбинационного рассеяния (обратно пропорционально концентрации дефектов [133]). Кроме того, помимо травления дефектных частиц, рост I_G/I_D может также объясняться сдвигом в распределении диаметров ОУНТ (более толстые ОУНТ соответствуют более высоким I_G/I_D [134,135]).

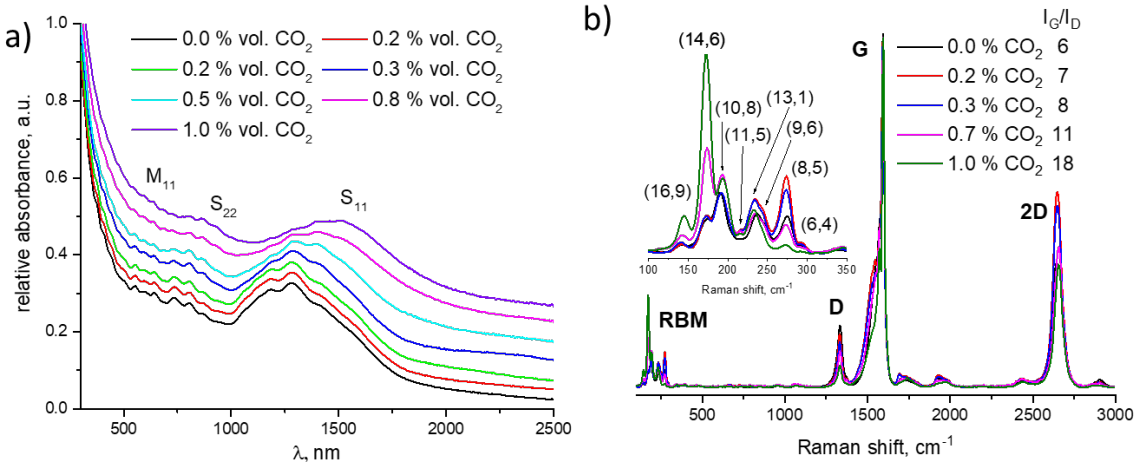


Рисунок 54. Влияние концентрации CO_2 на пленки ОУНТ, полученные в реакторе аэрозольного CVD, оснащенном генератором искрового разряда. a) оптические спектры (распределение по диаметру; переход S_{11} между сингулярностями ван Хова определяется распределением ОУНТ по диаметру); b) КР спектры (дефектность; вставка: увеличенная область радиальных дыхательных мод).

Зависимость выхода от температуры имеет вулканообразную форму (Рисунок 55a) с оптимумом при ~880–980 °C, аналогично ферроценовому реактору. I_G/I_D монотонно возрастает с температурой (Рисунок 55b), что позволяет сделать вывод о снижении дефектности нанотрубок вследствие возможной повышенной вероятности обратного растворения дефектного углерода [134,136] или увеличения диаметра ОУНТ [134,135]. Интересно, что небольшое увеличение диаметра ОУНТ (который пропорционален размеру каталитической наночастицы [137]) с ростом температуры синтеза (Рисунок 55c) демонстрирует кажущуюся энергию активации 9 кДж/моль (Рисунок 55c, вставка). Зародышеобразование ОУНТ обычно рассматривается как конкуренция между размером катализатора и концентрацией углеродных промежуточных продуктов [117,119]. Таким образом, два процесса могут контролировать диаметр ОУНТ: (1) агломерация частиц катализатора, (2) разложение источника углерода. В аэрозольном CVD агломерация частиц катализатора представляет собой простую коагуляцию (без энергии активации, но зависящую от температуры). Это приводит к кажущейся энергии активации порядка RT (~8–10 кДж/моль при T~1000 K; R — газовая постоянная [138]). В случае реактора с искровым разрядом конкурирующие процессы разделены, что указывает на доминирующую роль коагуляции. Полученные данные служат дополнительным доказательством того, что коагуляция аэрозольных наночастиц является лимитирующей стадией при нуклеации ОУНТ на поверхности катализатора. Таким образом, несмотря на незначительное снижение выхода, добавление CO_2 позволяет регулировать средний диаметр и дефектность ОУНТ в широком диапазоне, а уменьшение выхода можно компенсировать увеличением концентрации наночастиц катализатора [139].

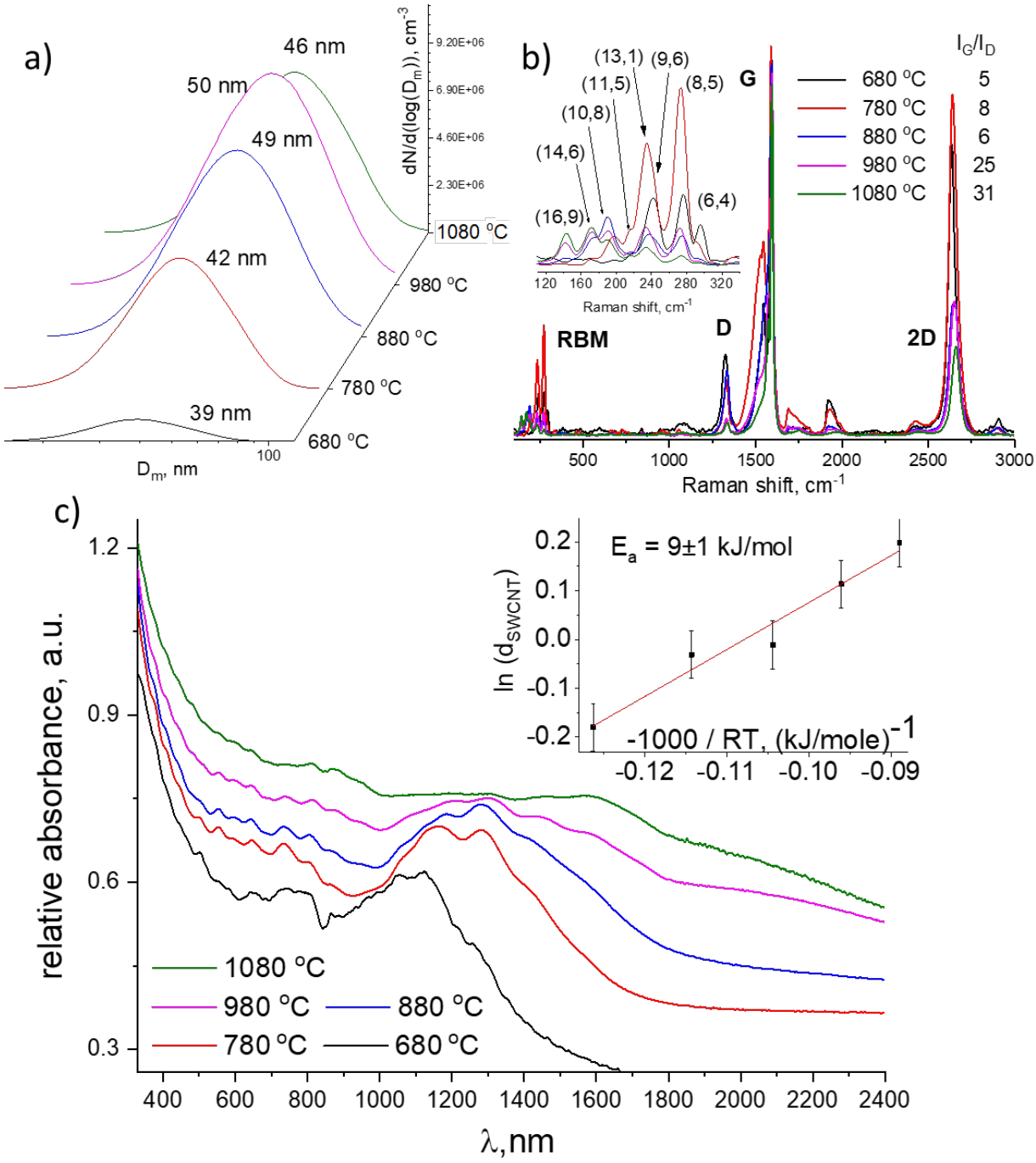


Рисунок 55. Влияние температуры на рост ОУНТ в реакторе аэрозольного CVD, оснащенном генератором искрового разряда. a) распределение частиц по размерам; b) КР спектры пленок ОУНТ (вставка: увеличенная область радиальных дыхательных мод); c) оптические спектры пленок ОУНТ (вставка: график Аррениусовских координатах для среднего диаметра ОУНТ).

3.2.2 Сравнение реакторов аэрозольного CVD с генератором искрового разряда и ферроценом в качестве «источников» катализатора

Различие в конструкции «ферроценового» реактора и реактора с искровым разрядом влияет на механизм активации катализатора (Рисунок 56), приводя к образованию наночастиц Fe *in situ* («ферроценовый реактор») и *ex situ* (реактор с искровым разрядом). Подобная разница получена благодаря разделению двух стадий, предшествующих зародышеобразованию ОУНТ (рост наночастиц и их насыщение углеродом), что определяет такие характеристики нанотрубок, как распределение диаметров, доля активных наночастиц Fe и т.д. [113–115].

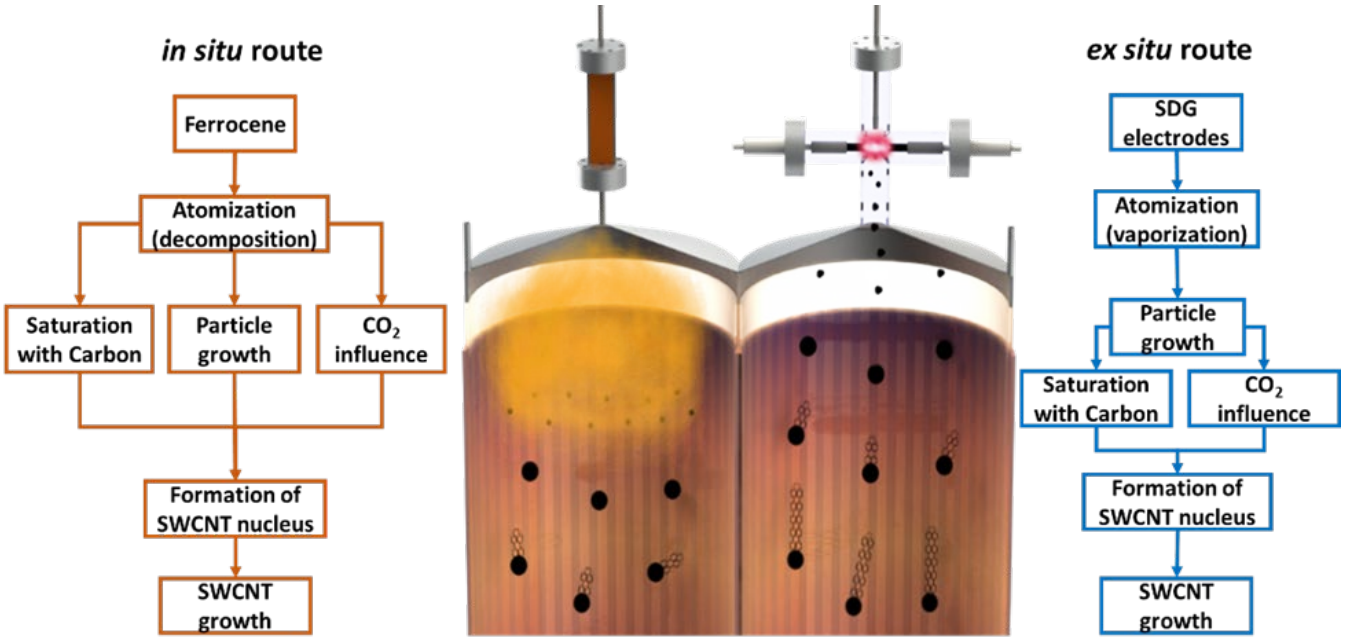


Рисунок 56. Схематичное изображение ключевых различий в формировании аэрозольных наночастиц катализатора и последующего зародышеобразования ОУНТ в ферроценовом реакторе (слева) и установке с генератором искрового разряда (справа).

В отличие от ферроценового реактора, добавление CO_2 не приводит к увеличению выхода ОУНТ с последующим ингибированием в реакторе с искровым разрядом (Рисунок 57). Однако тенденции к снижению продуктивности катализатора схожи: кажущийся порядок реакции по диоксиду углерода составляет ~ –0.5. Дробный характер значения соответствует сложному механизму реакции Будуара на поверхности катализатора (только для простых реакций порядок должен быть целочисленным). Хотя конкретная

лимитирующая стадия неясна, влиянием массопереноса можно пренебречь (из-за малого размера частиц и относительного высокого давления в реакторе в 1 атм) [140,141], предполагая ключевую роль равновесия и/или адсорбции [142], что, в свою очередь, позволяет считать механизм ингибирования каталитической активности в росте ОУНТ под действием CO_2 схожим для обоих реакторов.

Повышенная активность Fe в ферроценовом реакторе объясняется следующими процессами: по аналогии с ролью паров воды в процессе "super-growth" [143], CO_2 окисляет следы возможного аморфного углерода на поверхности катализатора (которые могут дезактивировать ее во время стационарного роста ОУНТ) [111,122,132]; из-за термодинамических особенностей [27] пиролиз CO ингибируется при высокой температуре, что делает его одним из наиболее стабильных углерод-содержащих соединений наряду с метаном. Единственное различие между реакторами в терминах источника углерода — остатки ферроцена. Учитывая, что остатки ферроцена интегрируются в структуру ОУНТ [144], предполагается, что именно углеводородные остатки ферроцена регулируют каталитическую активность в процессе. Из-за особенностей конструкции аэрозольного CVD данная гипотеза не может быть прямо подтверждена *in situ* или *operando* методами. Действительно, основное достоинство аэрозольного CVD – возможность стабилизации ультрадисперсного состояния наночастиц (катализатора и/или ОУНТ) – является в данном случае недостатком, так как «стабилизировать» и отдельно изучить аэрозольную наночастицу размером в несколько нм не представляется, к сожалению, возможным на текущем уровне науки и техники. Таким образом, в «ферроценовом» реакторе наблюдается баланс между усилением стационарного роста ОУНТ и снижением доли активных наночастиц Fe во время зародышеобразования нанотрубки.

«Ферроценовый» реактор обеспечивает более высокий выход ОУНТ (Рисунок 57). Действительно, при одинаковом времени сбора толщина пленок может составлять ~260 нм (ферроцен) и ~35 нм (генератор искрового разряда). Подобный феномен может объясняться особенностями формирования частиц Fe. *Ex situ* синтез в реакторе с генератором искрового разряда (Рисунок 56) приводит к логнормальному распределению

частиц по размерам на входе в зону роста [137,139]. Результатом данного процесса является образование бОльшей доли крупных неактивных частиц Fe по сравнению с активацией *in situ* (ферроценовый реактор), что снижает общий выход (поскольку ОУНТ образуются только из частиц определенного диапазона размеров [137,145]). Тем не менее, независимость ключевых параметров ОУНТ (выход, диаметр, дефектность) [139] обеспечивает более простой путь для масштабирования, чем их сложные взаимосвязи в ферроценовом реакторе.

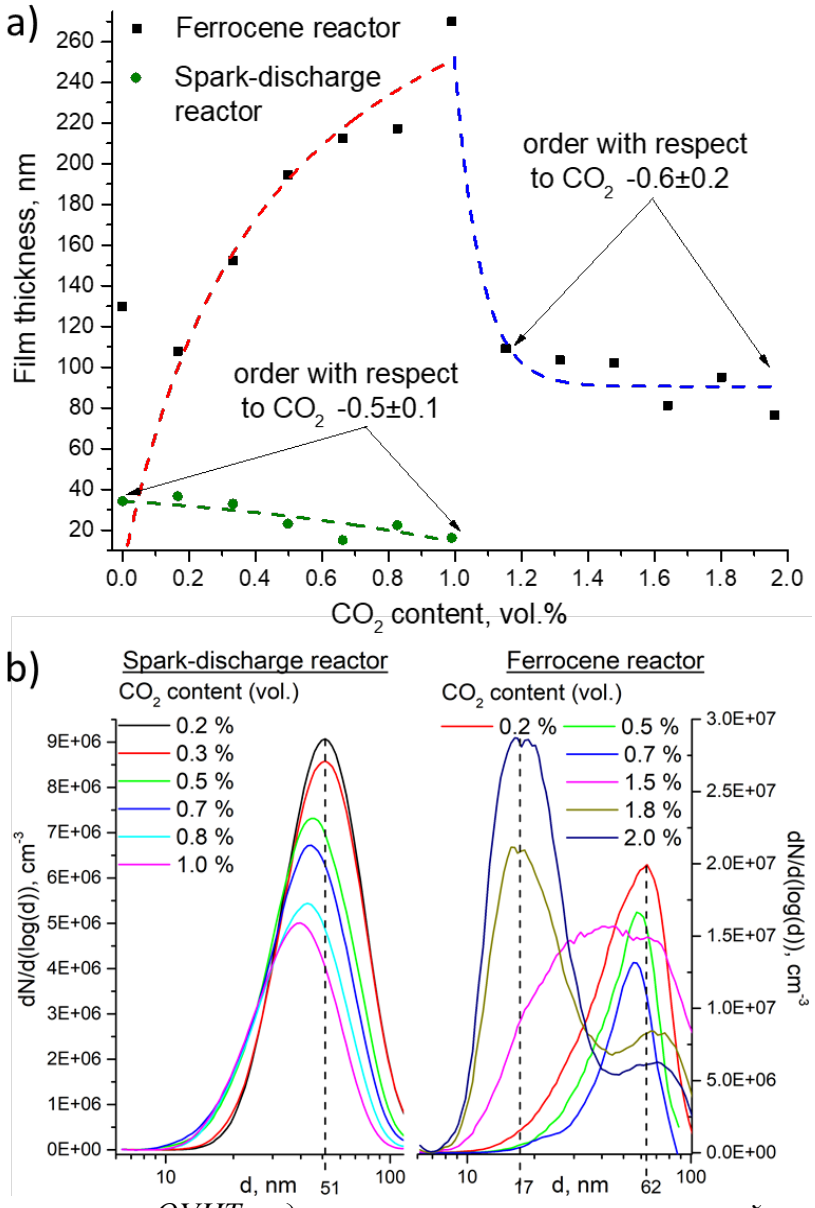


Рисунок 57. Сравнение роста ОУНТ в двух типах реакторов при разной концентрации CO_2 в реакторах с генератором искрового разряда и ферроценом: a) выход; b) численные распределения частиц аэрозолей ОУНТ по размеру, полученное с помощью ДАП.

Увеличение среднего диаметра ОУНТ и соотношения I_G/I_D схоже для обоих реакторов (Рисунок 58), что указывает на одинаковую роль CO_2 на стадии зародышеобразования. Действительно, коагуляция катализатора является скорость-лимитирующей стадией нуклеации нанотрубок. Малые добавки CO_2 не влияют на скорость коагуляции, которая определяется температурой, концентрацией и размером частиц. Влияние же CO_2 (мягкий окислитель, удаляющий избыток углерода), также равнозначно, что лишь подтверждает сходство реакторов [111,122,132]. Значения I_G/I_D для обоих реакторов существенно ниже, чем для ОУНТ с низкой дефектностью [146]. Высокая дефектность нанотрубок улучшает диспергируемость и способность к функционализации, делая продукт перспективным для возможной доставки лекарств [147,148]. Следовательно, соотношение интенсивностей мод — сложная функция условий реакции, природы катализатора и конструкции реактора [100].

Таким образом, различие в конструкции реакторов влияет на особенности зародышеобразования ОУНТ, обеспечивая как *ex situ* (генератор искрового разряда), так и *in situ* (ферроцен) формирование каталитических наночастиц Fe. С одной стороны, *ex situ* синтез в генераторе искрового разряда приводит к логнормальному распределению частиц по размерам, снижая выход из-за уменьшения степени активации (ввиду повышенной доли крупных наночастиц Fe). С другой стороны, рост ОУНТ в реакторе с искровым разрядом демонстрирует простые зависимости между содержанием CO_2 и распределением по диаметру, тогда как выход можно независимо регулировать в широком диапазоне параметрами разряда [139]. Температура оказывает незначительное влияние на диаметр с кажущейся энергией активации ~RT.

Рост ОУНТ – многопараметрический процесс со сложным влиянием условий синтеза, природы катализатора и конструкции реактора на особенности зародышеобразования, роста и, наконец, завершение синтеза нанотрубок путем выхода из горячей зоны и/или дезактивации [119,149–151]. Неопределенность последнего фактора, например, затрудняет масштабирование. Как правило, выделяют различные уровни понимания процессов, протекающих в реакторе: от изучения химической кинетики на одиночном каталитическом центре до оптимизации каталитического слоя и процессов тепло- и массопереноса

[142,152,153]. В этом контексте масштабируемость может быть улучшена разработкой стратегий синтеза с простыми зависимостями. Реактор с генератором искрового разряда позволяет независимо регулировать выход (напряжение пробоя, ток [139]), распределение диаметров (содержание CO_2) и дефектность (состав газа), открывая путь для масштабируемого получения ОУНТ методом аэрозольного CVD.

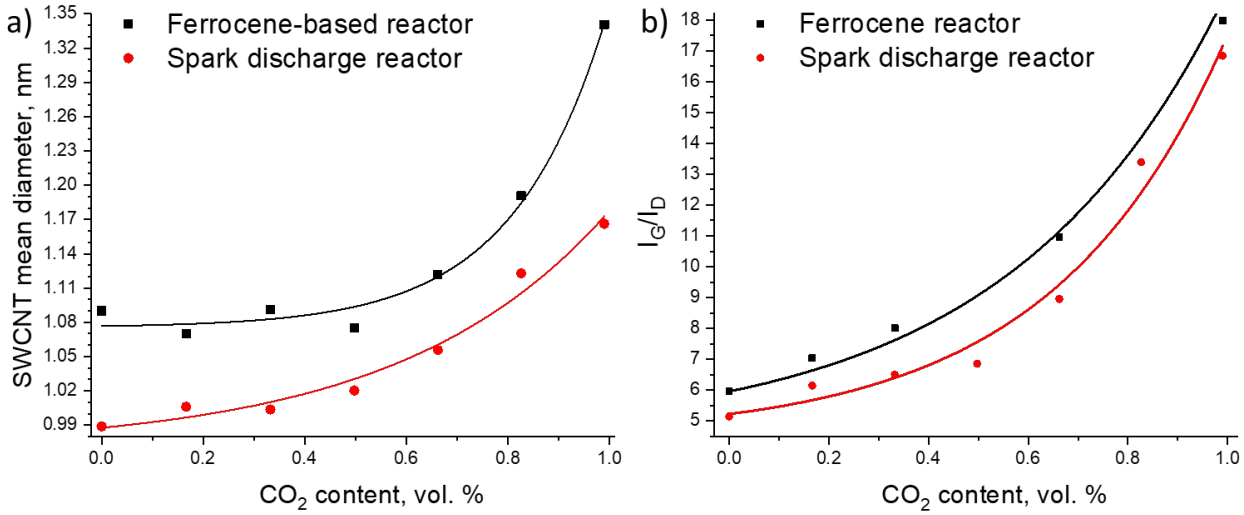


Рисунок 58. Сравнение особенностей ОУНТ (средний диаметр (a); соотношение I_G/I_D (b)) при разном содержании CO_2 в реакторах с генератором искрового разряда и ферроценом.

Итак, показано, что различие в конструкции реакторов влияет на механизмы нуклеации ОУНТ, обеспечивая как *ex situ* (генератор искрового разряда), так и *in situ* (ферроцен) формирование катализатора Fe. С одной стороны, *ex situ* активация в реакторе с искровым разрядом приводит к логнормальному распределению частиц по размерам, снижая выход из-за уменьшения степени утилизации (наличие большой доли крупных наночастиц Fe, так как нанотрубки образуются только из частиц определенного диапазона диаметров [145]). С другой стороны, рост ОУНТ в этом реакторе демонстрирует простую зависимость диаметра от содержания диоксида углерода, тогда как выход можно независимо регулировать в широком диапазоне (показано в предыдущем разделе), а изменение температуры оказывает незначительное влияние на диаметр с кажущейся энергией активации ~RT. Увеличение выхода под действием CO_2 в ферроценовом реакторе (*in situ* синтез Fe) объясняется травлением промежуточных продуктов аморфного углерода. Интересным является единый характер механизма ингибирования роста через снижение доли активных каталитических наночастиц.

3.3 Оптимизация введения ферроцена в реактор аэрозольного синтеза

3.3.1 Скорость-лимитирующая стадия зародышеобразования нанотрубок

Эффективность активации катализатора также может быть повышена путем оптимизации доставки паров ферроцена в реактор. Действительно, при синтезе методом химического осаждения из газовой фазы диаметр углеродных нанотрубок сопоставим с размером активного компонента. В случае аэрозольного синтеза с *in situ* формированием частиц катализатора эффективная доставка может быть организована с помощью инжектора, вводящего поток с парами ферроцена или продуктами его разложения непосредственно в горячую зону (Рисунок 59).

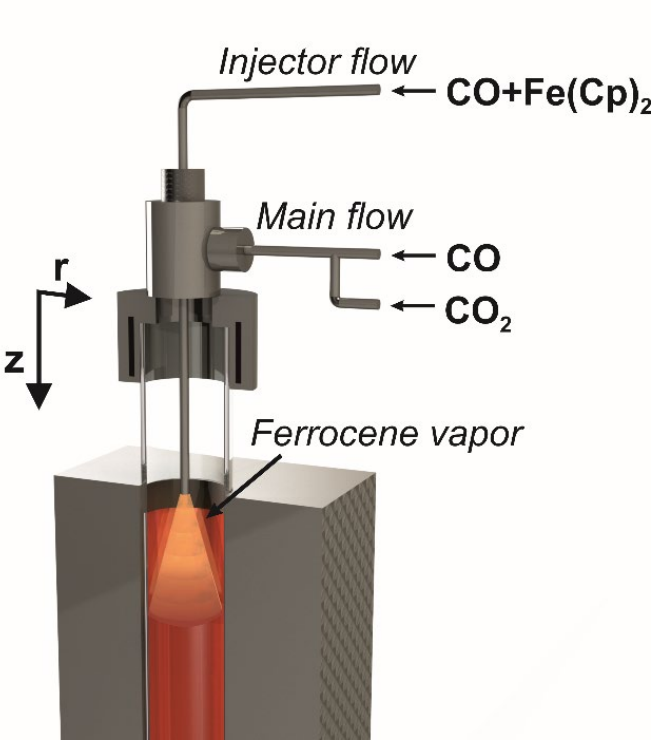


Рисунок 59. Схематичное изображение инжектора в реакторе аэрозольного CVD, через который подается моноксид углерода с парами ферроцена (injector flow); основная часть газового потока, содержащего CO и CO_2, подается непосредственно в кварцевую трубу (main flow).

Действительно, скорость введения предшественника катализатора (пары ферроцена) может повлиять на зародышеобразование нанотрубок. Зародышеобразование является сложным процессом, который начинается при насыщении частицы углеродом для образования "шапочки" (или ярмолки) нанотрубки, которая может быть представлена как

«половинка» фуллерена и диаметр которой определяется размером частицы [154]. Рост же металлических наночастиц в реакторе происходит за счет коагуляции (процесс, зависящий от времени и температуры). Таким образом, можно ожидать, что изменение потока через инжектор сместит средний диаметр ОУНТ из-за изменения условий коагуляции. Однако данные оптической спектроскопии и ПЭМ (Рисунок 60) не обнаруживают влияния на диаметр даже при кратном изменении скорости потока через инжектор (0,5–4,5 л/мин). Спектры поглощения для расходов 0,5, 1,5 и 4,5 л/мин содержат характерные пики переходов между сингулярностями ван Хова для ОУНТ диаметром 1,3–1,7 нм (S_{11} при 0,75–0,6 эВ [155]); аналогичная ситуация наблюдается для радиальных мод в КР спектрах (Рисунок 61), являющихся хоть и неполным, но вполне достаточным косвенным подтверждением стабильности распределения. Наконец, статистический анализ снимков ПЭМ также согласуется с наблюдаемым феноменом «стабилизации» диаметра (Рисунок 60 b,d,e).

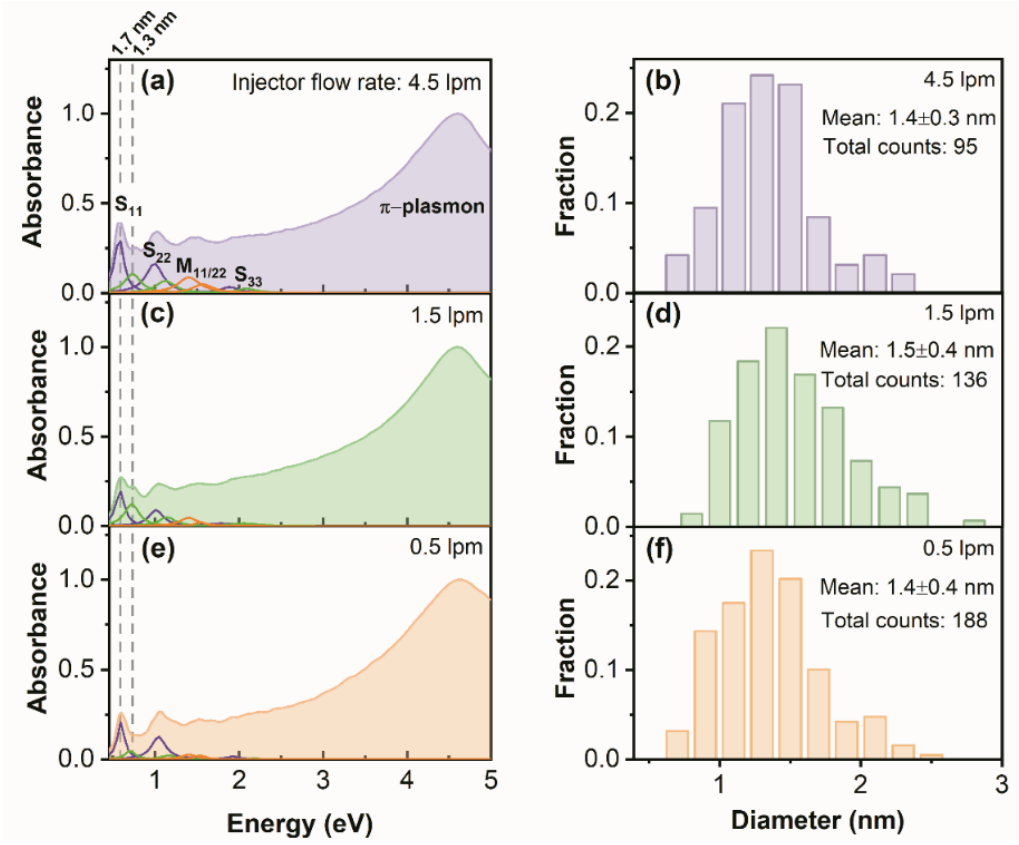


Рисунок 60. Спектры оптического поглощения тонких пленок и распределение по диаметру (по данным ПЭМ) нанотрубок, синтезированных при 0,59 об.% CO_2 и при разной скорости потока через инжектор: (a, b) 4,5 л/мин, (c, d) 1,5 л/мин, (e, f) 0,5 л/мин.

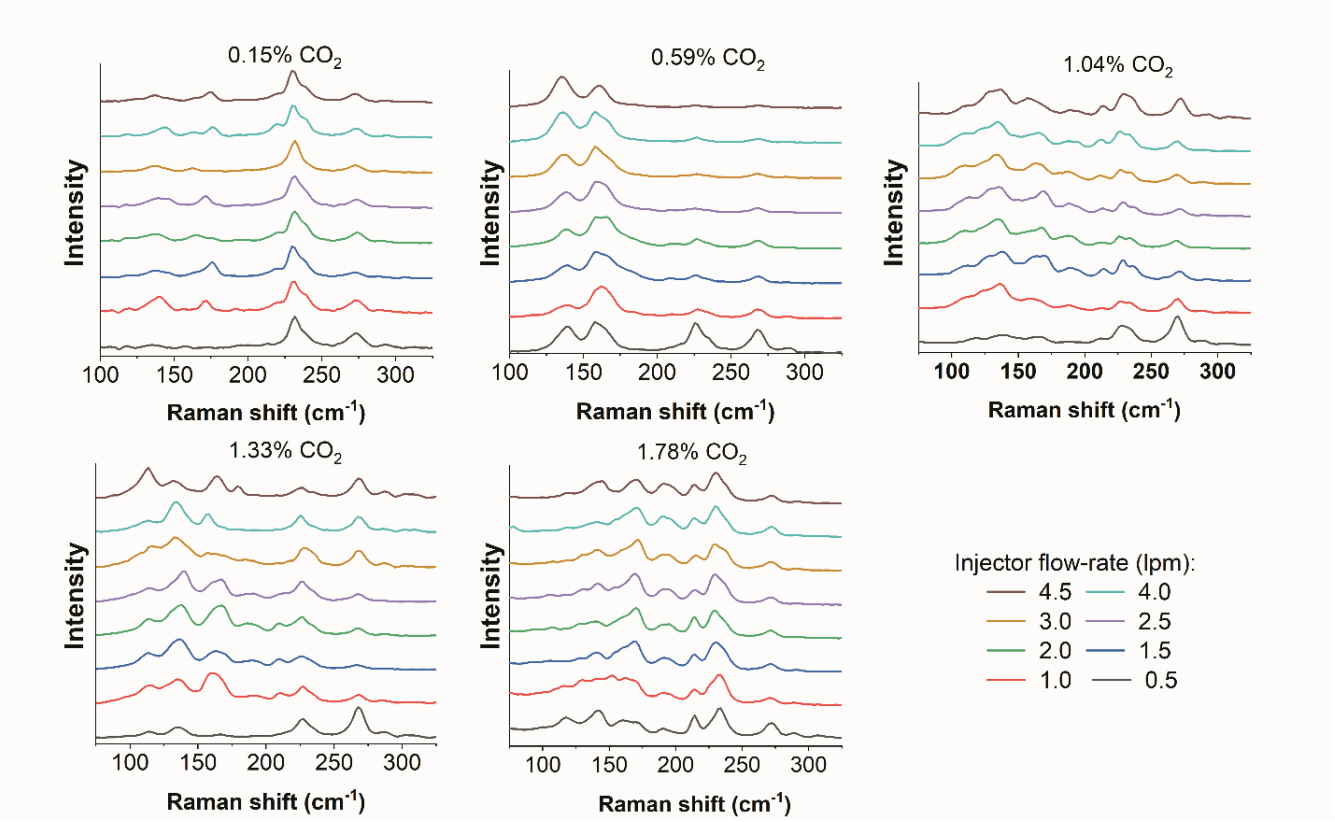


Рисунок 61. Спектры комбинационного рассеяния света (длина волны 532 нм) в области радиальных дыхательных мод для пленок ОУНТ, полученных при различных скоростях потока через инжектор и различных объемных концентрациях CO_2.

Вариация CO_2 позволяет изменять диаметр ОУНТ, получаемых с помощью реакции Будуара [156], предположительно замедляя зародышеобразование за счет травления углерода [157,158]. Мы подтвердили этот эффект, но изменение расхода инжектора не повлияло на распределение диаметров (Рисунок 62 a,b). Средний диаметр слабо зависит от температуры (Рисунок 62 c). Это указывает, что зародышеобразование контролируется не коагуляцией катализатора, а подачей углерода (влияние CO_2 и температуры). Таким образом, мы можем ожидать, что конкуренция между коагуляцией и насыщением углеродом активирует только частицы определенного диапазона размеров.

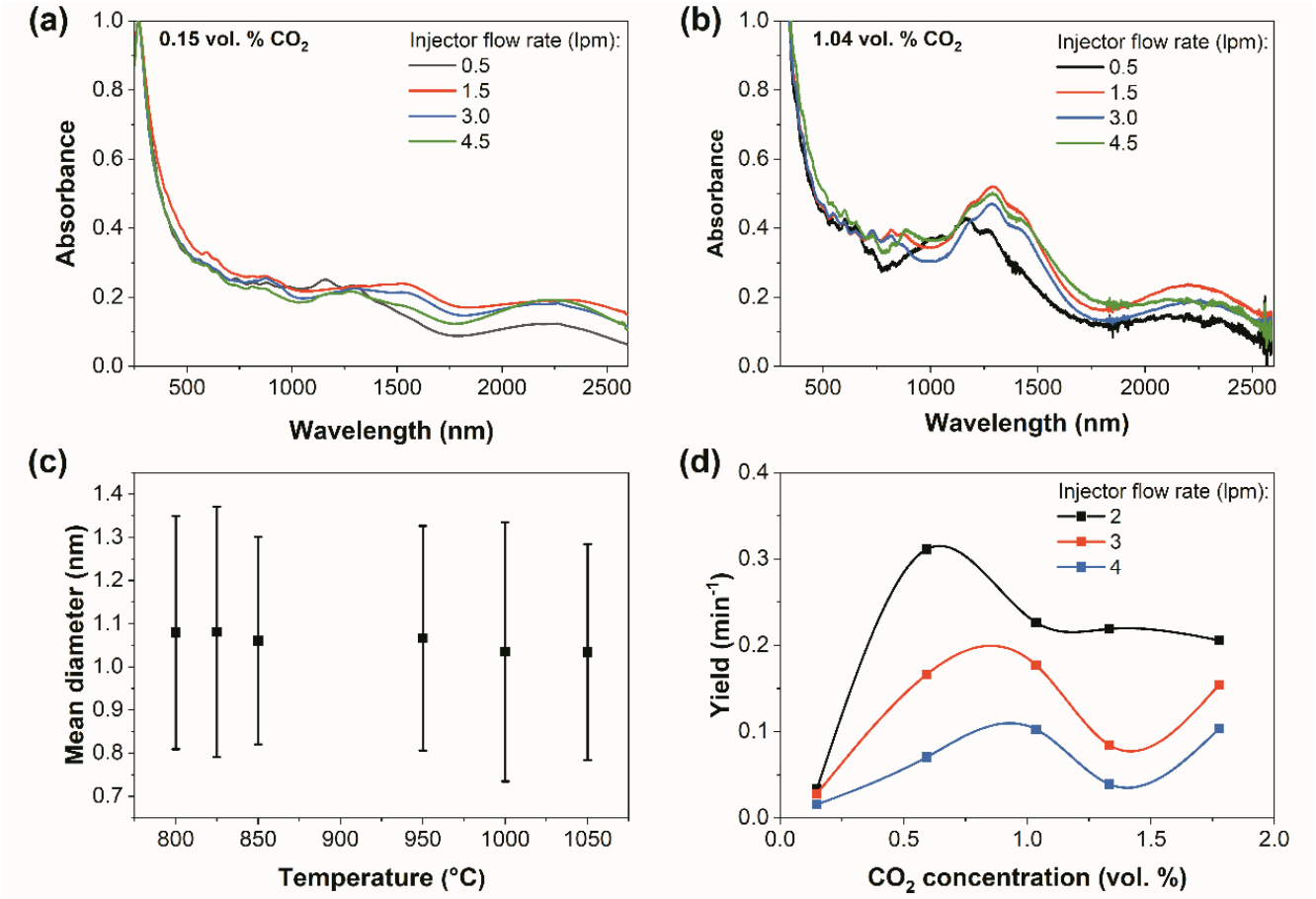


Рисунок 62. Оптические спектры ОУНТ при изменении потока через инжектор при концентрациях CO_2 в 0,15 об. % (а) и 1,04 об. % (б). (с) − средний диаметр ОУНТ (полученный на основании положения S_{11} перехода) в зависимости от температуры синтеза без добавления CO_2. (d) − зависимость выхода от концентрации CO_2 при различных скоростях потока в инжекторе.

3.3.2 Влияние потока через инжектор на выход ОУНТ

Рисунок 63а демонстрирует зависимость выхода синтеза (Y; в данной главе это число пленок 90% прозрачности и площадью 1 см^2 в единицу времени [мин$^{-1}$]) от потока через инжектор (общий поток в системе постоянен и равен 5 л/мин) и от концентрации CO_2. Наблюдается вулканообразная зависимость с максимумом при потоке через инжектор 1,5–2,0 л/мин (небольшой сдвиг в сторону 2 л/мин при содержания CO_2 >1,33 об.%). Максимальный выход (Y = 0,31 мин$^{-1}$) достигнут при 0,59 об.% CO_2 и 2 л/мин.

Девятикратный рост выхода (с Y = 0,03 мин$^{-1}$ при 4,5 л/мин до Y = 0,28 мин$^{-1}$ при 1,5 л/мин, 1,33 об.% CO_2) указывает на повышенную степень «использования» катализатора. При фиксированной подаче катализатора это может объясняться либо увеличением числа активных центров, либо ростом каталитической активности.

Действительно, выход ОУНТ зависит от степени активации катализатора и длины нанотрубок (определяется скоростью и временем роста). При фиксированном общем расходе изменение профиля температуры с расходом инжектора незначительно, поэтому время контакта и скорость роста ~постоянны при фиксированном CO_2. Это позволяет ожидать постоянную длину нанотрубок и, следовательно, изменение степени активации. Для проверки влияния на длину мы измерили эквивалентное поверхностное сопротивление (R_{90}) пленок ОУНТ. R_{90} зависит от длины нанотрубок [159], дефектности, распределения диаметров [160] и диаметра агломератов [161]. Следует отметить, что в общем случае важным также является и распределение по хиральности, а именно соотношение металлических и полупроводниковых нанотрубок, которое, однако, для данной реакционной системы (реакция Будуара на Fe) является равновесным и неизменным [162]. Рисунок 63б иллюстрирует данные по зависимости эквивалентного поверхностного сопротивления и I_G/I_D в зависимости от расхода инжектора при трех различных концентрациях CO_2. В целом, при различных концентрациях CO_2 явной тенденции обнаружить не удалось; наблюдаются умеренные изменения (менее чем в 3 раза) эквивалентного сопротивления и I_G/I_D с отклонением в пределах погрешности. Полученные данные подтверждают определяющее влияние CO_2 на сопротивление пленки ОУНТ [158]. Кроме того, нельзя не отметить визуальную корреляцию между I_G/I_D и R_{90},

подразумевающую очевидную прямую взаимосвязь сопротивления с концентрацией дефектов, создающих дополнительные барьеры.

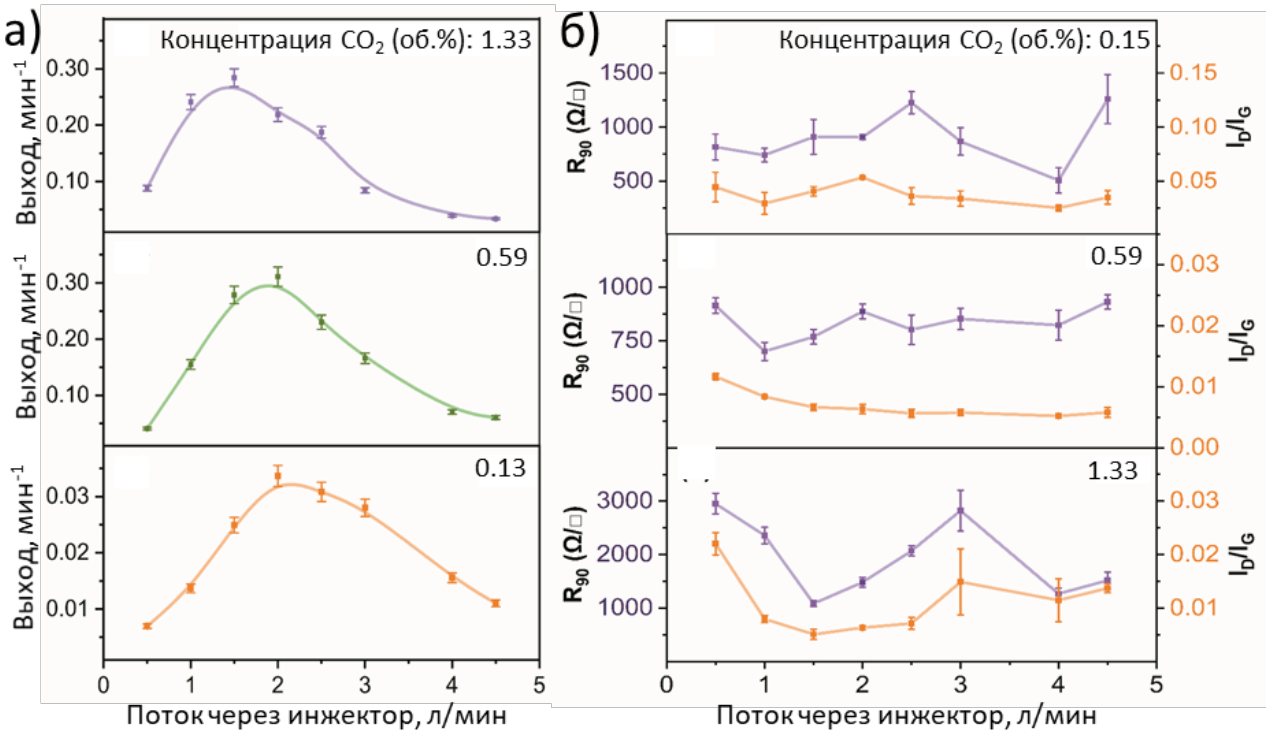


Рисунок 63. Влияние скорости подачи через инжектор предшественника катализатора при различных концентрациях CO_2 на следующие параметры: а) выход нанотрубок (1,33 об.% - фиолетовый, 0,59% - зеленый, 0,13 об.% - оранжевый); б) R_{90} (фиолетовые кривые) и I_D/I_G (оранжевые кривые).

Увеличение выхода способно также привести к повышенной агломерации нанотрубок (рост концентрации аэрозольных частиц повышает вероятность их столкновения). Однако учитывая как небольшие изменения R_{90}, так и его корреляцию с дефектностью, можно заключить, что либо влияние данных эффектов незначительно, либо, что менее вероятно, происходит взаимное подавление эффектов (например, уменьшение длины нанотрубок и уменьшение размера агломерата разнонаправленно влияют на R_{90}). Первый вариант (постоянная длина) также подтверждается измерениями распределения количества аэрозолей по эффективным размерам с помощью анализатора

дифференциальной подвижности, не выявляющими заметного изменения среднего диаметра частиц (Рисунок 64а, с распределением по эффективному размеру (длине) нанотрубки [120]), и зависимость общей концентрации от расхода инжектора, аналогичной зависимости выхода (Рисунок 64). Таким образом, на основании полученных данных можно утверждать, что основной причиной увеличения выхода является именно повышение степени активации катализатора.

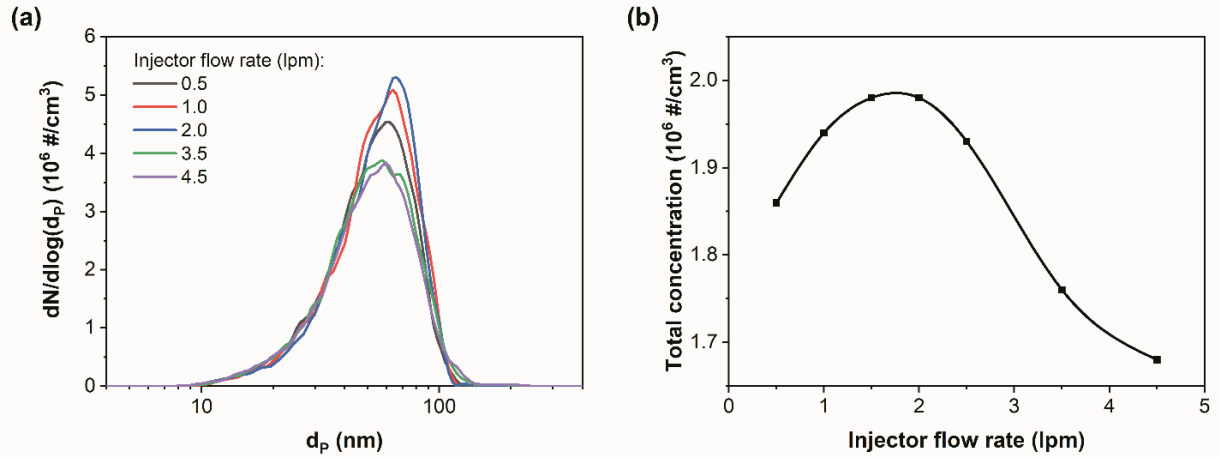


Рисунок 64. Распределение аэрозольных частиц ОУНТ по эффективному размеру (по мобильности) (а) и общая концентрация частиц (б), полученных при различных скоростях потока через инжектор.

3.3.3 Оптимизация активации ОУНТ с помощью потока через инжектор

Исследуя влияние особенностей настройки реактора на характеристики получаемых ОУНТ, мы также провели исследование нашей системы методами вычислительной гидродинамики (CFD) нашей системы, с целью выявления причин наблюдаемых экспериментальных эффектов. Моделирование методами вычислительной гидродинамики (Рисунок 65) позволило констатировать влияние расхода инжектора на распределение потоков в реакторе. Несмотря на постоянный общий расход, поток через инжектор

значительным образом влияет на поле скоростей и температурный профиль, особенно у входа реактора (z=0; Рисунок 65) и в начале горячей зоны. Наблюдаются две зоны рециркуляции, вызванные Архимедовой силой (упрощенно – перемещение потока из горячих областей с повышенным давлением к холодным зонам с пониженным): первая — после входа (z=0–0,2 м), вторая — после инжектора (z=0,28–0,5 м). Увеличение расхода инжектора усиливает рециркуляцию (Рисунок 65), а при малых расходах поток раньше становится стабилизированным с меньшим радиальным градиентом температуры.

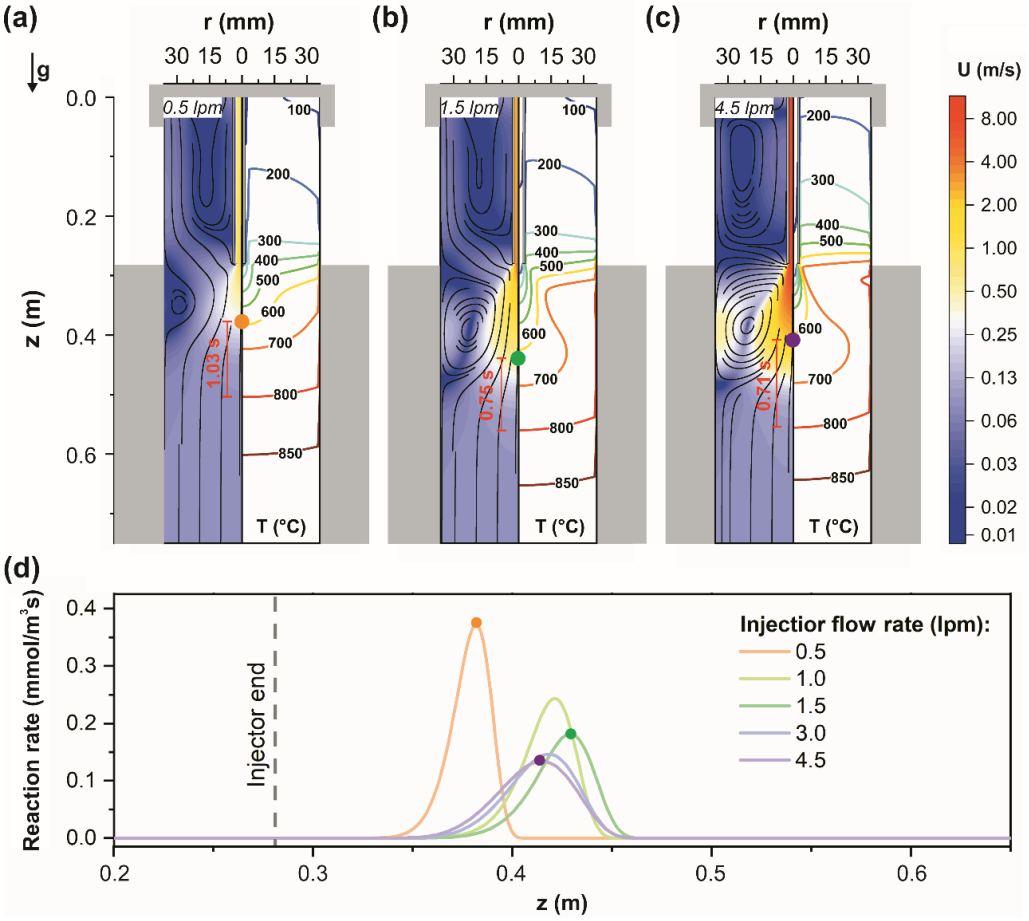


Рисунок 65. Моделирование поля скоростей (U, слева) и T (справа) при потоках через инжектор в 0,5 (a), 1,5 (b) и 4,5 (c) л/мин. (d) Скорость разложения ферроцена при разных расходах. Черные изолилинии— направление скорости, цветные кружки — точки максимальной скорости разложения ферроцена. Красный интервал — время до горячей зоны реактора (T>800°C).

Наименьшая скорость потока через инжектор (0,5 л/мин) приводит к раннему разложению ферроцена (Рисунок 65d); время от точки максимального разложения до зоны T>800°C (где наиболее вероятно начинается активное разложение CO на поверхности и зародышеобразование [163]) составляет 1,03 с. При потоке в 1,5 л/мин это время сокращается до 0,75 с. Дальнейшее увеличение расхода (до 4,5 л/мин) не дает улучшения (0,71 с), однако при скорости 4,5 л/мин наблюдается усиленная рециркуляция потоков и снижение «глубины доставки» ферроцена в реактор, что может вызывать как диффузионные потери частиц (осаждение на стенки), так и их чрезмерную агломерацию. Компромисс между скоростью доставки и ламинарностью потока объясняет максимум выхода при показателе в 1,5–2,0 л/мин (Рисунок 63) и соответствующей максимальной глубине ввода ферроцена без сильной рециркуляции. Важно отметить, что результаты моделирования качественно сохраняются и при использовании других энергий активации разложения ферроцена.

Ввиду их малого размера и сложности их стабилизации прямой анализ распределения частиц при зародышеобразовании имеющимися в настоящий момент методами исследования затруднен. В связи с этим мы исследовали неактивные наночастицы Fe на выходе реактора (Рисунок 66). Рисунок 67 иллюстрирует статистический анализ полученных распределений. Средний геометрический диаметр (μ_G) неактивных частиц составляет 2–4 нм (во всем диапазоне расходов), соответствуя благоприятным условиям для зародышеобразования [164]. Таким образом, с

геометрической точки зрения, частицы в большинстве случаев были способны образовывать ОУНТ.

При оптимальном расходе (1,5 л/мин) распределение неактивных частиц по числу смещено в область больших размеров (>5 нм), а по объему доминируют частицы ~10 нм (Рисунок 67b). Это согласуется с предлагаемой концепцией: мелкие неактивные частицы (<5 нм) могут быть инкапсулированы углеродом [120], что блокирует нуклеацию. Большая доля крупных частиц при 1,5 л/мин отражает высокую степень активации (большинство частиц <5 нм активированы). При расходе 4,5 л/мин наблюдается бимодальное распределение, указывающее на частичную потерю катализатора из-за турбулентности. Таким образом, результаты ПЭМ подтверждают наши предположения о варьировании степени активации катализатора и, скорее всего, указывают на то, что инкапсуляция углерода является одним из основных факторов, препятствующих активации катализатора.

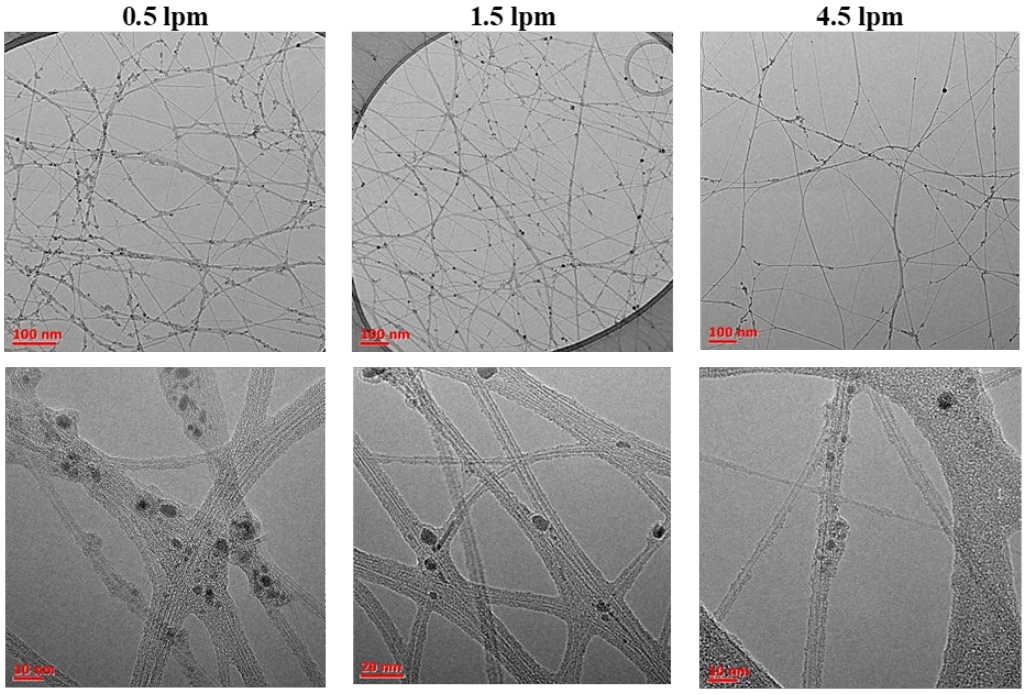


Рисунок 66. Снимки ПЭМ нанотрубок, которые были получены при разных потоках через инжектор 0,5, 1,5 и 4,5 л/мин и 0,59 об. % CO_2. Наблюдаемые частицы размерами 3-5 нм не

являются активными катализаторами, а представляют собой неактивные частицы железа, превратившиеся в структуры «ядро-оболочка» при снижении растворимости углерода на выходе из горячей зоны реактора.

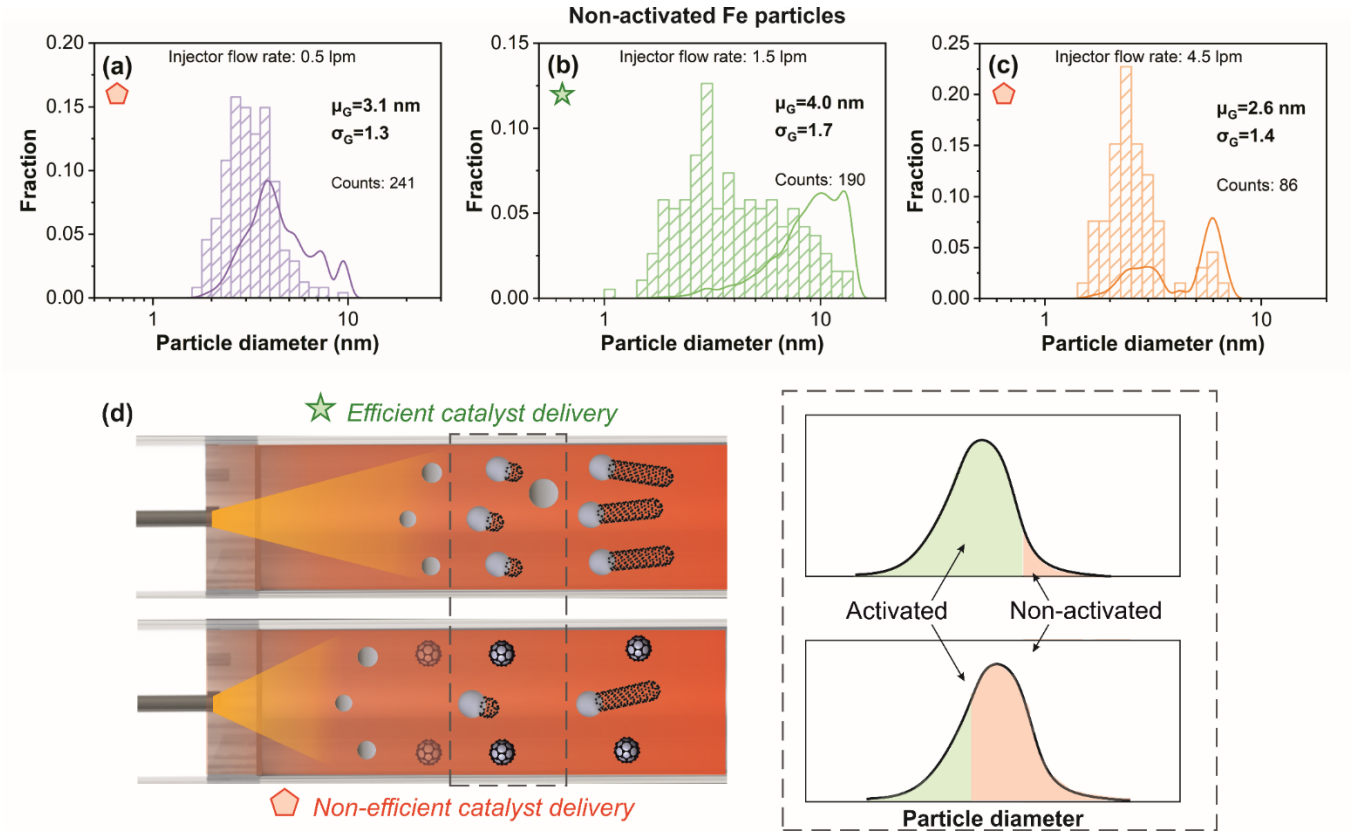


Рисунок 67. Распределение неактивных частиц катализатора по размерам (численное — гистограмма, объемное — линия) по данным ПЭМ при: (a) 0,5 л/мин, (b) 1,5 л/мин, (c) 4,5 л/мин (0,59 об.% CO_2). (d) Схематичное изображение эффективной доставки катализатора в аэрозольном CVD с in situ формированием частиц катализатора.

Таким образом, при изучении влияния инжектора и скорости потока через него на синтез тонких пленок ОУНТ показано, что оптимизация распределения потоков привела к девятикратному росту выхода без изменения диаметра, дефектности и проводимости пленок ОУНТ. Это обусловлено ростом степени активации катализатора, подтвержденным анализом методом ПЭМ неактивных частиц. Важно, что распределение диаметров ОУНТ не зависит от подачи катализатора, что указывает на лимитирование зародышеобразования потоком углеродных интермедиатов, который определяется скоростью разложения CO.

3.4 Оптимизация времени контакта в реакторе синтеза

Другим ключом к масштабированию процессов синтеза (помимо оптимальной активации) в установках с движущимся слоем является понимание особенностей дезактивации катализатора. Действительно, если время контакта частиц в горячей зоне (время контакта) существенно превышает время жизни катализатора, то процесс неэффективен, а увеличение объема горячей зоны лишь негативно скажется на эксплуатационных показателях технологии (ввиду потерь на стенках и излишней агломерации нанотрубок). Понимание процессов активации позволило провести обоснованное изучение влияния среднего времени контакта на аэрозольный синтез.

Длина углеродных нанотрубок может быть в общем случае рассмотрена в качестве функции как каталитической активности, так и времени жизни катализатора. В случае реактора аэрозольного CVD, помимо дезактивации катализатора, его время жизни также ограничено временем контакта в горячей зоне (время контакта), которое упрощенно определяется геометрией реактора и суммарной скоростью потока через реактор. Таким образом, регулируя суммарный расход в реакторе, мы можем контролировать время контакта наночастиц катализатора, влияя на длину ОУНТ и, следовательно, на оптоэлектронные свойства пленок из ОУНТ. В настоящей главе мы варьировали время контакта путем настройки общего потока с сохранением особенностей активации. Важно отметить, что изменение скорости потока повлияло на распределение температуры незначительно (Рисунок 68). Показатели времени контакта были оценены на основании полученных профилей температуры с учетом ускорения потока при нагреве.

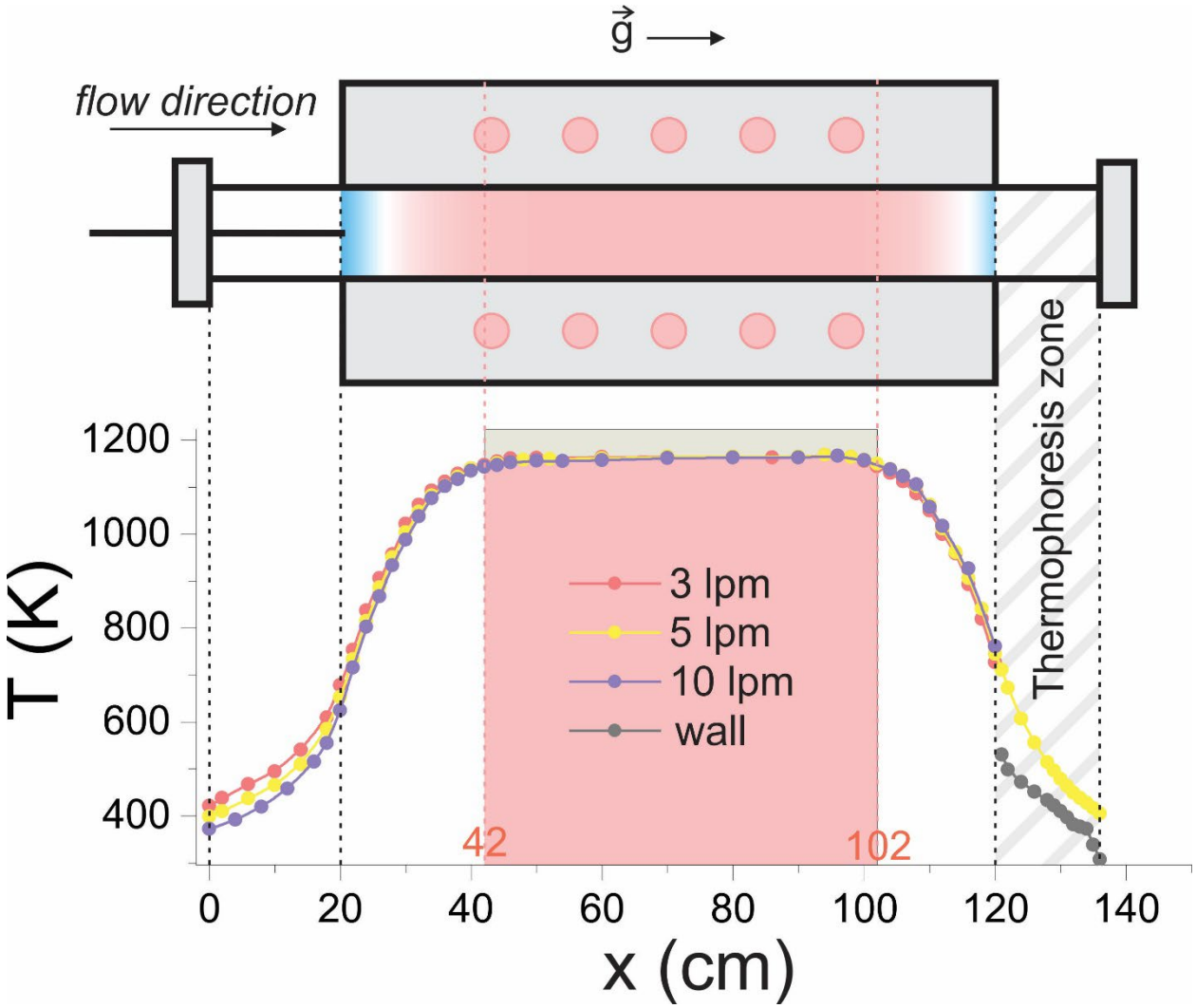


Рисунок 68. Температурный профиль центральной оси реактора, измеренный для трех различных суммарных скоростей потока: 3, 5 и 10 л/мин (что соответствует времени выдержки 12,5; 7,5 и 3,8 с соответственно) с выделенной областью, соответствующей определенной горячей зоне реактора, и температурой стенок в зоне термофореза (явление направленного движения аэрозольных частиц в поле градиента температур) реактора, дополненной схемой реактора.

Важно отметить, что для обоснованной вариации времени контакта крайне важным является сохранение процессов, предшествующих росту ОУНТ, а именно формирования катализатора и зародышеобразования нанотрубок, при изменении скорости потока. Это достигается за счет постоянной концентрации предшественника катализатора (ферроцена) в условиях синтеза (благодаря фиксированному соотношению скоростей потока из картриджа с ферроценом к суммарному потоку), а также за счет поддержания постоянной

скорости подачи катализатора в горячую зону реактора (благодаря фиксированному расходу через инжектор). Хотя мы и не наблюдаем непосредственно процессы активации катализатора, приводящие к зарождению ОУНТ, но распределение по диаметрам служит характеристикой распределения частиц активного компонента катализатора по размерам. Поскольку диаметры ОУНТ коррелируют с размером частиц катализатора на стадии зародышеобразования нанотрубок, мы можем оценить последний, предполагая сохранение диаметра ОУНТ на протяжении всего роста [165–167], что также подтверждается недавними комбинированными экспериментальными и теоретическими исследованиями [168,169].

Рисунок 69 иллюстрирует полученные при настройке времени контакта оптические спектры пленок ОУНТ. Наблюдается тенденция к бимодальности распределений диаметров ОУНТ (полученных из оптических спектров), причем второй пик, соответствующий более толстым нанотрубкам, исчезает при меньшем времени контакта (или большей суммарной скорости потока) (Рисунок 69). Однако положения мод остаются относительно стабильными для всех значений времени контакта (Рисунок 69). Для скоростей потока ниже 3 л/мин расчеты методом вычислительной гидродинамики показывают выраженную рециркуляцию вблизи кончика инжектора, которая ослабевает с увеличением суммарной скорости потока (уменьшением времени контакта). Хотя вихри наблюдаются при всех использованных скоростях потока, при наибольших значениях (7,5–10 л/мин) вихревой характер потока подавляется наиболее сильно (Рисунок 70), что, вероятно, отражается в заметном увеличении моды, соответствующей более тонким нанотрубкам (Рисунок 69b, гистограммы для 3,8 и 5,0 с).

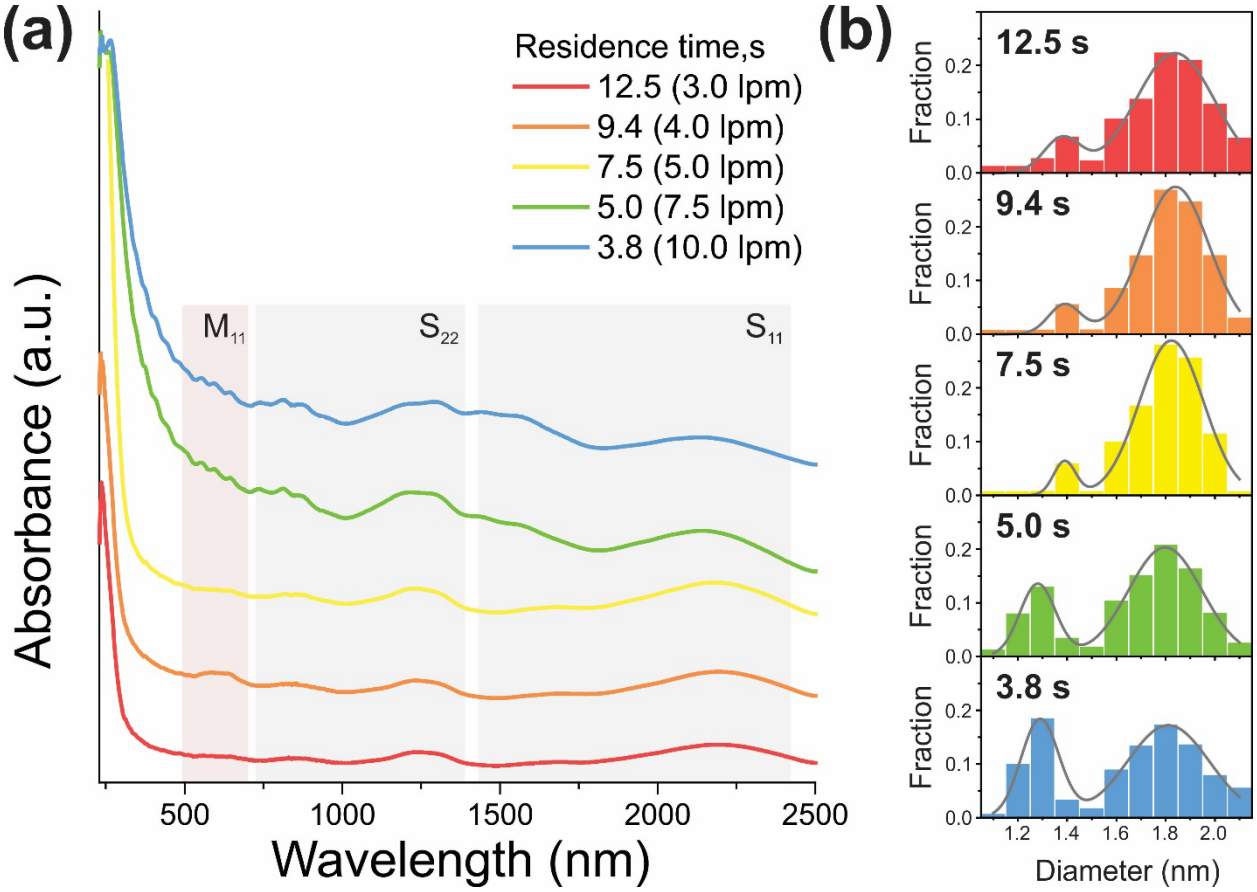


Рисунок 69. Спектры оптического пропускания пленок ОУНТ (a), синтезированных методом аэрозольного CVD; b) соответствующие распределения диаметров ОУНТ, рассчитанные по спектрам поглощения для исследованных времен контакта.

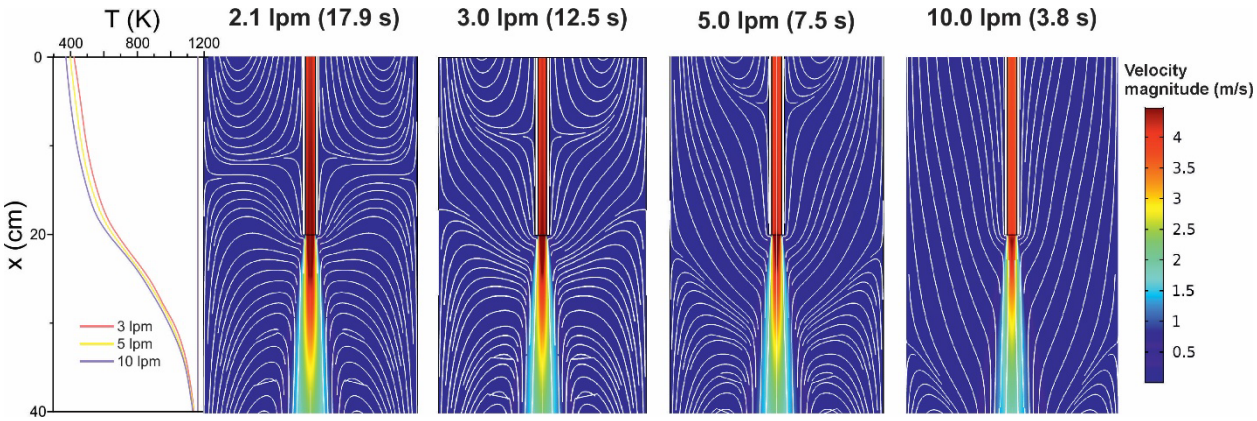


Рисунок 70. Контурные карты распределений полей скоростей газа, смоделированные для суммарных скоростей потока через реактор: 2,1, 3,0, 5,0 и 10,0 л/мин (что соответствует времени контакта 17,9, 12,5, 7,5 и 3,8 с, соответственно). Верхний край изображений соответствует верхнему краю кварцевой трубы реактора.

CO_2 известен как параметр, управляющий распределением диаметров ОУНТ, синтезированных по реакции Будуара [170]. Чтобы убедиться в несущественной роли изменения времени контакта при варьировании суммарной скорости потока, мы проверили тенденцию при другой концентрации CO_2, не обнаружив существенных изменений, что позволяет утверждать, что стадия зародышеобразования аналогична для всех исследованных общих скоростей потока.

Следует отметить, что доступные показатели времени контакта ограничены как «снизу», так и «сверху». Для достижения суммарных скоростей потока 2,0 л/мин и ниже необходимо уменьшить расход через инжектор потока, что изменит процесс активации. «Верхнее» же ограничение скорости потока связано с перегревом зоны сбора реактора.

Для проверки основной идеи работы – увеличения длины углеродных нанотрубок за счет большего времени контакта – мы использовали статистику РЭМ для определения распределения агломератов ОУНТ по длинам (Рисунок 71a). Статистика РЭМ подтверждает интуитивную тенденцию: чем больше время контакта, тем длиннее ОУНТ (Рисунок 71b). Все построенные распределения по длинам оказалось возможным аппроксимировать логнормальными кривыми, что может быть следствием аэрозольного метода, однако этот вопрос заслуживает отдельного исследования. Увеличение длины ОУНТ с ростом времени контакта также хорошо согласуется с работой [171], посвященной методу аэрозольного CVD, где время контакта незначительно варьировалось путем изменения положения инжектора потока (в нашей системе этот параметр был фиксирован).

Вообще говоря, удлинение агломератов ОУНТ также можно было бы объяснить их утолщением – чем больше нанотрубок определенной длины сталкивается, тем более длинные агломераты будут наблюдаться. Однако, несмотря на ожидаемое увеличение среднего диаметра агломерата с ростом времени контакта (так как число столкновений ОУНТ в газовой фазе, приводящих к образованию пучков, увеличивается со временем), общая тенденция демонстрирует отсутствие влияния времени контакта на этот фактор (Рисунок 71c-d): средний диаметр агломератов ОУНТ по данным ПЭМ статистики составляет 5–6 нм. Следовательно, из-за отсутствия значительных отклонений диаметра пучка (обсуждается ниже, Рисунок 71d), длина ОУНТ пропорциональна длине пучка [171].

Таким образом, мы наблюдаем рост ОУНТ вопреки нескольким факторам прекращения роста (т.е. дезактивации катализатора), таким как образование агломератов ОУНТ [172], испарение катализатора [173], покрытие поверхности катализатора углеродом, окисление или фазовая трансформация катализатора (например, образование карбида) [174–176].

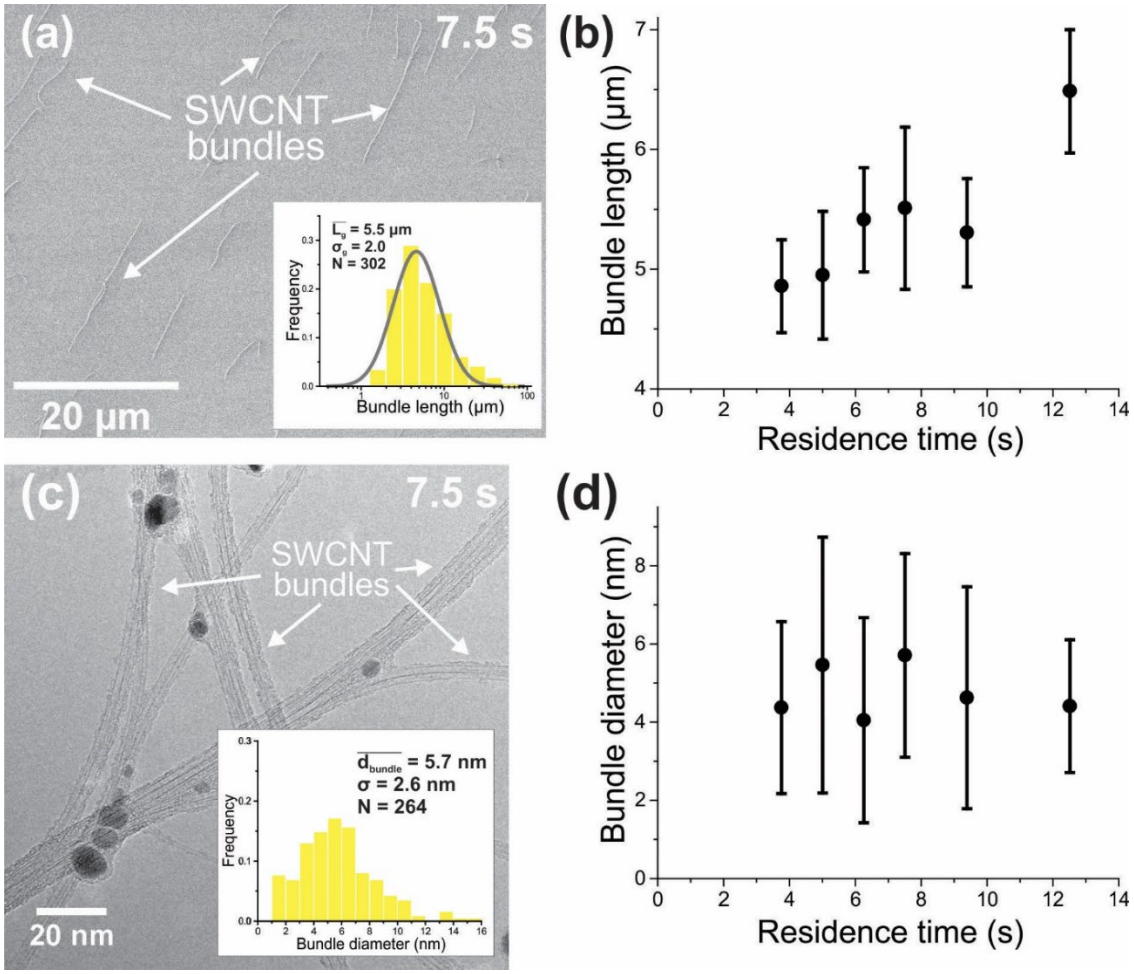


Рисунок 71. a) типичный снимок РЭМ ОУНТ, синтезированных при времени контакта 7,5 с; вставка показывает распределение по длинам, аппроксимированное кривой логнормального распределения с указанными значениями среднего геометрического длины агломератов, геометрического стандартного отклонения и объема статистического набора данных; b) зависимость средней длины пучка от времени контакта; c) типичный снимок ПЭМ ОУНТ, синтезированных при времени контакта 7,5 с; вставка показывает соответствующее распределение пучков по диаметрам с указанными значениями числа, исследованных точек, среднего диаметра агломерата и стандартного отклонения; d) зависимость среднего диаметра агломерата ОУНТ от времени контакта.

Следует отметить, что мы не демонстрируем здесь высокой абсолютной скорости роста ОУНТ, сравнимой, например, с известными процессами "суперроста" [177]. Умеренная скорость роста может объясняться относительно высокой химической стабильностью молекулы CO по сравнению с углеводородами, часто используемыми в качестве источника углерода для производства нанотрубок [178]. Тем не менее, в этой работе мы не стремимся получить максимально длинные нанотрубки, а скорее предполагаем новый подход для контролируемого увеличения длины ОУНТ путем регулирования времени контакта.

Дефектность является одним из наиболее важных параметров ОУНТ, определяющих эксплуатационные характеристики изделий на их основе. Влияние времени контакта на отношение интенсивностей G- и D-мод спектра комбинационного рассеяния (I_G/I_D), соответствующих совершенно разным явлениям (несовпадение решетки, дефекты структуры и т.п.). Рисунок 72a иллюстрирует типичные спектры комбинационного рассеяния пленок ОУНТ, синтезированных при разном времени контакта. Все отношения I_G/I_D оказались высокими, что указывает на хорошее качество ОУНТ. Отношение I_G/I_D увеличивалось с ростом времени контакта (Рисунок 72b). Этот результат расходится с литературными данными: общепринято, что для углеродных нанотрубок, синтезированных методом CVD, с увеличением времени синтеза дефектность возрастает, что связывали с накоплением аморфных углеродных отложений во время роста нанотрубок [179]. Однако следует подчеркнуть, что пиролиз источника углерода – основная причина углеродных примесей – ингибирован в случае реакции Будуара в отличие от углеводородов (наиболее распространенного источника углерода) [178]. Такой неожиданный результат может быть связан с травящей активностью CO_2, которая может удалять избыточный углерод в системе. Влияние CO_2 также подтверждается зависимостью I_G/I_D от времени контакта, обнаруженной для более низкой концентрации CO_2 (0.37%), которая оказалась менее выраженной. Однако причины подобного феномена могут быть связаны не только с CO_2. Наблюдение также может быть и статистическим явлением. А именно, при таком высоком отношении I_G/I_D (порядка нескольких сотен), дефекты на концах (шапочках) ОУНТ могут играть важную роль, так что с уменьшением длины их вклад возрастает. Тем не менее, детальное изучение этого вопроса находится вне рамок текущей диссертации.

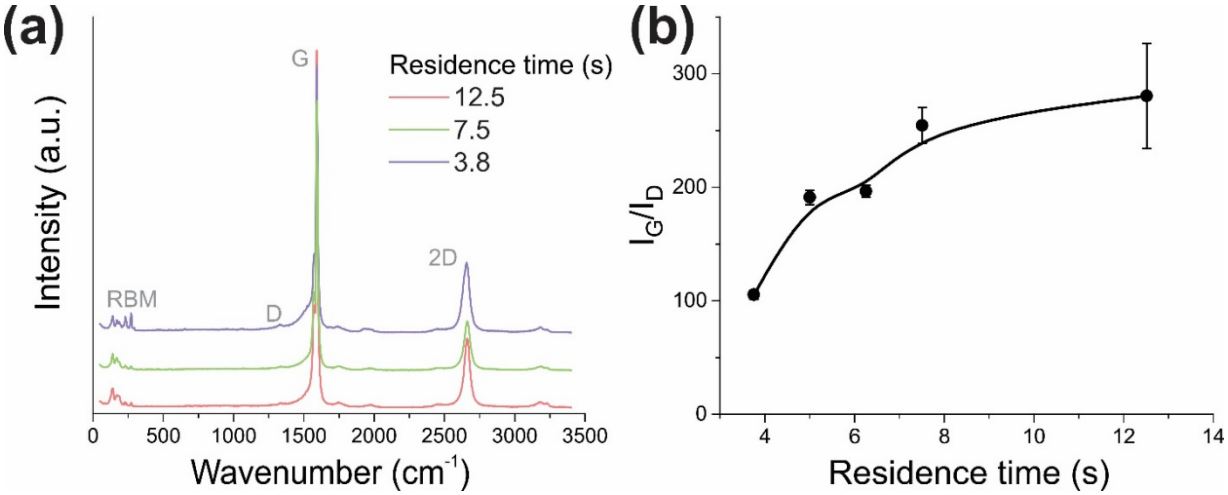


Рисунок 72. Спектры комбинационного рассеяния ОУНТ (a), синтезированных при разном времени контакта; b) зависимость отношения I_G/I_D от времени контакта.

Выход ОУНТ отражает как степень активации катализатора, так и каталитическую активность, фиксируемые, соответственно, в количестве ОУНТ в пленке и их длине. Таким образом, наблюдая зависимость увеличения длины от времени контакта, можно ожидать более высокий выход. Однако оценка пленок по закону Бугера-Ламберта-Бера показывает прямо противоположное явление (Рисунок 73a), подразумевая падение содержания ОУНТ в аэрозоле. Для проверки этой гипотезы мы провели исследования распределений аэрозоля ОУНТ методом дифференциального анализа подвижности (Рисунок 73c). Следует отметить, что хотя наблюдаемый диаметр подвижности ОУНТ является эффективной суперпозицией формы агломерата ОУНТ, его диаметра и длины, увеличение среднего геометрического размера со временем контакта согласуется с данными РЭМ (Рисунок 71). Еще одной причиной увеличения среднего геометрического диаметра (Рисунок 73b) могут быть значительные потери на осаждение частиц катализатора (которые имеют меньший эффективный диаметр по сравнению с ОУНТ), вызванные эффективным диффузионным движением или термофоретическим осаждением на стенки реактора при больших показателях времени контакта (меньших суммарных скоростях потока). Что касается концентрации, то, действительно, при увеличении времени контакта с 3,8 до 12,5 с было обнаружено падение концентрации аэрозоля на три порядка (Рисунок 73b).

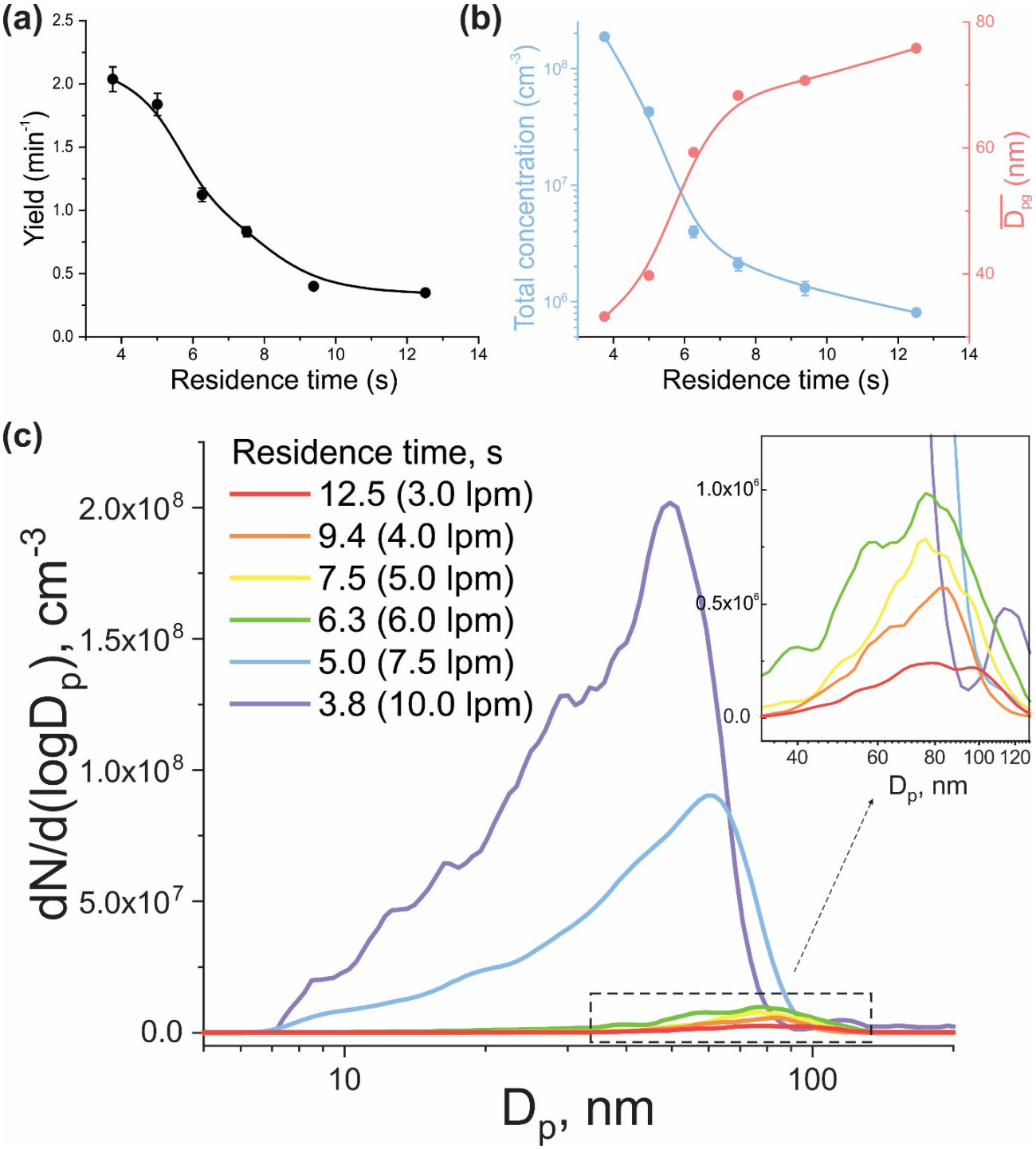


Рисунок 73. Зависимость выхода ОУНТ от времени контакта (a); b) зависимость общей концентрации аэрозоля и среднего геометрического эффективного размера частиц аэрозоля от времени контакта; c) распределения частиц аэрозоля (ОУНТ и частиц катализатора) по размеру (эффективная мобильность) при разных показателях времени контакта.

Феномен снижения концентрации аэрозоля можно объяснить множеством факторов (или их суперпозицией): осаждением аэрозоля на стенках из-за диффузии (1), термофорезом (2) [180] или потерями из-за турбулентного характера потока вблизи кончика инжектора в реакторе (что может приводить к дополнительной коагуляции частиц катализатора) (3), а также увеличенной скоростью подачи катализатора, вызванной высоким основным потоком (4). Действительно, увеличенная скорость подачи катализатора подразумевает более высокую степень активации при больших суммарных скоростях потока (меньших показателях времени контакта). После исследования возможных причин, перечисленных выше, мы пришли к выводу, что диффузионное движение частиц аэрозоля и некоторое увеличение скорости подачи катализатора при самых высоких суммарных скоростях потока могут быть основными причинами снижения выхода. Тем не менее, учитывая сравнительно неизменное распределение по диаметрам, можно утверждать все же, что стадия зарождения сохраняется, несмотря на изменения степени активации. Как упоминалось выше, известно, что CO_2 влияет на распределение диаметров ОУНТ и также может влиять на распределение катализатора по размерам.

Эквивалентное поверхностное сопротивление пленки ОУНТ (R_{90}; поверхностное сопротивление при прозрачности в 90% в видимом диапазоне света (550 нм)) является одной из ключевых характеристик для прозрачных электродов, а также зависит от множества параметров ОУНТ: длина, диаметр, доля металлических трубок, наличие легирования, дефектность и т.д. Увеличение длины ОУНТ должно привести к снижению R_{90}. Действительно, поскольку хорошо известно, что основной вклад в сопротивление пленки ОУНТ вносит барьер Шоттки из соединений трубка-трубка внутри сети [181], увеличение длины может оказать существенное влияние на улучшение проводимости, уменьшая эффективное число межтрубных соединений [182]. При заданных параметрах (распределение по диаметру, соотношение металл/полупроводник и степень связывания) тенденции в эквивалентном сопротивлении должны выявить различия в распределении ОУНТ по длине.

Эквивалентное поверхностное сопротивление значительно (до 10 раз) снижается для образцов, полученных при увеличении времени контакта (Рисунок 74а). Однако оказалось,

что средняя длина пучка ОУНТ увеличивается с ростом времени контакта заметно медленнее, чем эквивалентная поверхностная проводимость: $L \sim \tau^{0,34}$ и $\sigma_{90} = 1/\mathrm{R}_{90} \sim \tau^{0,86}$ (Рисунок 74b). Hecht *и др.* [182] предложили следующую зависимость проводимости от длины пучка: $\sigma_s \sim L^{1,46}$. Однако в нашем случае этот коэффициент выше: $\sigma_{90} \sim L^{2,5}$, что может указывать на вклад других факторов (помимо длины ОУНТ) в эквивалентную поверхностную проводимость.

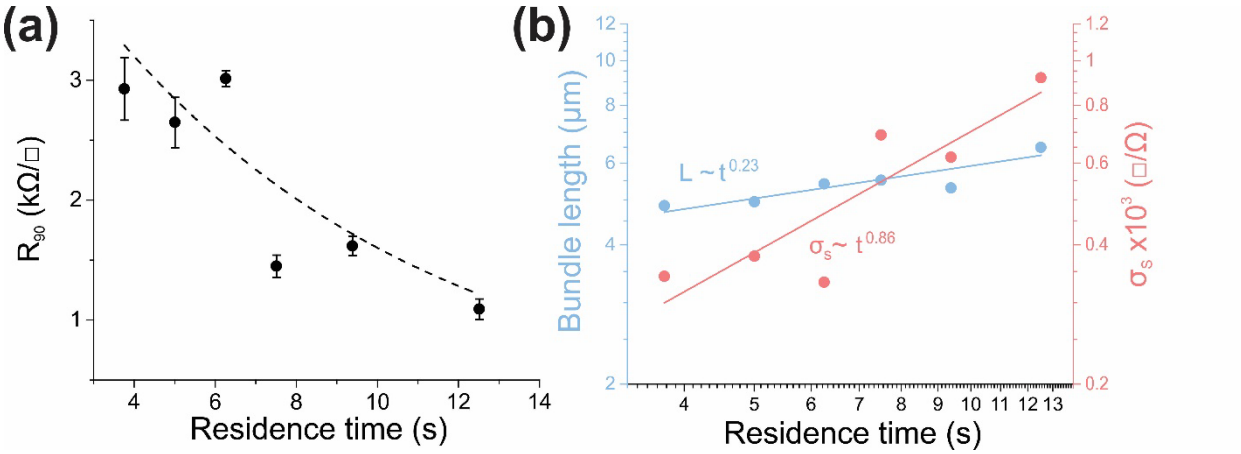


Рисунок 74. a) зависимость эквивалентного поверхностного сопротивления (R_{90}) от времени контакта; b) зависимости эквивалентной поверхностной проводимости и средней длины пучка от времени контакта в логарифмическом масштабе с линейной аппроксимацией.

Чтобы оценить перспективы предложенного подхода для увеличения длины ОУНТ, мы получили пленки ОУНТ, используя оптимальные условия, найденные ранее, но с увеличенным временем контакта. Оптимальность таких условий подразумевает сниженную концентрацию предшественника катализатора, что приводит к уменьшению образования агломератов в пленке нанотрубок. Это позволило нам получить пленки ОУНТ с эквивалентным поверхностным сопротивлением всего R_{90} = 245 Ом/□ при увеличенном времени контакта (12,5 с; соответствует суммарному потоку 3,0 л/мин). В результате легирования $HAuCl_4$, эквивалентное поверхностное сопротивление снизилось до 51 Ом/□, что явилось одним из самых низких полученных значений на тот момент [183,184]. Такое значительное снижение сопротивления можно объяснить двумя параллельными процессами: снижением барьера Шоттки между металлическими и полупроводниковыми нанотрубками [183,184] и увеличением концентрации носителей заряда в ОУНТ [185].

Рисунок 75 представляет ПЭМ изображение исходной пленки ОУНТ, а также спектры поглощения до и после легирования $HAuCl_4$. После легирования пики оптического поглощения, связанные с переходами между различными уровнями особенностей ван Хова в ОУНТ (S_{11}, S_{22} и M_{11}), исчезли (Рисунок 75b); появляется новый пик, связанный с межзонным плазмоном [186,187], что указывает на высокий уровень легирования.

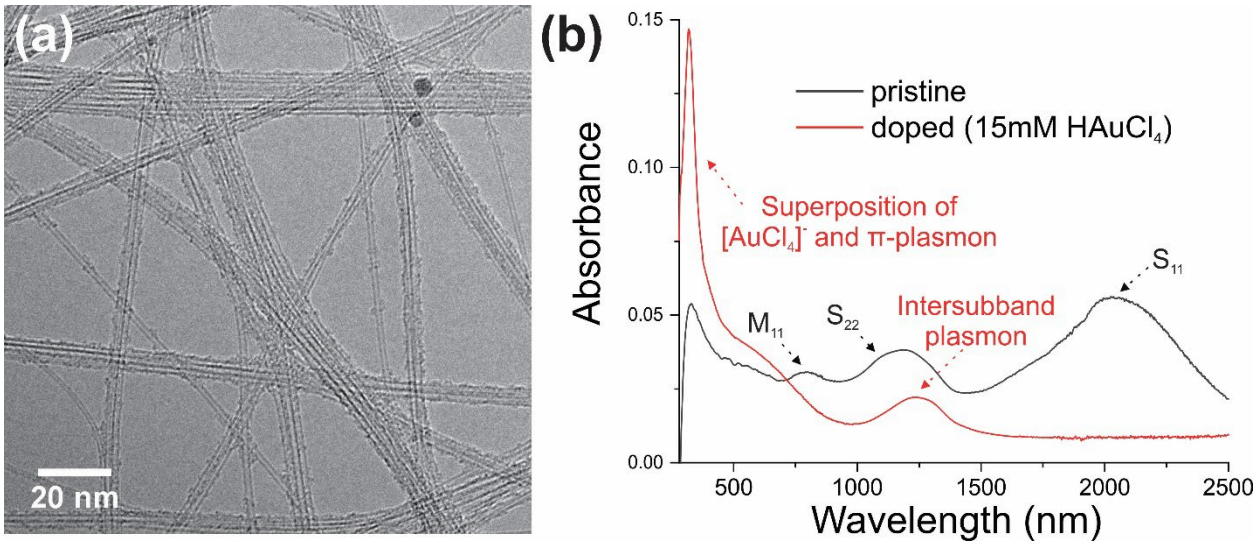


Рисунок 75. a) ПЭМ изображение исходной пленки ОУНТ, синтезированной при следующих условиях: 854 °C; концентрация ферроцена 0.6 млн⁻¹; концентрация CO_2 0.59%; b) оптические спектры той же пленки ОУНТ до и после легирования 15 мМ $HAuCl_4$.

Поскольку R_{90} – ключевой параметр для прозрачных проводящих пленок, разработанный в настоящей главе подход можно рассматривать как перспективный для продвинутой оптимизации параметров ОУНТ. Действительно, проектирование и масштабирование реакторов аэрозольного CVD могут обеспечить получение углеродных нанотрубок с заданным распределением по длинам, необходимым для целевого применения.

3.5 Взаимосвязь условий синтеза со структурными характеристиками нанотрубок

Невозможность фиксации одиночной аэрозольной частицы с целью детального изучения кинетической кривой позволяет изучать процесс лишь по косвенным данным. Одним из перспективных для настройки параметров ОУНТ с точки зрения изучения механизма является длина. Тем не менее, спектроскопические подходы анализа могут произвести однозначную оценку длины лишь в некоторых специфичных случаях, а методы электронной микроскопии являются на настоящем этапе развития технологий дорогостоящими и трудоемкими. В связи с этим предложено использовать комбинацию выхода и эквивалентного поверхностного сопротивления (R_{90}) в качестве косвенной меры анализа изменения длины ОУНТ. Будучи функцией длины, а также ряда быстро измеримых (дефектность, диаметр), и стабилизируемых (не изменяющихся для данного набора данных, например, степень агломерации или соотношение металлических и полупроводниковых нанотрубок) параметров, R_{90} также может быть рутинно измерено.

Изменяя условия роста, а именно температуру (в диапазоне 800–1050 °C [188]) и концентрацию CO_2 (0–2,2 об. % [189,190]), мы собрали набор данных из 70 точек для изучения таких характеристик, как средний диаметр, выход (поглощение пленки, собранной за определенное время при заданной подаче катализатора; характеристика интегральной производительности катализатора), качество (отношение G- и D-мод спектров комбинационного рассеяния) и поверхностное сопротивление. Набор данных описывает корреляционные тенденции между структурными параметрами нанотрубок (I_G/I_D, диаметр) и оптоэлектронными характеристиками пленок ОУНТ, давая представление о сложной взаимосвязи параметров. Рисунок 76а иллюстрирует корреляцию между отношением I_G/I_D и эквивалентным поверхностным сопротивлением [191]. Мы наблюдаем интуитивное монотонное изменение, подтверждающее общее наблюдение, что «меньшая дефектность» углеродных нанотрубок приводит к более высокой проводимости тонких пленок [192], с минимальным значением 430 Ом/□ для чистых ОУНТ, соответствующим отношению $I_G/I_D = 330$.

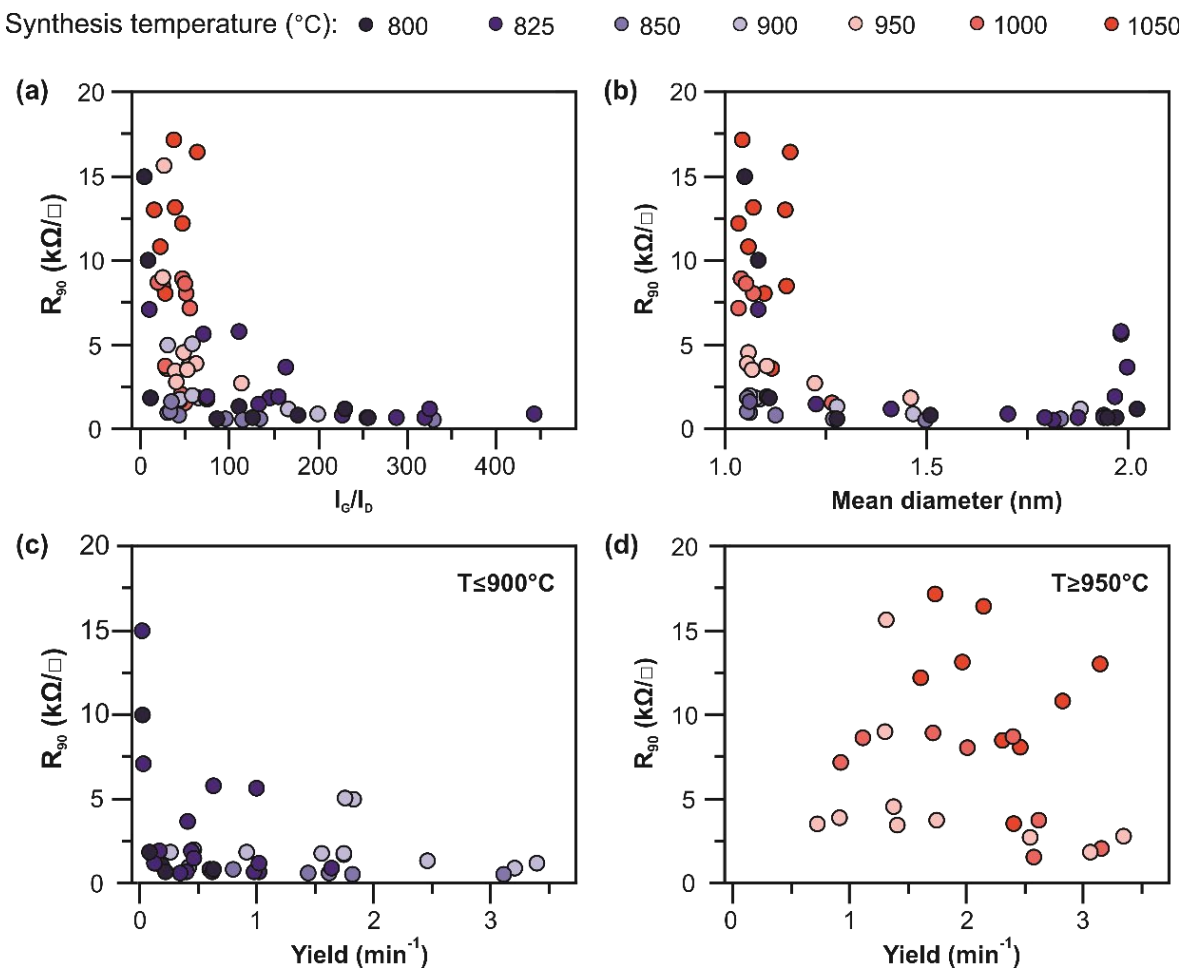


Рисунок 76. Корреляция между эквивалентным поверхностным сопротивлением пленок ОУНТ, полученных при температурах от 800 до 1050 °C (выделены цветом), в зависимости от (а) I_G/I_D, (б) среднего диаметра и (в), (г) выхода в разных диапазонах температур.

Наблюдаемый в литературе феномен, сформулированный как «больший диаметр ОУНТ приводит к меньшему сопротивлению» [193], в основном подтверждается полученными экспериментальными данными (Рисунок 76b). Однако, увеличение R_{90} наблюдается для нескольких точек, соответствующих диаметру 2 нм (обычно максимальный диаметр для аэрозольного CVD на основе CO [190]). Это несоответствие может быть объяснено избытком CO_2, приводящим к высокой доле примесей железа (обсуждается далее), и, как следствие, отрицательно влияющим на характеристики [156]. Следует отметить, что диаметр ОУНТ и I_G/I_D являются скорее независимыми параметрами (Рисунок 77). Таким образом, ОУНТ более высокого качества (согласно I_G/I_D) и большего диаметра приводят к сниженному эквивалентному поверхностному сопротивлению, что хорошо согласуется с предыдущими результатами для синтеза на основе CO [161].

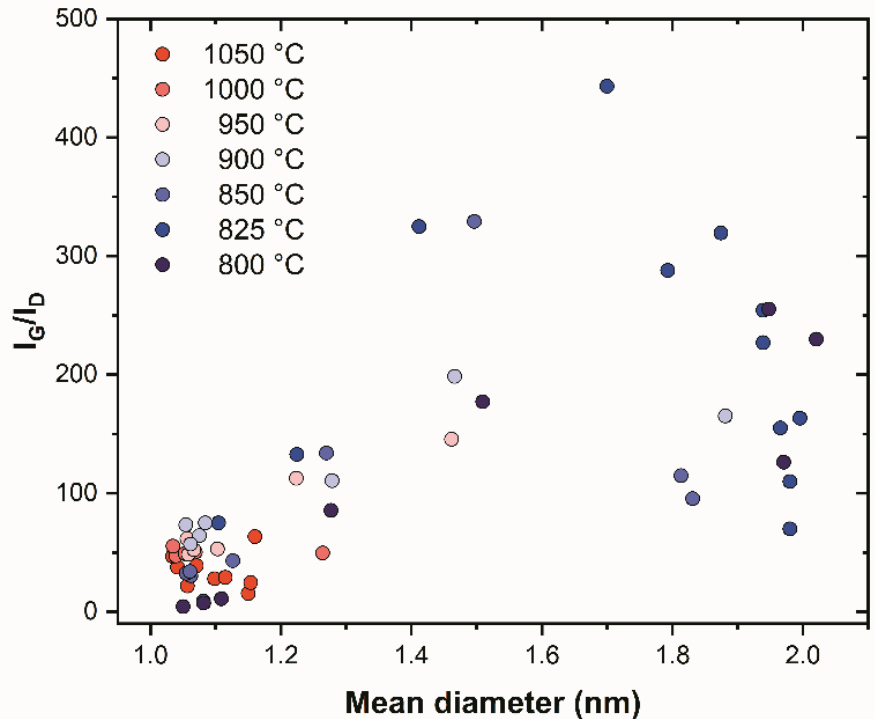


Рисунок 77. Взаимная «корреляция» I_G/I_D со средними диаметрами ОУНТ, полученным из оптических спектров.

Исследованные условия роста нанотрубок соответствуют выходу (Рисунок 76 c,d) до 3,5 пленок ОУНТ размером 1 см^2 и прозрачностью 90% в минуту, что относится к высокопроизводительной области с удельным выходом до ~55 см^{2}ч$^{-1}$ или, принимая поток в реакторе равным 5 л/мин, 0,2 см^2/л газовой смеси. Интересная особенность наблюдается, когда набор данных представлен в координатах выход - R_{90} (Рисунок 76 c,d): при T < 900 °C значения R_{90} убывают с ростом выхода, в то время как выше 950 °C нет какой-либо корреляции между R_{90} и выходом. Эта особенность, указывающая на изменение режима роста, может быть объяснена сложной природой выхода: он зависит не только от длины, но и от степени активации катализатора. Действительно, мы выявили, что выход является монотонной функцией длины ОУНТ для роста при T<925°C. Напротив, при более высоких температурах не наблюдалось корреляции между выходом и длиной нанотрубок (Рисунок 78a, b). Кроме того, для всего температурного диапазона взаимосвязь между длиной ОУНТ и R_{90} аналогична (Рисунок 78c, d), что указывает на сильную взаимосвязь выхода со степенью активации катализатора.

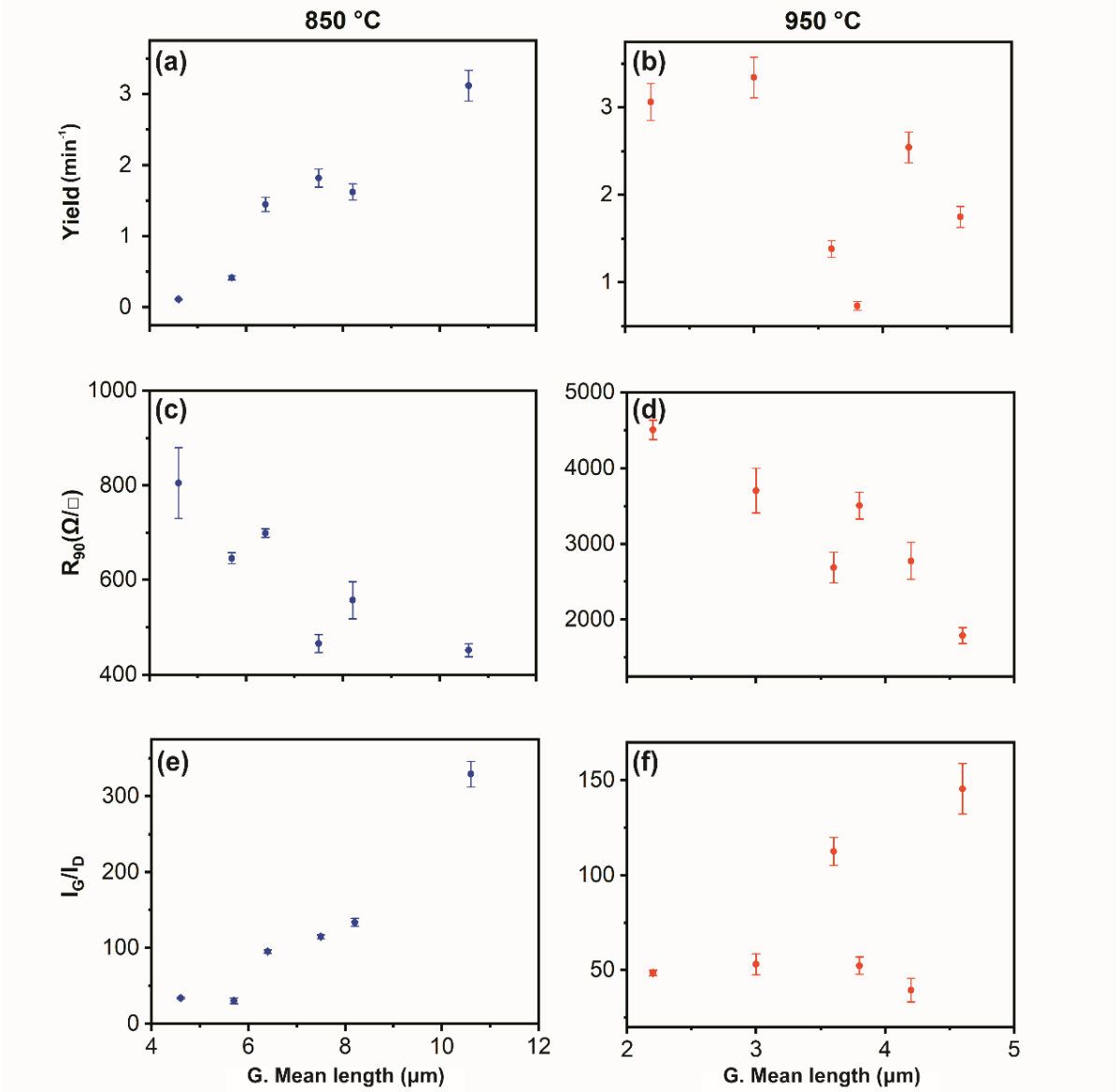


Рисунок 78. Корреляция выхода (a,b), R_{90} (c, d) и I_G/I_D (e,f) с длиной нанотрубок для пленок, полученных при температуре 850 °C (левая колонка, синяя) и 950 °C (правая колонка, красная).

Для изучения перехода в механизме роста ОУНТ мы использовали графики в координатах Аррениуса (Рисунок 79a). Хотя эффект CO_2 также является сложным и зависящим, как и любой кинетический процесс, от температуры явлением, мы использовали рост без диоксида углерода для проведения однозначного анализа. Интересно, что мы обнаружили излом кинетической кривой при температуре около 900 °C, которая разделяется на две части с разными наблюдаемыми энергиями активации (E_a): $E_a^{выс.T}$=154±19 кДж/моль для высоко- и $E_a^{низ.T}$=182±14 кДж/моль для низкотемпературных диапазонов.

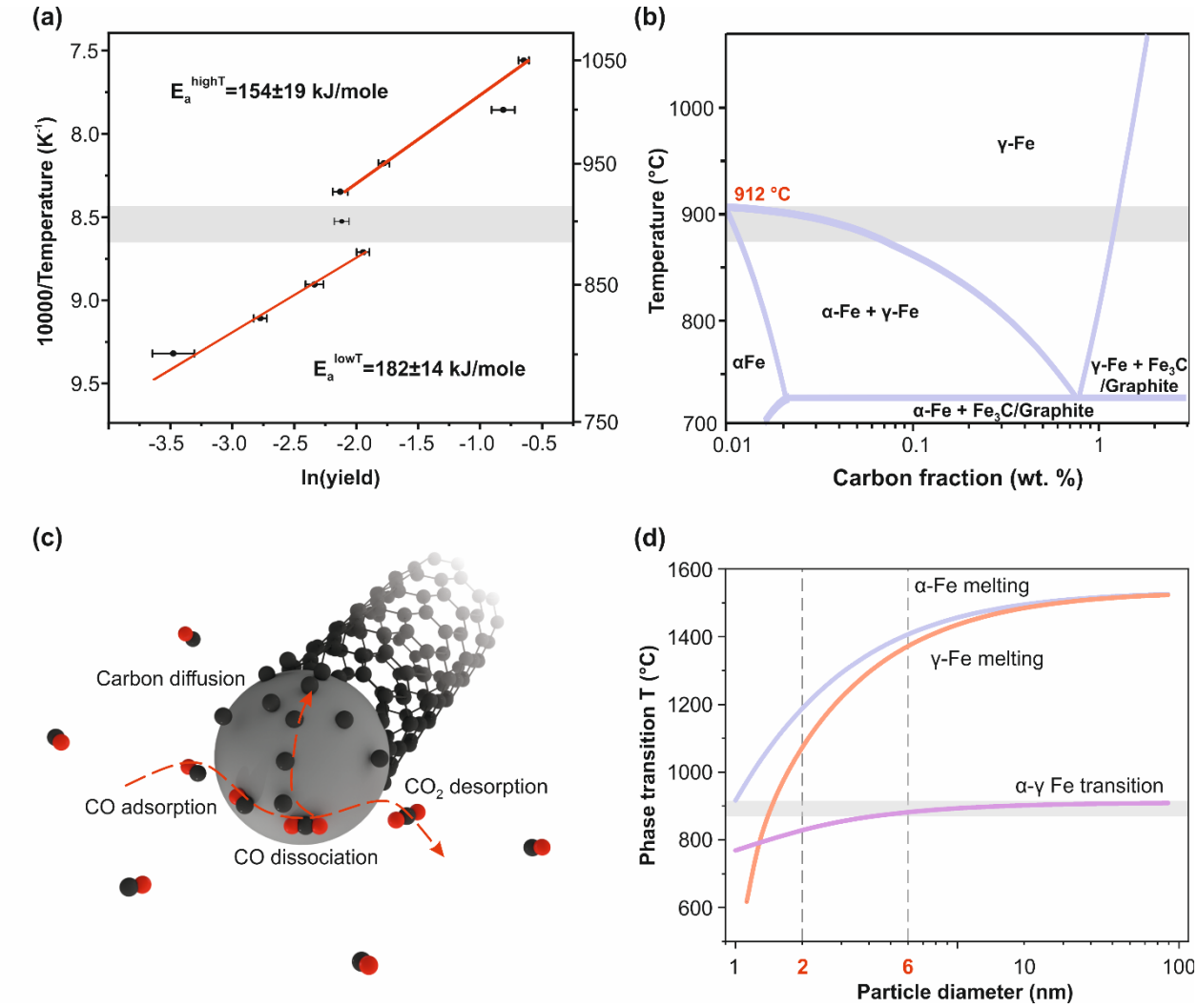


Рисунок 79. Температурная зависимость выхода ОУНТ (a), представленная в Аррениусовских координатах. (b) адаптированная фазовая диаграмма состояния системы Fe-C для массивных фаз [194]. Две температурные области, соответствующие линейным зависимостям с разными наклонами, объясняются изменением процесса, определяющего скорость реакции, схематично изображенного в (c). (d) расчетная температура плавления для α- и γ-Fe (синяя и красная кривые) и температура α-γ фазового перехода железа (фиолетовая кривая).

Примерная температура перехода в 900 °C близка к температуре фазового перехода между α-Fe и γ-Fe (Рисунок 79б). Хотя для макрочастиц железа фазовый переход наблюдается при 912 °C, фазовая диаграмма может быть искажена для наноразмерных частиц [195]. К сожалению, архитектура аэрозольного CVD метода ограничивает применение большинства *in situ* методов, закрывая возможность прямого доказательства с

помощью, например, *in situ* РФА [196] или in *situ* ПЭМ [197]. Тем не менее, наблюдаемая энергия активации при высоких температурах (154 кДж/моль) блика к ранее опубликованными значениям (137 кДж/моль) для диффузии углерода в γ-Fe (стабилен при T>912 °C) [163]. Более того, значение 182 кДж/моль (низкотемпературный режим) достаточно хорошо соответствует результатам, сообщенным для диффузии углерода в цементите [198] (Fe_3C), обычно связанном с α-Fe (стабилен при T<912 °C) [199,200]. Следует отметить, что энергия активации диссоциации CO на поверхности наночастицы железа также была найдена равной 189 кДж/моль (1.96 эВ) [201] для α-Fe и 106 − 205 кДж/моль для наноразмерного γ-Fe [202]. Здесь мы рассматриваем только кинетику реакции, поскольку оцениваемая конверсия CO в CO_2 (~$5 \cdot 10^{-8}$) в нашем случае ничтожно мала по сравнению с расчетным равновесным давлением CO_2 (Таблица 2), что указывает на неравновесность условий реакции на протяжении всего времени протекания процесса.

Равновесное давление CO_2 для реакции Будуара рассчитывалось с учетом связи константы равновесия (K) и изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) реагентов:

$$K = \frac{\bar{P}_{CO2}}{(\bar{P}_{CO})^2} = exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \qquad (13).$$

База данных NIST [203] использовалась для расчета ΔG с приминением соответствующей энтальпии образования реагентов $\Delta_f H$ и энтропии образования S_f, а также аппроксимации констант теплоемкости (Таблица 1). Изменение свободной энергии определялось согласно следующему уравнению:

$$\Delta_f G_T = \Delta_f H_T - T\Delta_f S_T = \Delta_f H_{298} + \int_{298}^{T} C_p(\tau)d\tau - T\left(\Delta_f S_T + \int_{298}^{T} \frac{C_p(\tau)}{\tau} d\tau\right) \qquad (14);$$

$$C_p(\tau) = a + b\tau + c\tau^2 + d\tau^3 + e\tau^{-2} \qquad (15).$$

Таблица 1. Использованные термодинамические константы CO_2, C и CO [203].

	ΔH_f (кДж/моль)	S_f (Дж/моль К)	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*
CO_2	-393.52	213.79	24.997	55.186	33.691	7.943	-0.1366
C (графит)	0	5.83	10.68	0	0	0	0
CO	-110.53	197.66	25.567	6.096	4.0546	-2.6713	0.1310

Таблица 2. Рассчитанное равновесное давление CO_2 (P_{CO2}) в соответствии с реакцией Будуара при исследованных T и начальных парциальных давлениях $P_{CO}(0)$ = 1 атм и $P_{CO2}(0)$ = 0 атм.

T (°C)	**800**	**825**	**850**	**900**	**950**	**1000**	**1050**
ΔG (кДж/моль)	22,2	26,9	31,6	41,0	50,4	59,8	61,2
$\bar{P}_{CO2}$ (атм)	0,072	0,048	0,032	0,015	0,007	0,004	0,002

Чтобы проверить, возможен ли фазовый переход для наночастиц Fe, была произведена оценка влияния размерного эффекта на температуры фазовых переходов (Рисунок 79d). Недавние исследования роста ОУНТ на основе CO постулируют, что активные наночастицы Fe в несколько раз больше соответствующего диаметра нанотрубки, тогда в нашем случае их размер грубо оценивается в 2–6 нм [164]. Таким образом, согласно расчетам, мы можем заключить, что наночастицы катализатора все еще могут быть кристаллическими в исследуемых условиях или, по крайней мере, иметь твердое ядро с расплавленной поверхностью.

Роль диоксида углерода в росте ОУНТ на основе реакции Будуара обычно считается аналогичной действию воды в процессе "supergrowth" [204,205]: он вытравливает

избыточные углеродные промежуточные соединения на поверхности катализатора, подавляя рост ОУНТ при высоких концентрациях. Мы обнаружили, что фазовый переход катализатора не оказывает существенного влияния на роль диоксида углерода: максимальный выход наблюдается при одинаковой концентрации CO_2 как для высокотемпературного, так и для низкотемпературного синтеза (Рисунок 80а). Следует отметить, что из-за чрезвычайно низкой конверсии CO в аэрозольном CVD методе система не достигает равновесия во время роста.

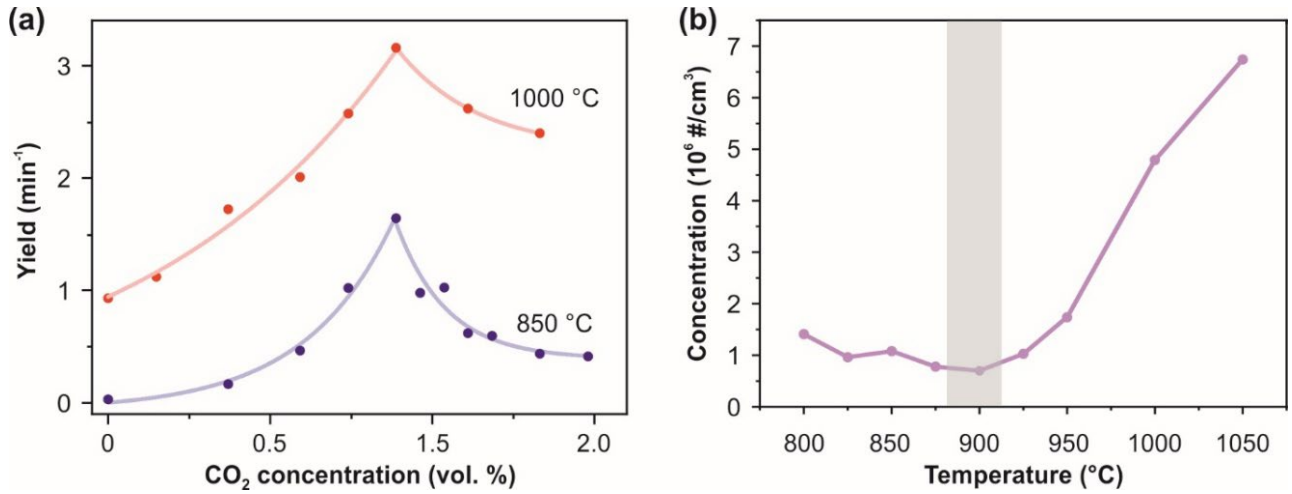


Рисунок 80. (а) влияние CO_2 на выход ОУНТ при температуре 825 °C (синий) и 1000 °C (красный); (б) температурная зависимость общей концентрации частиц аэрозоля ОУНТ; серая линия представляет переходную область.

Поскольку выход является сложной функцией времени жизни катализатора (соответствующего длине ОУНТ), степени активации катализатора (отношения активных частиц Fe) и количества аморфного углерода (пренебрежимо мало для синтеза на основе CO), изменение зависимости "R_{90} - Выход" может быть объяснено сдвигом в процессе, определяющем выход. Как обсуждалось, при температурах ниже 900 °C выход, по-видимому, в основном определяется длиной ОУНТ, тогда как выше этой температуры решающую роль играет степень активации катализатора. Хотя длина значительно влияет на эквивалентное поверхностное сопротивление пленки [159], степень активации катализатора может влиять на него только через незначительный вклад наночастиц Fe в пропускание [206], что объясняет различное поведение зависимостей "R_{90} – Выход". Также обнаружено, что происходит изменение степени активации катализатора (Рисунок 80б),

что свидетельствует о значительном росте концентрации аэрозольных частиц (нанотрубок) при T>900°C, в то время как концентрация катализатора поддерживалась постоянной.

Таким образом, наименьшее эквивалентное поверхностное сопротивление пленок на основе ОУНТ связано с наименьшей дефектностью (отношение G- и D-мод спектра комбинационного рассеяния) и большим диаметром нанотрубок. Выявлены две температурные области: выход зависящий в основном от длины нанотрубок (T<900 °C), и выход, контролируемый степенью активации (T>950 °C). Явление может быть объяснено фазовым переходом катализатора на основе Fe (≈912 °C).

3.6 Роль водорода в синтезе нанотрубок с помощью реакции Будуара

Наличие множества кандидатов на роль скорость-лимитирующей реакции, а также феномены недостаточной активации в низкотемпературном режиме роста и предположительно быстрой дезактивации в высокотемпературном режиме роста обусловило актуальность задачи по получению дополнительных сведений о системе. Изучение введения небольших количеств водорода как «промотирующей» добавки для роста нанотрубок позволило уточнить природу скорость-лимитирующей стадии для обоих режимов. Добавление следов водорода в систему позволяет открыть несколько процессов, а именно: конверсия CO в воду и углерод (новый «канал» поставки углеродных интермедиатов) и метанирование углерода («канал» удаления интермедиатов).

3.6.1 Термодинамический анализ введения водорода в систему

Одной из причин, по которой аэрозольный CVD синтез ОУНТ на основе CO так часто используется, является простота химического состава системы и отсутствие множества побочных процессов, которые являются стандартными при использовании углеводородов в качестве источника углерода:

$$CO + CO \rightleftarrows C + CO_2 \quad .$$

Более того, добавление CO_2 в качестве промотора роста не вводит новые реакции. Следует отметить, что поскольку происходит разложение ферроцена, здесь могут происходить реакции с железом или углеводородными остатками от ферроцена. Тем не менее, мы можем не учитывать реакции с железом для термодинамических расчетов, поскольку, как известно, катализатор не смещает термодинамическое равновесие. Введение H_2 усложняет химическое пространство. Во-первых, помимо реакции Будуара, у нас может быть реакция между CO и H_2 (обратная реакция газификации угля):

$$CO + H_2 \rightleftarrows C + H_2O,$$

которая, помимо углерода, вводит в систему воду. Кроме того, H_2, добавленный в атмосферу CO, может травить углерод путем реакции образования метана (метанирование):

$$C + 2H_2 \rightleftarrows CH_4.$$

Согласно расширенному правилу Хориути о числе независимых химических путей [207,208], мы можем ограничиться рассмотрением трех представленных выше линейно независимых реакций для описания всех химических превращений в системе. Рисунок 81 иллюстрирует зависимости свободных энергий Гиббса и констант реакций от T.

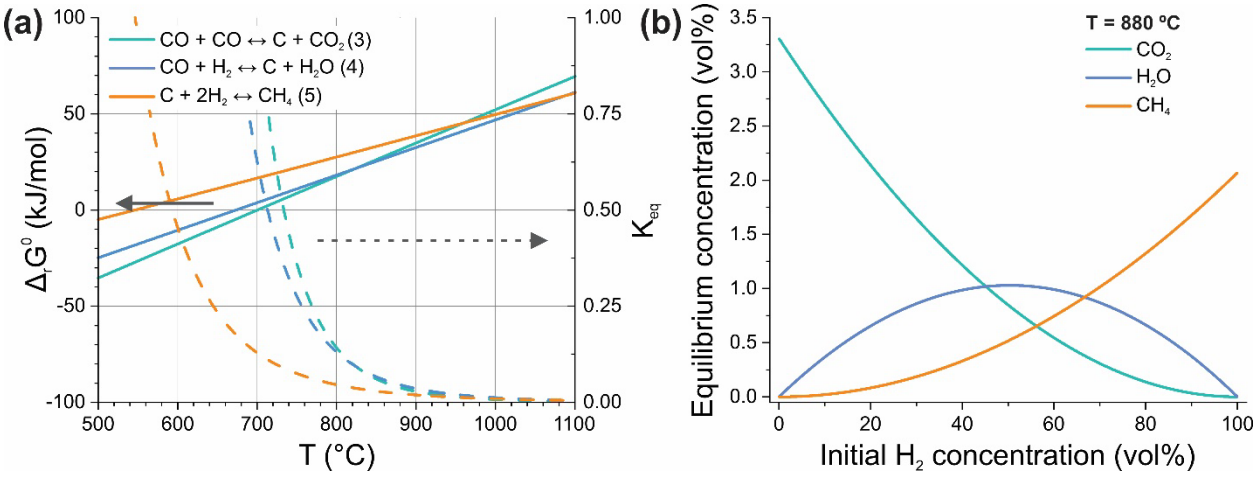


Рисунок 81. (a) свободные энергии Гиббса реакций (во врезке) в зависимости от температуры (левая ось Y) с соответствующими константами равновесия (K_{eq}) (пунктирные кривые; правая ось Y); (b) рассчитанные равновесные концентрации CO_2, H_2O и CH_4 в зависимости от начальной концентрации H_2 в атмосфере CO при 880 °C (изначально содержались только CO и H_2).

Мы наблюдаем сходное термодинамическое поведение реакций выделения углерода (4) (Рисунок 81a), равновесие для которых смещается в сторону исходных реагентов при температурах выше ~700 °C. При T>823 °C образование CO_2 менее термодинаически выгодно по сравнению с образованием H_2O. Также выше ~540 °C метанирование углерода становится термодинамически невыгодным. Так как, при высоких температурах обратные реакции термодинамически более благоприятны, чем прямые, синтез ОУНТ становится возможным при более высоких температурах по кинетическим причинам.

На основе рассчитанных констант равновесия мы можем оценить равновесные концентрации продуктов реакций (CO_2, H_2O и CH_4), в зависимости от начальной концентрации H_2 при заданной температуре (Рисунок 81b). Равновесные концентрации продуктов реакций составляют несколько об.%, что указывает на смещение равновесия

«влево». Более того, с увеличением концентрации H_2 равновесная доля углерода, образованного по обратной реакции газификации угля (между H_2 и CO) увеличивается и превышает долю углерода, образованного через реакцию Будуара при концентрации H_2 выше 45 об.%. Тем не менее, выделение метана также увеличивается, и травление углерода водородом становится доминирующим среди продуктов концентрации H_2 > 67 об.%. Таким образом, при введении H_2 в умеренных концентрациях мы можем иметь дело, помимо реакции Будуара, с дополнительными реакциями, поставляющими углеродные интермедиаты в систему, что может повысить производительность синтеза.

3.6.2 Введение водорода при температурах ниже 900 ºC

Рассмотрев термодинамические основы атмосферы CO/H_2 для синтеза нанотрубок, мы варьировали концентрацию H_2 в CO-синтезе при наиболее изученных условиях используемого реактора (вблизи параметров, обеспечивающих оптимальный баланс выхода/R_{90}): температура горячей зоны – 880 °C, концентрация катализатора – 0,9 млн$^{-1}$, общий расход – 5 л/мин [209–212]. Стоит отметить, что выбор температур значительно выше 700 °C, где как диспропорционирование CO, так и его взаимодействие с водородом становятся термодинамически ингибированными, обусловлен кинетикой роста нанотрубок. В ранних работах, посвященных аэрозольному CVD-синтезу на основе CO [40,59], существенный рост нанотрубок наблюдался только при температурах выше 800 °C. Значительное увеличение скорости роста ОУНТ от ~800 до 900 °C было непосредственно зафиксировано [41]; аналогичные результаты были связаны с увеличением выхода ОУНТ с ростом температуры [211]. Кроме того, наибольшая длина ОУНТ, полученных в этом же реакторе аэрозольного CVD, была нами обнаружена в диапазоне температур 850–880 °C [211]. Таким образом, этот диапазон считается оптимальным для роста нанотрубок в текущем аэрозольном CVD-методе. Рисунок 82 иллюстрирует изображения ПЭМ и типичные КР спектры ОУНТ, синтезированных в этих условиях с добавкой H_2, а также морфологию типичной пленка ОУНТ, собранной на фильтре и перенесенной на стеклянную подложку, визуализированной с помощью РЭМ.

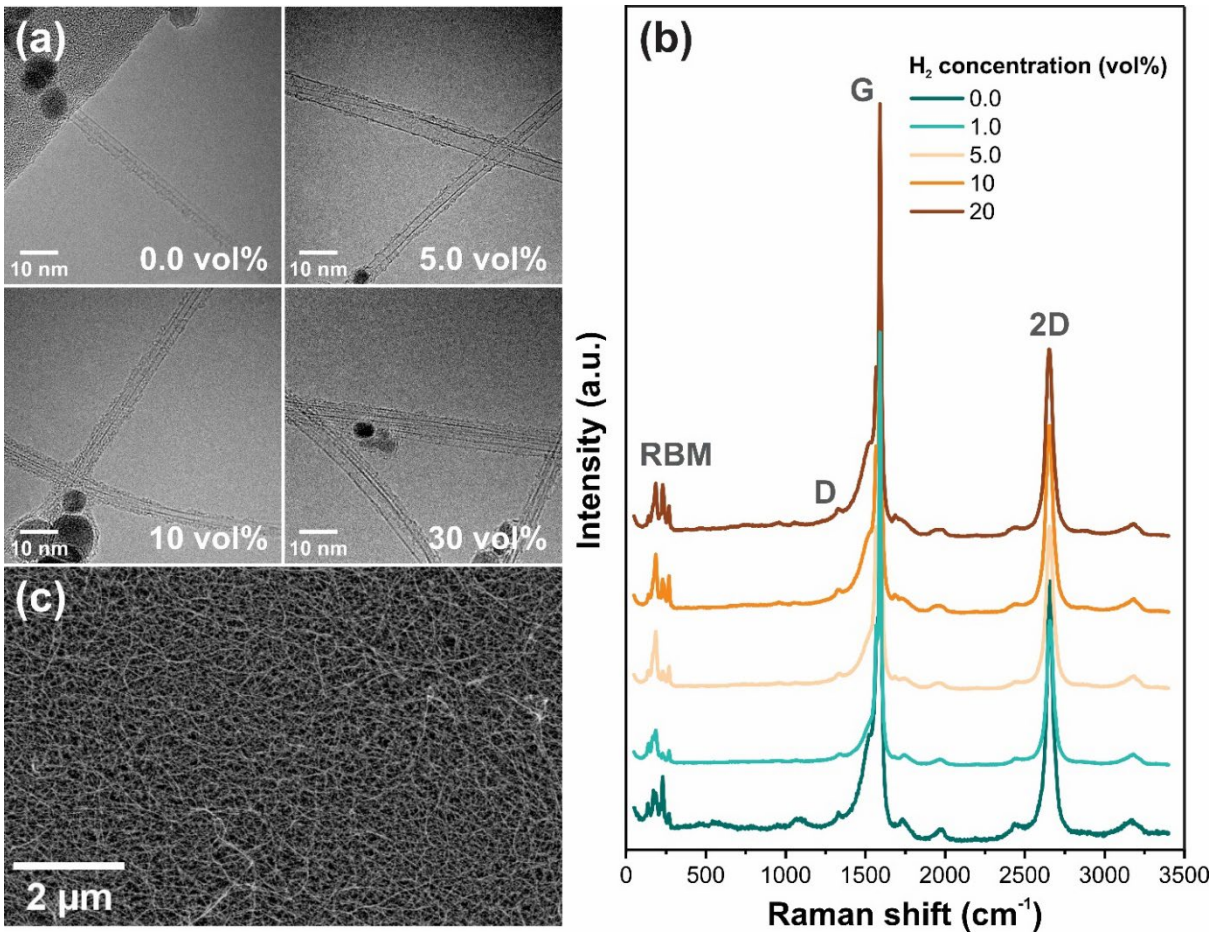


Рисунок 82. a) типичные снимки ПЭМ ОУНТ, синтезированных с добавлением H_2 (концентрации указаны в правом нижнем углу) при 880 °C; наблюдается сходная морфология ОУНТ во всех образцах. (b) КР спектры пленок ОУНТ, синтезированных при 880 °C с помощью H_2 (концентрации указаны в легенде), с выделенными модами, характерными для ОУНТ; (c) снимок РЭМ пленки ОУНТ (плотная сеть случайно ориентированных нанотрубок).

Чтобы определить, как добавленный в атмосферу CO H_2 влияет на первую стадию процесса — активацию катализатора (включая образование катализатора с последующей нуклеацией нанотрубок) — мы проверили эволюцию распределения диаметров ОУНТ с использованием результатов оптической спектроскопии (Рисунок 83a). Положения пиков соответствуют энергетическим переходам между сингулярностями ван Хова в валентной зоне и зоне проводимости ОУНТ (S_{11} S_{22}, и т.д.), которые, в свою очередь, коррелируют с хиральностями и диаметрами ОУНТ [213]. Обнаружено небольшое красное смещение (Рисунок 83a) S_{11} с увеличением доли H_2, что указывает на увеличение диаметров ОУНТ.

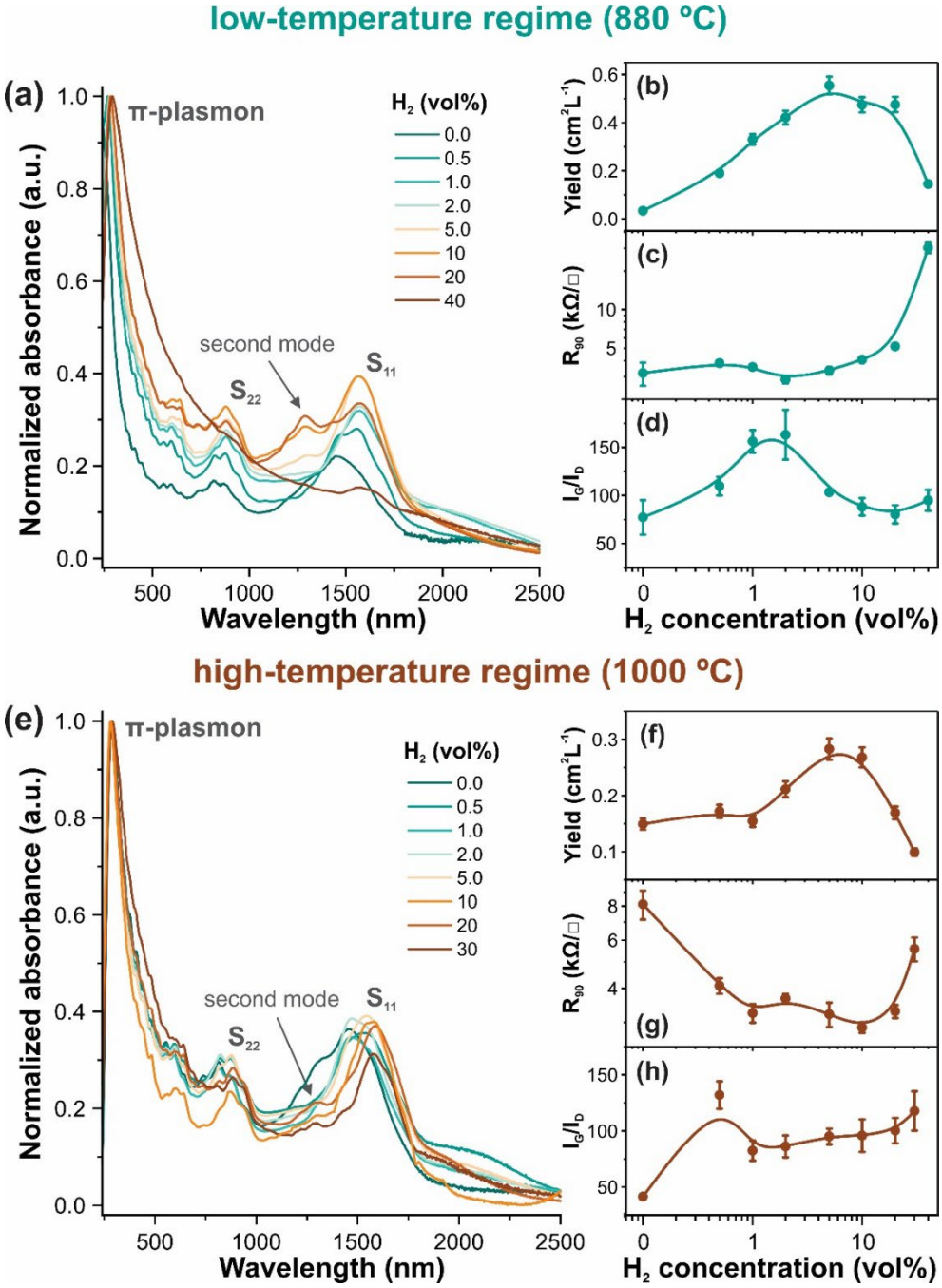


Рисунок 83. Роль H_2 в синтезе ОУНТ с помощью реакции Будуара. (a, e) оптические спектры пленок ОУНТ, синтезированных с помощью H_2 (концентрация указана в легенде); серая стрелка указывает на формирование второй моды в распределении диаметров ОУНТ (при $c_{H_2} \approx 5$ об.%); зависимости выхода (b, f), R_{90}(c, g) и I_G/I_D (d, h) от концентрации H_2.(a-d) соответствуют низкотемпературному режиму (880 °C);(e-h) - высокотемпературному режиму (1000 °C).

Любопытно, что одновременно наблюдается и образование второго пика при ~1300 нм в S_{11}, начиная примерно с концентрации $H_2 \approx 5$ об.%. Такое явление обычно указывает на

формирование бимодальности в распределении диаметров ОУНТ. Здесь мы можем рассматривать формирование второй моды более тонких нанотрубок, что также свидетельствует об изменениях на стадии активации. При очень высокой концентрации H_2 (порядка 40 об.%) различимые характеристические пики ОУНТ (кроме π-плазмона) почти не обнаруживаются, и полученный материал теряет способность к сухому переносу, выявляя граничные условия для синтеза нанотрубок. Таким образом, мы сталкиваемся с противоречивыми выводами: с одной стороны, добавление H_2 приводит к формированию новой моды более тонких нанотрубок, однако, с другой стороны, оно вызывает красное смещение пика S_{11}, предполагая увеличение среднего диаметра ОУНТ. Эти наблюдения подтверждаются тенденциями, наблюдаемыми с помощью спектров КР ОУНТ (Рисунок 84), где общему красному смещению пиков следует синее смещение при самых высоких концентрациях H_2.

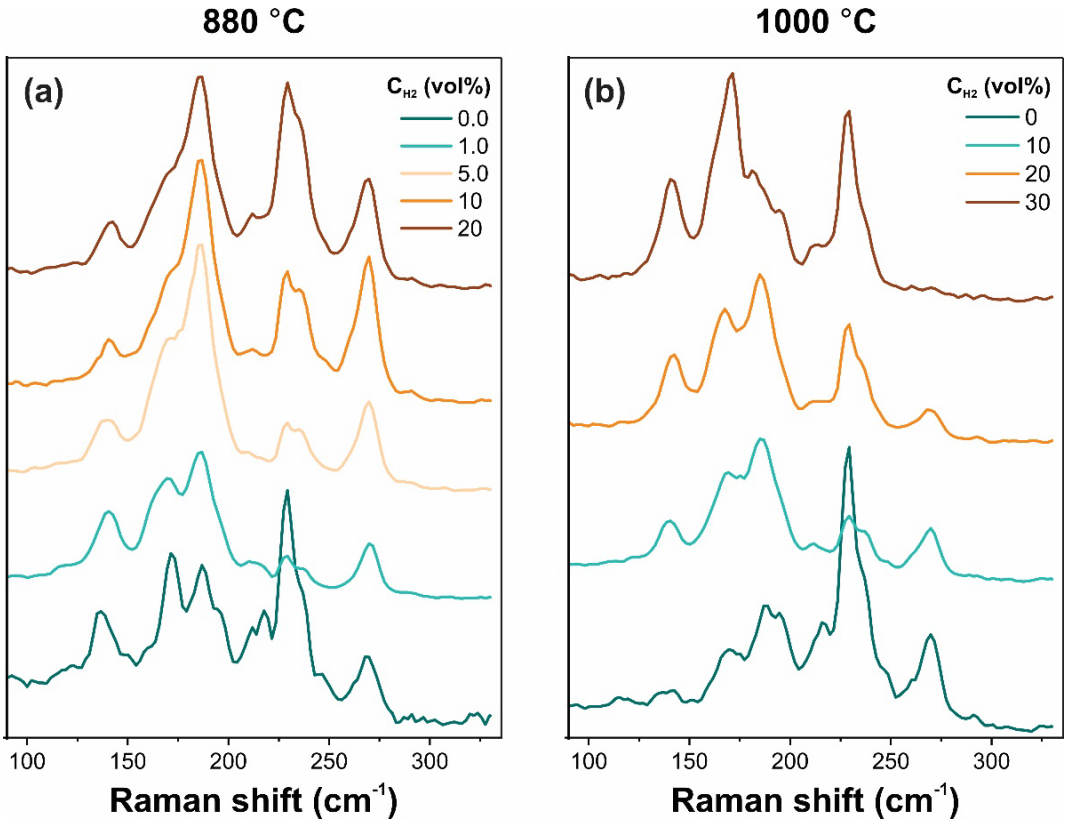


Рисунок 84. Диапазон радиальных дыхательных мод спектров комбинационного рассеяния света пленок ОУНТ, синтезированных с добавлением H_2 при (а) 880°C и (б) 1000°C.

Чтобы изучить, как H_2 влияет на последующие стадии синтеза ОУНТ — рост нанотрубок и его терминацию (через дезактивации катализатора) — исследовались выход, проводимость и дефектность синтезированных ОУНТ (Рисунок 83b-d). Обнаружено существенное влияние водорода на выход (Рисунок 83b). Мы наблюдаем увеличение выхода более чем на порядок, а именно, в 15 раз: с 0,034 до 0,55 $см^2л^{-1}$ (или, по нашим недавним оценкам плотности пленки ОУНТ (5,5 мкг/$см^2$ для 50% пропускания пленки) [214], с 0,009 до 0,14 мг/ч). Устойчивый рост кривой выхода происходит до концентрации $H_2 \approx 5$ об.%, после чего (при более высоких концентрациях) наблюдается спад.

Мы определяем выход на основе поглощения пленки в видимом диапазоне, предполагая, что оно пропорционально количеству выделившегося углерода, которое зависит от количества образовавшихся нанотрубок и их размера: средней длины и диаметра. Поскольку последний изменяется не так значительно (Рисунок 83a), то выход определяется скоростью роста нанотрубок и временем (приводящим к длине) и/или степенью активации катализатора (приводящей к количеству нанотрубок). Стоит отметить, что количество нанотрубок также зависит от концентрации предшественника катализатора, которая, однако, была фиксированной и составляла 0,9 $млн^{-1}$ паров ферроцена во всех экспериментах. Чтобы разделить эти два различных влияния на выход (через длину нанотрубок и через их концентрацию), изучалось влияние на R_{90} (Рисунок 83c), поскольку и выход, и R_{90} зависят от длины нанотрубок [211]. В отличие от зависимости выхода от концентрации H_2, мы не наблюдаем изменений проводимости пленок ОУНТ вплоть до высоких концентраций (> 10 об.%), где R_{90} резко возрастает. Получается, что, если бы значительное увеличение производительности синтеза (выхода) было связано с удлинением нанотрубок, и мы могли бы ожидать снижения R_{90} (чего в данном случае не происходит), то выглядит обоснованным предположение, что значительное увеличение выхода едва ли вызвано удлинением нанотрубок, оно, скорее обсуловленоувеличением концентрации ОУНТ. Вместе с формированием второй моды более тонких нанотрубок такое резкое увеличение степени активации катализатора может быть объяснено реакцией между CO и H_2 с образованием C.

3.6.3 Введение водорода при температурах выше 950 ºC

Обнаружение различных энергий активации ниже и выше ~900-950 °C (вероятно, связанное с фазовым переходом α → γ в наноразмерных частицах Fe), приводящих к различным лимитирующим стадиям скорости роста нанотрубок при низких и высоких температурах, позволяет ожидать другого эффекта H_2 при 1000 °C (Рисунок 83e-h). Рисунок 85 иллюстрирует типичные изображения ПЭМ и КР спектры ОУНТ, синтезированных в высокотемпературном режиме (при 1000 °C) с добавлением H_2 и без него. В целом, наблюдаемые тенденции те же, что и для 880 °C: формирование второй моды более тонких ОУНТ и небольшое (но последовательное) красное смещение пика S_{11}. Однако, в отличие от поведения при 880 °C, пик в S_{11} заметно менее интенсивен относительно основного S_{11} (Рисунок 83e), что может указывать на то, что доля более тонких нанотрубок ниже, чем в низкотемпературном режиме. Аналогично процессу, протекающему при 880 °C, выход растет с увеличением концентрации H_2 (Рисунок 83f). Однако этот рост вдвое менее интенсивен (~5 об.%). Главное же отличие кроется в зависимости R_{90} (Рисунок 83g); обнаружено трехкратное снижение R_{90} при 5-10 об.%. Одновременное снижение R_{90} и увеличение выхода обычно подразумевает процесс, зависящий от длины, поскольку удлинение нанотрубок увеличивает как выход синтеза, так и проводимость пленки ОУНТ [26]. Кроме того, устойчивый рост значения I_G/I_D с концентрацией H_2 также должен способствовать снижениюR$_{90}$ (Рисунок 83h).

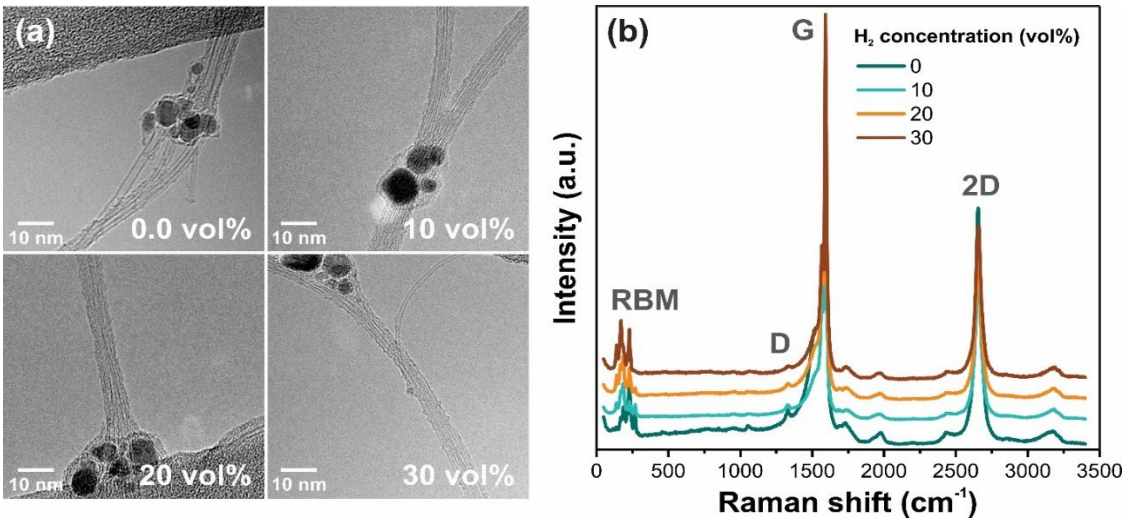


Рисунок 85. (a) типичные снимки ПЭМ ОУНТ, синтезированных с добавлением H_2 при 1000 °C. (b) типичные КР спектры пленок ОУНТ, синтезированных при 1000 °C с добавлением H_2.

Чтобы подтвердить удлинение ОУНТ при добавлении H_2 в высокотемпературном режиме, была собрана статистика длины по изображениям РЭМ отдельных ОУНТ и их агломератов (Рисунок 86a-d). Полученные распределения длин хорошо описываются логнормальным законом, что типично для метода аэрозольного CVD [209,211,215]. Рисунок 86e иллюстрирует зависимость длины пучков ОУНТ от введенной концентрации H_2. Мы наблюдаем колоколообразный тренд с максимумом при ≈ 5 об.% и более чем двукратным увеличением длины (геометрическая средняя длина пучка увеличивается с 0,8 до 1,9 мкм), что коррелирует с зависимостями проводимости и выхода, подтверждая гипотезу.

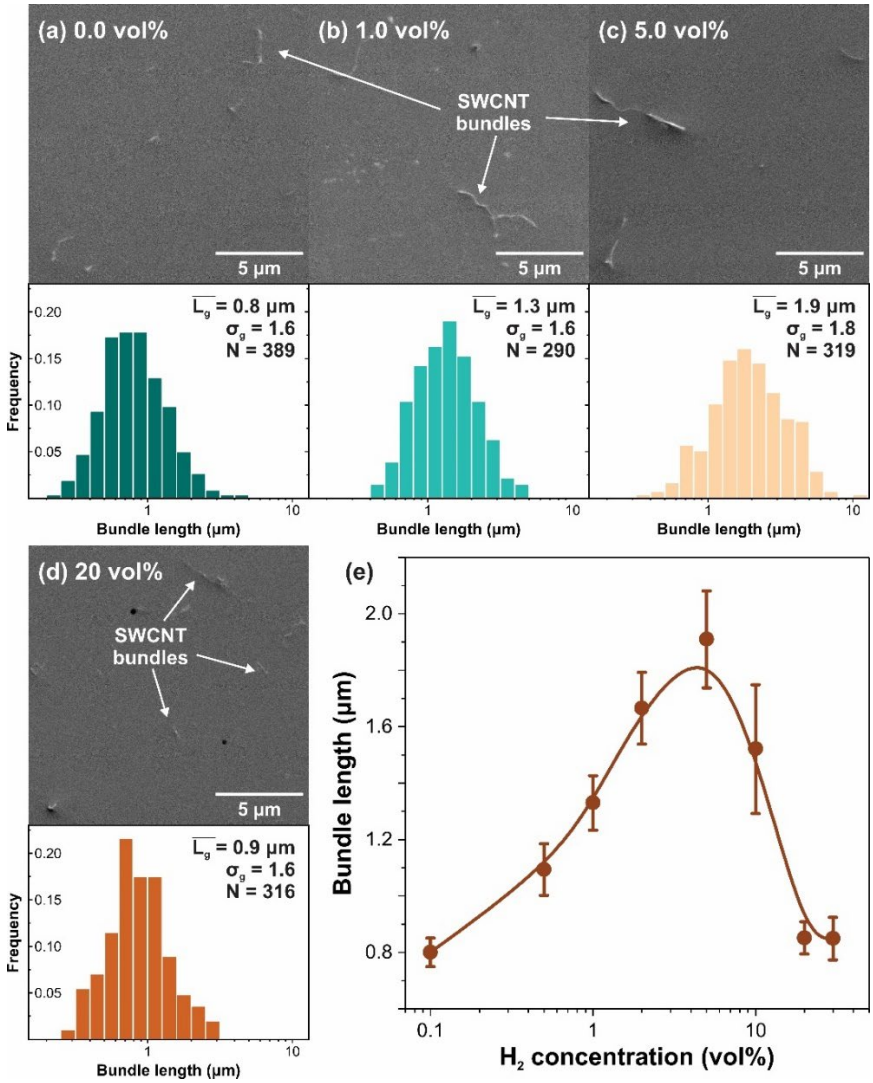


Рисунок 86. Типичные изображения РЭМ пучков ОУНТ на кремниевой подложке, синтезированных при 1000 °C при различных концентрациях H_2: (a) 0,0, (b) 1,0 об.%, (c) 5,0 об.%, и (d) 20 об.% с соответствующими гистограммами распределения длин и результатами статистического анализа; (e) зависимость длины ОУНТ от концентрации H_2 при 1000 °C.

Таким образом, мы получили заметно различающиеся картины в разных температурных режимах (Таблица 3).

Таблица 3. Тенденции влияния H_2 на параметры продукта в разных температурных режимах (d_{main} относится к основной моде ОУНТ в распределении диаметров, сформированной без H_2).

Режим	**Диаметр ОУНТ (активация)**	**Параметры**		
		Выход	**R_{90}**	**I_G/I_D**
Низкотемпературный	d_{main} ↑ (рост диаметра); интенсивная вторая мода	~ 15-раз ↑ (~ 5 об%)	Нет изменений	2 раза ↑ (~ 2 об %)
Высокотемпературный	d_{main} ↑; слабая вторая мода	~2-4-раза ↑ (~ 5 – 10 об%)	Падение втрое (~ 10 об %)	2 раза ↑ (~ 20-30 об %)

Во всех температурных режимах мы обнаружили красное смещение пика перехода S_{11}, указывающее на утолщение диаметра. Стоит отметить, что были взяты высокие концентрации H_2 (до 40 об.%) по сравнению с несколькими об.% для CO_2 [59,211]. При таких высоких концентрациях CO значительно разбавляется. Поэтому, чтобы отличить "чистый" эффект H_2 от простого эффекта разбавления, мы изучили разбавление N_2 вместо H_2 при прочих равных условиях синтеза. Рисунок 87 демонстрируют аналогичное небольшое красное смещение пика перехода S_{11} с разбавлением азотом в обоих температурных режимах. Таким образом, мы можем предположить, что недостаток источника углерода, CO, приводит к задержке активации, вызывая небольшое утолщение нанотрубок (выраженное в красном смещении пика S_{11}) из-за увеличения размера катализатора. Более того, дефицит CO, вероятно, приводит к неблагоприятным условиям для синтеза, что выражается в снижении выхода (аналогичное поведение наблюдается при простом разбавлении N_2) и увеличении R_{90} в обоих температурных режимах (Рисунок 87).

Таким образом, общее для обоих режимов явление снижения выхода при высоких концентрациях водорода, вероятно, связано с простым эффектом разбавления CO.

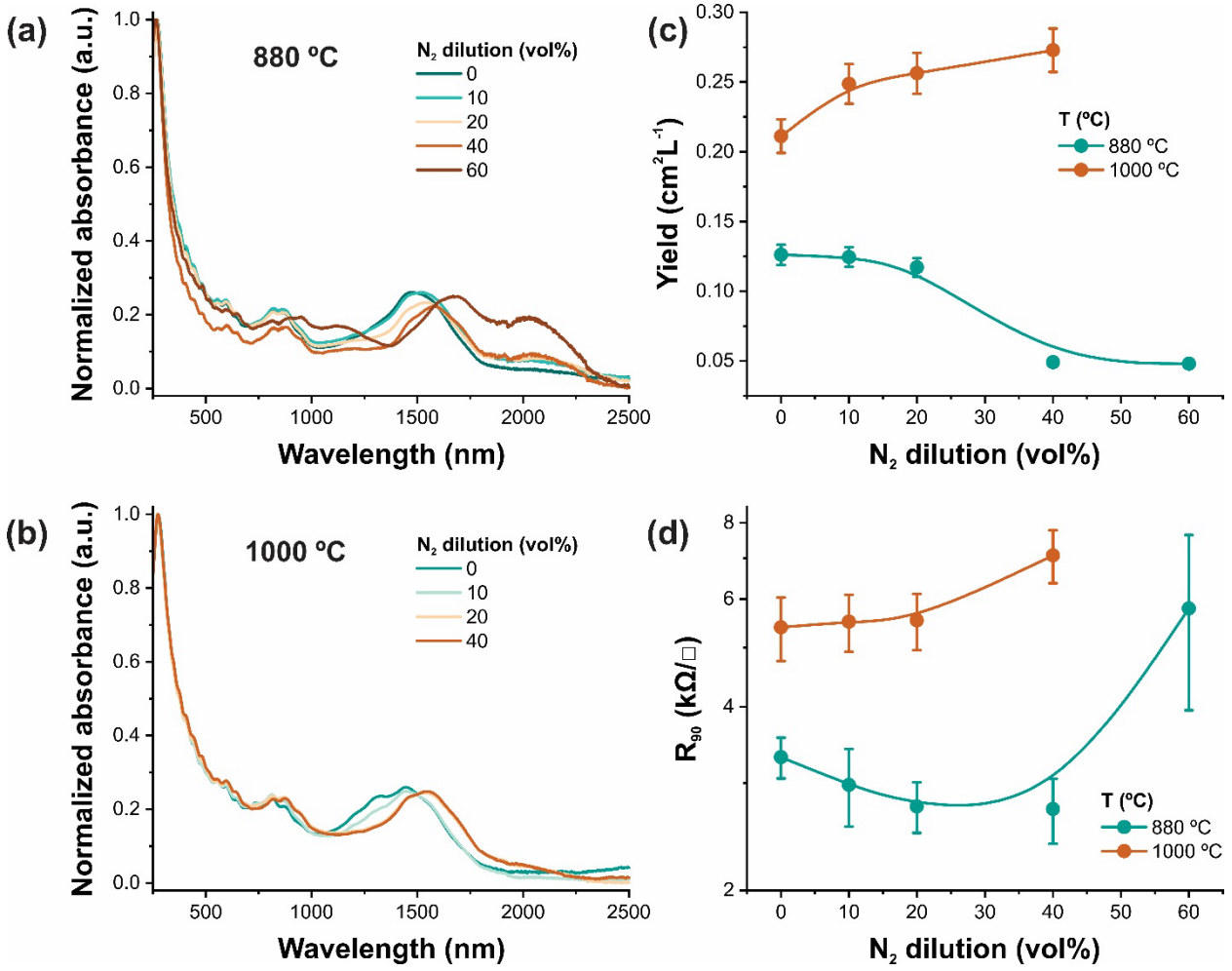


Рисунок 87. Оптические спектры пленок ОУНТ, синтезированных с разбавлением N_2 (концентрация указана в условных обозначениях) при (а) 880°C и (б) 1000°C; зависимости выхода (с) и R_{90} (г) от концентрации N_2 при 880°C и 1000°C.

Рассмотрим теперь различия, обнаруженные в этих режимах. В низкотемпературном режиме (при 880 °C) роль водорода на стадии активации катализатора очень существенна, что подтверждается 15-кратным увеличением производительности, формированием интенсивной моды более тонких нанотрубок. Однако, если рассматривать стадии роста ОУНТ и дезактивации катализатора, эффект водорода не столь выражен, поскольку не было обнаружено существенных улучшений проводимости пленки ОУНТ, что указывает на то, что удлинение ОУНТ вряд ли происходит из-за присутствия водорода. Данный вывод позволяет судить о том, что в низкотемпературном режиме H_2 не способствует росту

нанотрубок, т.е., не влияет на скорость-лимитирующую стадию стадии. Выше обсуждалось, что энергия активации (~180 кДж/моль) для этих условий соответствует либо диффузии углерода в цементите (Fe_3C), либо диссоциации CO на поверхности катализатора (α-Fe наночастицы). Однако, если верно последнее, другая производящая углерод реакция (4) изменила бы общую скорость процесса, увеличив, соответственно, длину нанотрубок. Таким образом, диффузию углерода в катализаторе предлагается рассматривать в качестве лимитирующей стадии роста нанотрубок и причины, по которой H_2 не приводит к образованию более длинных ОУНТ. Следовательно, в низкотемпературном режиме H_2 сильно повышает степень активации катализатора, достигаемую за счет добавления поставляющей углерод реакции между CO и H_2, что приводит к увеличению производительности синтеза (выхода).

В высокотемпературном режиме (при 1000 °C) введение H_2 значительно улучшает как проводимость пленки ОУНТ, так и производительность синтеза. Кроме того, длина ОУНТ значительно (более чем в два раза) увеличивается при оптимальной концентрации водорода (~5 об.%), что объясняет одновременное снижение R_{90}. Этот эффект может быть вызван либо более высокой скоростью роста, либо большим временем жизни катализатора. Если верно последнее, варьирование времени контакта может подтвердить подобную гипотезу (Рисунок 88). Наблюдаются близкие идентичные спады на кривых R_{90} от времени контакта, полученных с добавлением H_2 и без него (Рисунок 88a). Поскольку R_{90} сильно зависит от длины ОУНТ [209,211], подобное наблюдение может указывать на то, что время жизни катализатора не изменяется при введении H_2. В дополнение к похожим снижениям R_{90}, следует отметить и синхронное падение выхода с увеличением времени контакта: при всех показателях времени контакта выход ОУНТ, полученных с помощью H_2, примерно в 4 раза выше (Рисунок 88b). Таким образом, H_2 практически не влияет на время жизни катализатора, т.е., удлинение нанотрубок с увеличением содержания H_2 наиболее вероятно вызвано увеличением скорости роста нанотрубок. Этот вывод подразумевает, что лимитирующая стадия роста нанотрубок «ускоряется» или производимый этой стадией интермедиат начинает производиться также и входе дополнительного процесса. Как обсуждалось выше, лимитирующей стадией при 1000 °C могут быть диффузия углерода в

наноразмерном γ-Fe (стабильном при 1000 °C) или диссоциация CO на поверхности этих железных наночастиц [216]. Поскольку мы отмечаем, что степень активации увеличивается с H_2 (хотя и менее значительно, чем при 880 °C), мы считаем, что происходит обратная реакция газификации угля. Дополнительный углерод вряд ли повысил бы производительность синтеза, если бы диффузия была лимитирующей стадией — это скорее привело бы к дезактивации путем инкапсулирования катализатора углеродом. Если же рассматривать диссоциацию CO как лимитирующую стадию, то гипотеза о том, что углерод, полученный из обратной реакции газификации угля, обеспечивает более интенсивный поток интермедиатов углерода к растущей нанотрубке, кажется вполне разумной.

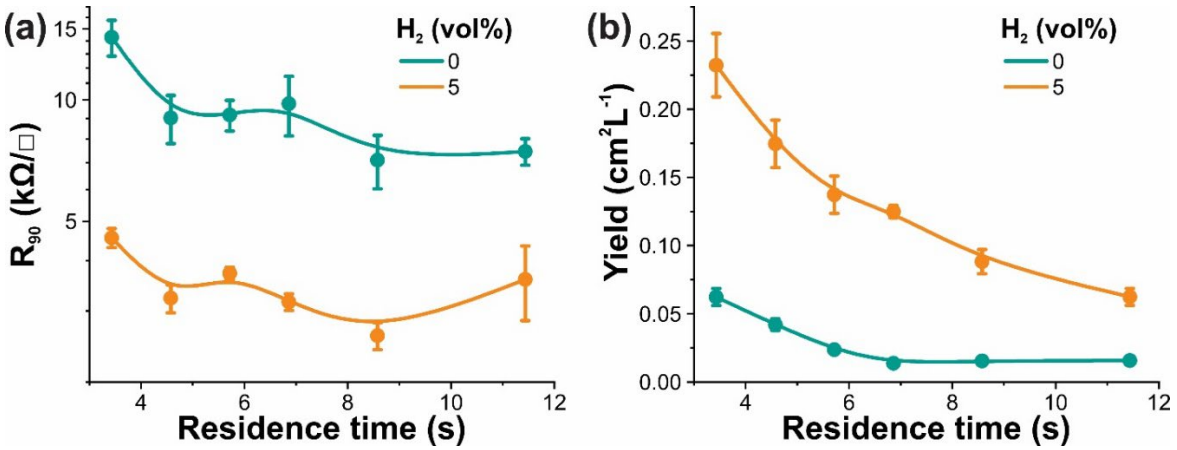


Рисунок 88. (a) зависимости R_{90} и b) выхода от времени контакта без H_2 и с введением 5 об.% H_2 при 1000 °C.

Таким образом, мы наблюдаем различные эффекты H_2 в разных температурных режимах. При 880 °C H_2 заметно усиливает стадию активации, что влияет на синтез в сторону существенного увеличения производительности, в то время как рост нанотрубок изменяется незначительно, что приводит к малым изменениям в проводимости. Напротив, при 1000 °C уже высокая степень активации лишь незначительно затрагивается H_2, в то время как он весомо увеличивает скорость роста нанотрубок, что приведёт к удлинению ОУНТ и улучшению проводимости. Более того, этот положительный эффект на R_{90} может быть усилен увеличением времени контакта. Различия в режимах вызваны различными определяющими скорость роста стадиями (возникающими из-за фазового перехода в

наночастицах Fe). Рисунок 89 иллюстрирует этот комплексный эффект H_2 при разных температурных режимах.

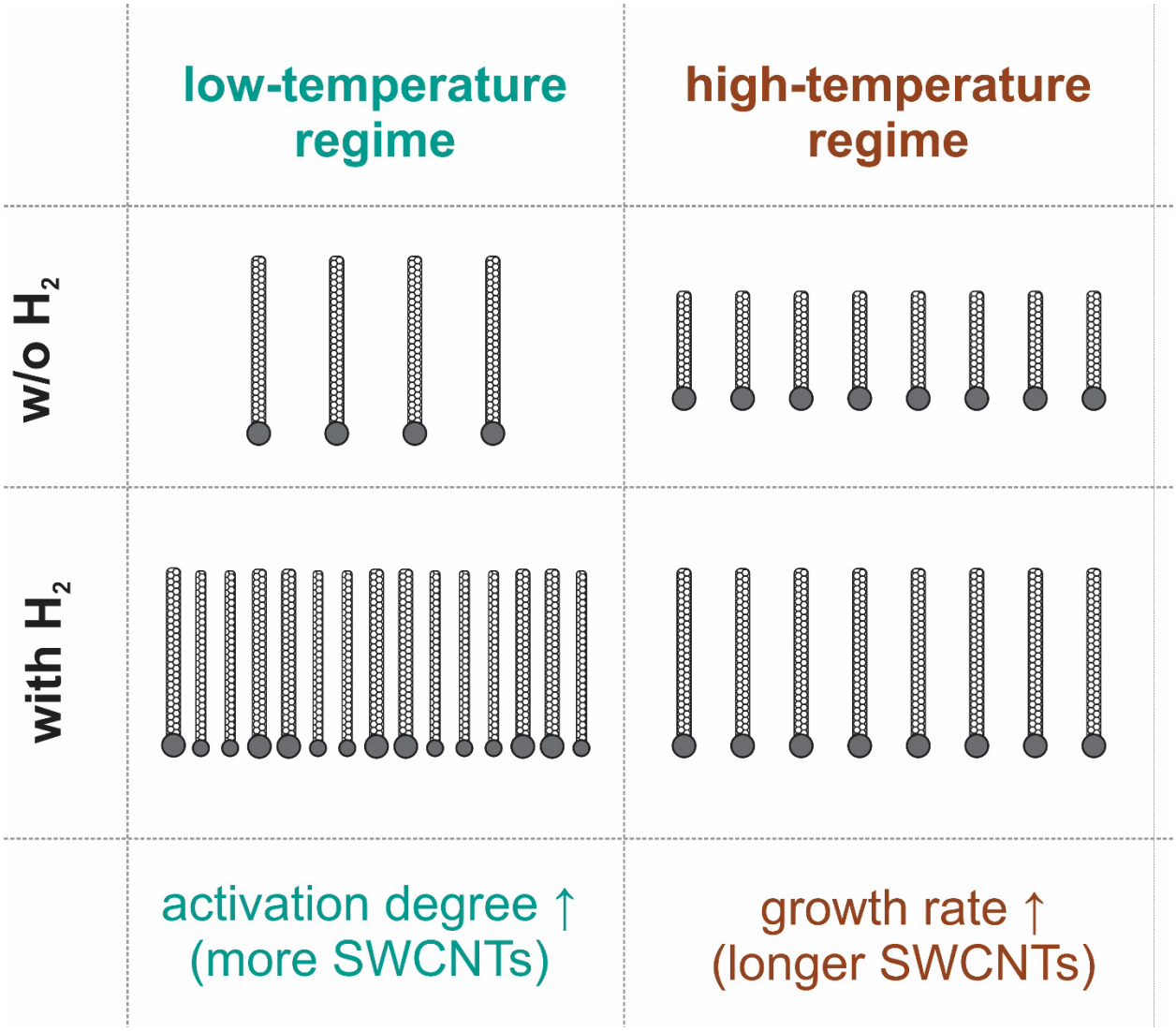


Рисунок 89. Схематическое представление эффекта H_2 в разных температурных режимах.

Двукратное снижение дефектности (увеличение I_G/I_D,Рисунок 83d, h) может быть вызвано травящей активностью водорода (с образованием метана). Подобный эффект наблюдается с CO_2, который предположительно травит аморфный углерод или углеродные интермедиаты с поверхности ОУНТ и катализатора [59,61]. Снижение I_G/I_D при более высоких концентрациях H_2 может быть вызвано либо перетравливанием, либо общим нарушением подачи углерода из-за уменьшения парциального давления CO, что обсуждалось выше, либо комбинацией обоих факторов.

Стоит отметить, что полученные значения R_{90} (порядка кОм/□) довольно высоки по сравнению с примерными значениями в несколько сот Ω/□, которые могут быть достигнуты в рамках аэрозольного CVD и применения эффективного легирования ОУНТ [209,210,217–219]. Тем не менее, здесь мы демонстрируем значения, полученные для свежеприготовленных чистых пленок ОУНТ без какой-либо обработки, способствующей снижению R_{90} вплоть до полутора порядков [9,48]. Основная идея использования R_{90} чистых пленок ОУНТ в качестве параметра заключается в извлечении информации о свойствах ОУНТ, тогда как проводимость легированных плёнок определяется не только структурными свойствами ОУНТ, но и особенностями модификации.

Тем не менее, главной целью текущей работы было повышение производительности синтеза ОУНТ без ухудшения эксплуатационных свойств нанотрубок. Чтобы продемонстрировать применимость текущих методов синтеза, мы применили легирование на основе $HAuCl_4$ для ОУНТ, синтезированных с наибольшим выходом: в низкотемпературном режиме при 5 об.%. R_{90} снизилось с ~3 кОм/□ до 151 Ω/□. Таким образом, поскольку при этих условиях мы увеличили выход в ~15 раз (0,55 $см^2л^{-1}$) и оптимизировали соотношение R_{90}/выход, мы приблизились к одному из самых низких зарегистрированных значений 270 (Ω/□)/($см^2л^{-1}$) (при R_{90} 151 Ω/□) [220].

Следует отметить, что выход в текущем процессе заметно ниже, чем у крупномасштабных производств ОУНТ в виде порошка или волокон. Тем не менее, как упоминалось выше, для применений тонких пленок основной характеристикой качества этого процесса является время сбора пленки заданной площади и прозрачности, в нашем случае данный показатель (с использованием H_2) снизился в 15 раз. Кроме того, мы используем довольно низкую концентрацию катализатора 0,9 $млн^{-1}$ (увеличение концентраций катализатора приводит к чрезмерной агрегации, ухудшающей проводимость пленки [221]). Таким образом, при повышенных концентрациях катализатора, когда проводимость пленки не имеет первостепенного значения, можно ожидать в несколько раз более высокий выход. Более того, по сравнению с значениями увеличения выхода, о которых сообщалось в других работах, посвященных аэрозольному CVD синтезу нанотрубок на основе CO с добавками, такими как слабые окислители (например, CO_2) и

дополнительные источники углерода (например, C_2H_4), эффект H_2 сильнее. Действительно, в исследовании Аношкина и соавторов [222] показано, что добавление H_2 привело лишь к 10% увеличению выхода, в то время как C_2H_4, добавленный к смеси CO/H_2, привел к приблизительно трехкратному увеличению выхода. Углекислый газ, наиболее часто используемый промотор роста, по независимым сообщениям увеличивал выход в ~2,1 раза в работах [59]. Таким образом, H_2 может рассматриваться наиболее эффективным агентом для повышения производительности синтеза в аэрозольном CVD процессе на основе CO.

Поскольку CO_2, как было показано, улучшает как выход, так и R_{90} пленок ОУНТ, также исследовались взаимные эффекты CO_2 и H_2 в синтезе ОУНТ. Однако при добавлении H_2 синтез нанотрубок с помощью CO_2 обеспечивает снижение как выхода, так и проводимости, что позволяет предположить противоположные эффекты этих двух добавок и подчеркивает отсутствие преимуществ в их одновременном использовании.

Таким образом, мы наблюдали два различных температурных режима в присутствии водорода: при 880 °C обнаружено увеличение выхода более чем на порядок (~15 раз) при сохранении R_{90}, а при 1000 °C как увеличение выхода (до нескольких раз, хотя и не такое огромное, как при 880 °C), так и примерно трехкратное снижение R_{90}, вызванное значительным (в 2,4 раза) увеличением длины ОУНТ. Такое расхождение эффектов H_2 при разных температурах было объяснено кинетическими особенностями процесса. В низкотемпературном режиме H_2 показал значительное увеличение степени активации, тогда как в высокотемпературном он в основном влияет на стадию роста нанотрубок, приводя к их удлинению. Существенное же увеличение выхода, вызванное появлением другой производящей углеродные интермедиаты поверхностной реакции между CO и H_2, что в сочетании с дополнительной процедурой легирования приводит к низкому соотношению R_{90}/выход, которое является важной характеристикой для промышленного производства тонких пленок ОУНТ.

3.7 Кинетический анализ синтеза нанотрубок в реакторе аэрозольного синтеза на основе реакции Будуара

3.7.1 Взаимосвязь R_{90} со структурными параметрами нанотрубок

Исследование времени контакта заложило основы для оригинального изучения кинетики роста аэрозольных частиц. В данной главе мы детально изучали влияние CO_2 (7 значений) и времени контакта (τ; 6 значений), отслеживая эволюцию параметров роста нанотрубок (R_{90}, выход, длина и соотношение I_G/I_D). Рисунок 90 представляет горизонтальные тренды на соответствующих контурных графиках. При этом тренды R_{90} вызывают наибольший интерес, поскольку, с одной стороны, R_{90} является «сложной функцией» структурных параметров ОУНТ (в первую очередь, распределения длин и диаметров ОУНТ, а также дефектности), а с другой стороны, это ключевой показатель (figure of merit) для использования пленок ОУНТ в качестве прозрачных электродов.

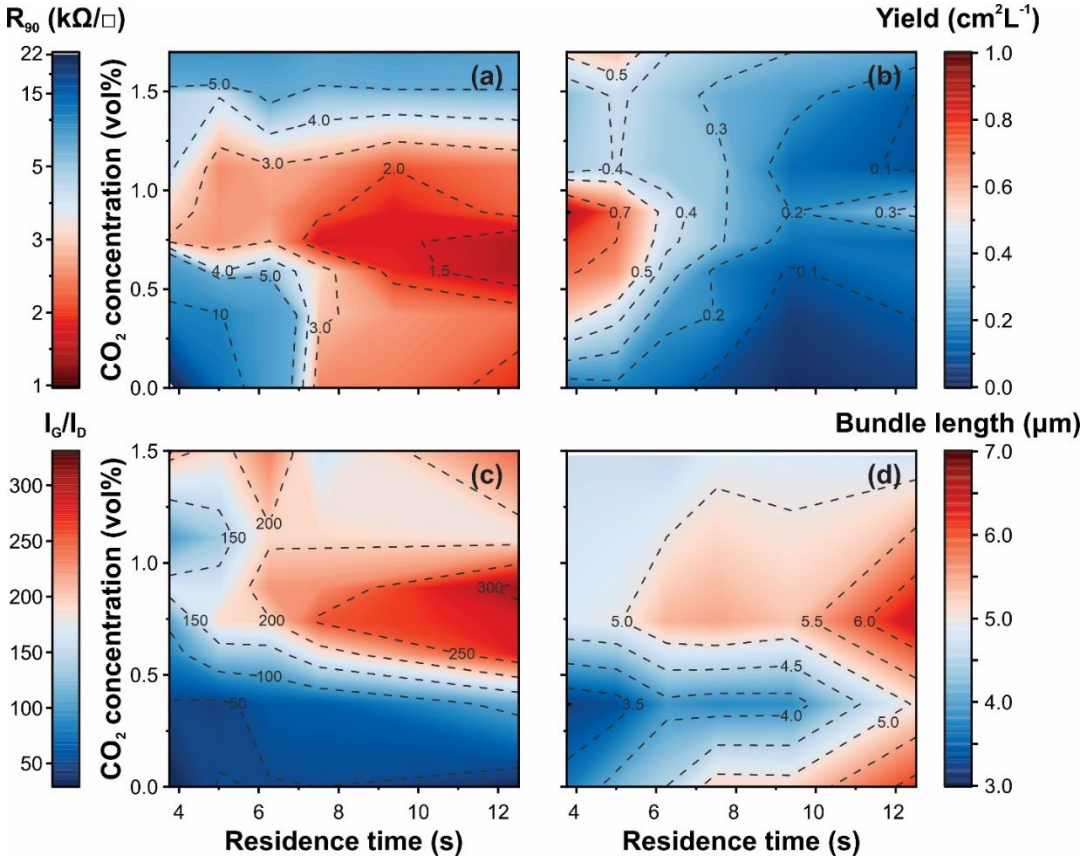


Рисунок 90. Контурные графики, демонстрирующие зависимости параметров пленок ОУНТ: (a) R_{90}, (b) выход, (c) I_G/I_D и (d) длина агломератов от времени контакта (ось x) и концентрации CO_2 (ось y).

Анализ зависимостей R_{90}, I_G/I_D и длины (Рисунок 90) указывает на желаемую "оптимальную точку" при увеличенной продолжительности времени контакта и средних значениях концентрации CO_2 в диапазоне 0,5 – 1,2 об.%. Более того, наблюдается постепенное уменьшение влияния времени контакта на R_{90} и длину с увеличением концентрации CO_2 (значения остаются довольно стабильными при самой высокой концентрации CO_2 ~1,5 об.% во всем исследованном диапазоне времен контакта). В то же время, в отличие от R_{90} и длины, I_G/I_D -от-τ остается довольно постоянным при низких концентрациях CO_2, где изменение R_{90} и длины во времени происходит наиболее быстро. Таким образом, наблюдаемые тренды изменений R_{90} «дефектности», и длины очень похожи, что подтверждает основную гипотезу.

Степень агломерации ОУНТ может быть критическим фактором для регулирования проводимости тонких пленок из однослойных углеродных нанотрубок. Известны работы, показывающие, что снижение концентрации катализатора приводит к подавлению агломерации в аэрозольном потоке, что в результате дает гораздо более низкие значения R_{90} [209,210,221]. Более того, существующие методы оценки длины нанотрубок основаны на визуализации с помощью растровой электронной микроскопии, где отдельные нанотрубки и их пучки неразличимы (Рисунок 91). Таким образом, степень агрегации также может быть параметром, определяющим итоговое распределение длин ОУНТ. Чтобы исключить эти возможные проблемы и подтвердить согласованность предложенного метода, распределение диаметров пучков также было изучено с помощью просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 91).

Гистограммы распределения как по длине, так и по диаметру агломератов (Рисунок 91) соответствуют логнормальному закону, что вполне типично для частиц, синтезированных в аэрозоле [209,215,223–225] и может быть объяснено особенностями процесса агломерации в аэрозольном потоке (вероятность столкновения увеличивается с их размером) [226]. Рисунок 91 (a-c) иллюстрирует снимки электронной микроскопии ОУНТ, синтезированных без CO_2, где наблюдается сдвиг в сторону более длинных агломератов, в то время как распределения по диаметру агломератов практически не изменились.

Аналогичная ситуация наблюдается и для других концентраций CO_2 (Рисунок 91d); также необходимо отметить постепенное замедление скорости роста нанотрубок.

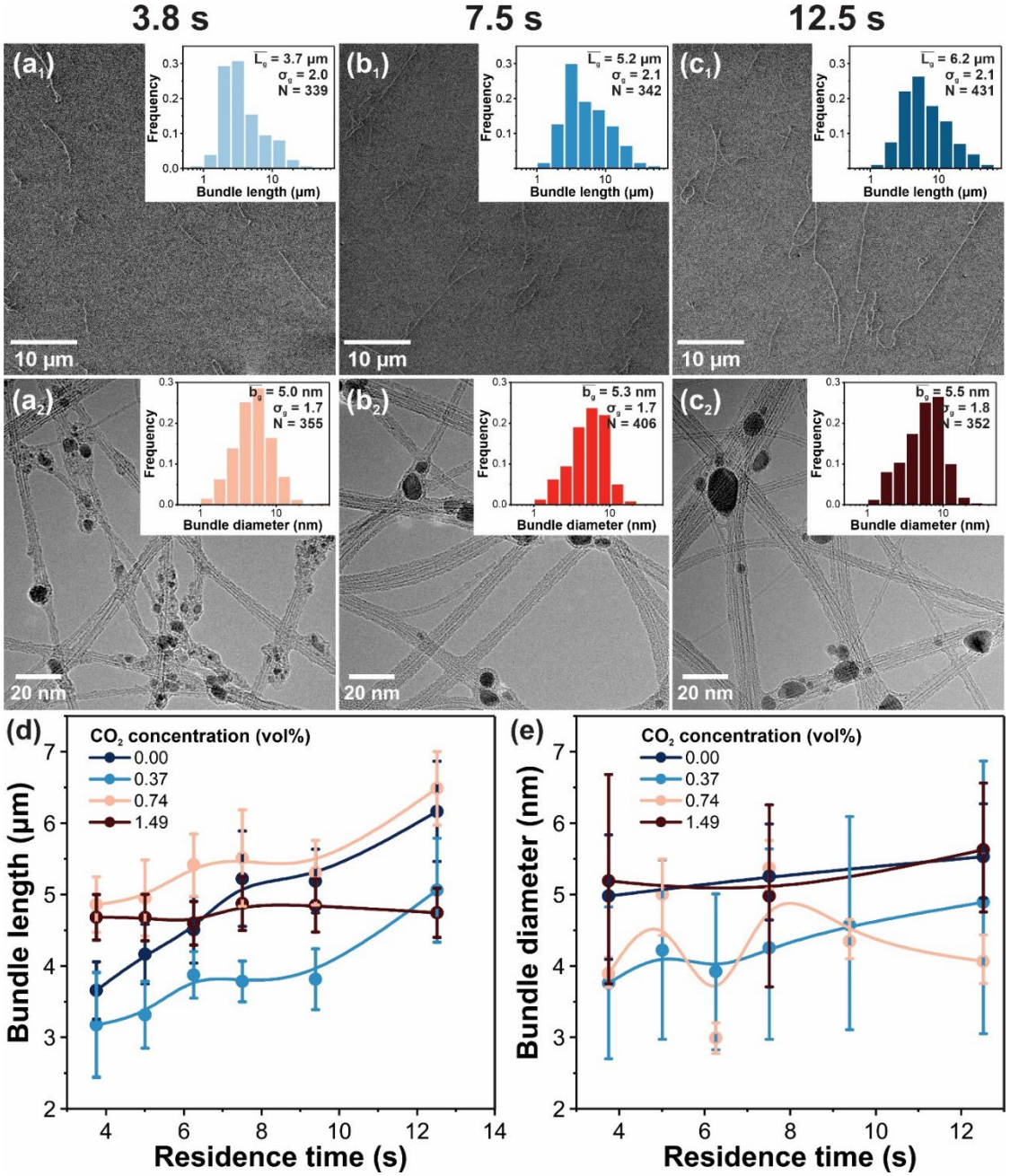


Рисунок 91. Типичные снимки (a1-c1) РЭМ и (a2-c2) ПЭМ ОУНТ и их агломератов, синтезированных без добавления CO_2, с различным временем контакта (a) 3,8 с, (b) 7,5 с, (c) 12,5 с; соответствующие вставки иллюстрируют статистику распределений по длине (a1-c1) и диаметру (a2-c2) агломератов. Итоговые зависимости длины (d) и (e) диаметра агломератов от времени контакта при различных концентрациях CO_2.

Одновременно наблюдается увеличение геометрического стандартного отклонения распределения агломератов по диаметру, что приводит к увеличению погрешностей. Таким образом, судить о столь небольшом увеличении может быть статистически необоснованно. Между тем, увеличение геометрического стандартного отклонения (то есть, расширение распределения по диаметрам агломератов) может быть вызвано увеличением времени контакта в сочетании с удлинением нанотрубок (Рисунок 91d), что в совокупности приводит к более частым столкновениям нанотрубок в аэрозольном состоянии. При более высоких концентрациях CO_2, а также при сокращении времени контакта, нанотрубки становятся короче, и этот эффект может быть менее выражен. Тем не менее, можно предположить, что незначительное уширение распределения не оказывает существенного влияния на проводимость пленки.

Эффекты влияния увеличения времени контакта и снижения исходной концентрации нанотрубок (выхода) на столкновения в аэрозольном потоке на степень агломерации должны быть противоположными, что, в свою очередь, может привести к наблюдаемому эффекту (степень агломерации практически не зависит (или, по крайней мере, пренебрежимо слабо зависит) как от концентрации CO_2, так и от времени контакта. Это позволяет нам сделать два важных вывода для данного метода: (i) тенденции изменения длины агломератов нанотрубок отражают тенденции изменения длины нанотрубок, следовательно, кинетику роста нанотрубок, и (ii) агломерация не является фактором, который следует учитывать при анализе трендов R_{90} от τ. Таблица 4 содержит качественный анализ влияния концентрации CO_2 и τ на σ_{90} (обратный параметр к R_{90}), выход, длину, «обратную дефектность», степень агломерации. Переходя от качественного анализа к количественному, мы можем феноменологически ввести степенную зависимость от времени контакта для всех основных параметров следующим образом:

$$\sigma_{90} \sim \tau^{r} \ (R_{90} \sim \tau^{-r}) \qquad (16),$$

$$L \sim \tau^{\lambda} \qquad (17),$$

$$\frac{I_G}{I_D} \sim \tau^{\kappa} \qquad (18),$$

$$b \sim \tau^{\beta} \qquad (19).$$

Таблица 4. Общие тенденции влияния времени контакта на параметры ОУНТ при разных концентрациях CO_2 (количество стрелок качественно иллюстрирует скорость изменения с ростом τ, а кружки иллюстрируют неизменные параметры).

Условный диапазон CO_2	σ_{90}	Выход	Длина	I_G/I_D	Агломерация
низкий (< 0.5 об%)	↑↑↑	↓↓	↑↑	○	○
средний (0.5 – 1.2 об%)	↑↑	↓↓	↑	↑	○
высокий (>1.2 об%)	○	↓	○	○	○

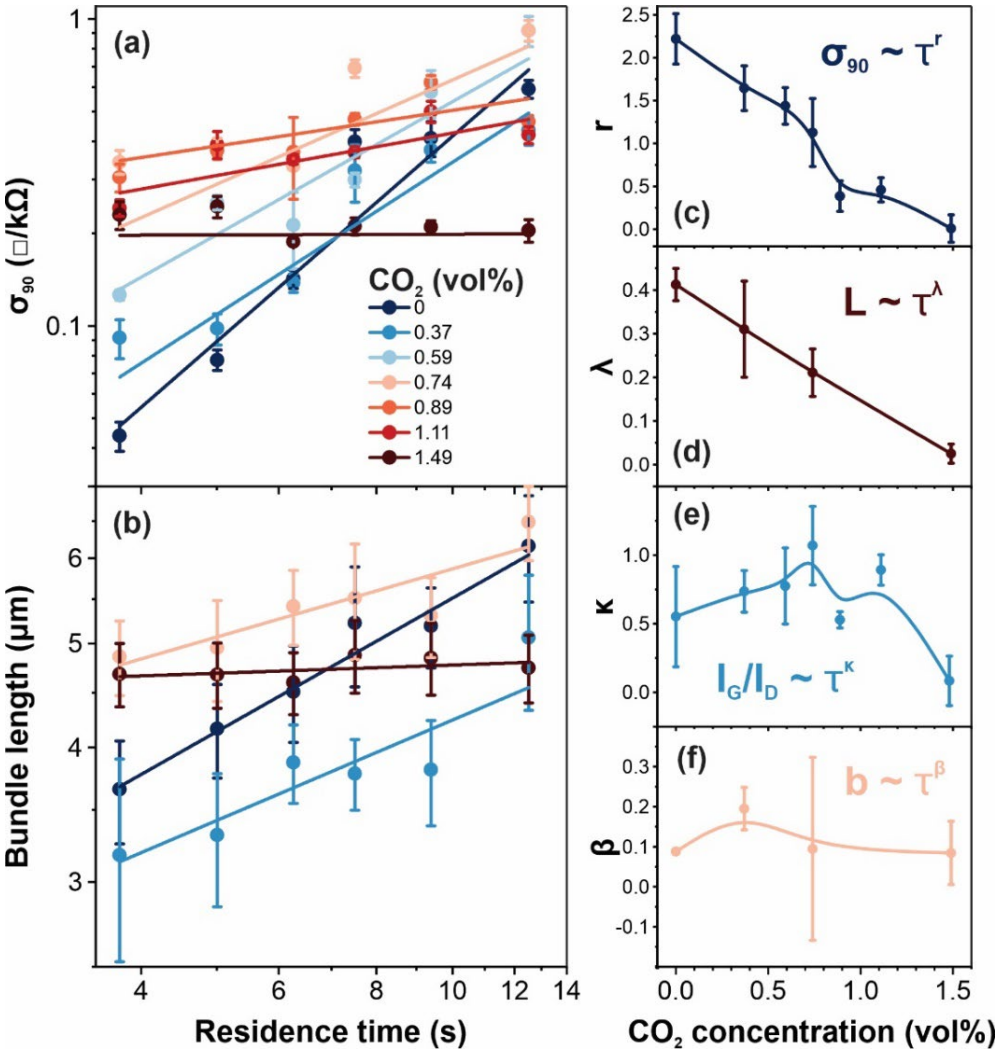


Рисунок 92. Зависимости (а) σ_{90} ($1/R_{90}$) и (б) длины агломерата (L) от времени контакта при различных концентрациях CO_2 (в логарифмическом масштабе). Зависимости степенных показателей от (c) r (σ90- τ), (d) λ (L-τ), (e) κ (I_G/I_D-τ) и (f) β (b-τ) при различных содержаниях CO_2.

Рисунок 92 иллюстрирует соответствующую обработку данных; на a-b показаны выбранные зависимости от τ (σ_{90} и длины агломерата), в то время как на c-f представлены зависимости r, λ, κ и β от концентрации CO_2. Сравнение трендов σ_{90} от τ (времени контакта) и L от τ (Рисунок 92) обнаруживает «ослабление влияния» CO_2 на скорость изменения параметров, выраженное в одновременном уменьшении наклонов аппроксимирующих прямых. Сопутствующее снижение значений этих наклонов (то есть показателей степеней в степенных функциях; r и λ) также было зафиксировано (Рисунок 92c-d). Следует отметить, что больший показатель степенной зависимости проводимости объясняется взаимосвязью этих параметров (Рисунок 93). Линейная аппроксимация дает соотношение $\sigma_{90} \sim L^{5.2}$, что указывает на значительно более сильное влияние длины на проводимость по сравнению с уже неоднократно упомянутыми данными Hecht и соавторов ($\sigma \sim L^{1.46}$) [227]. Расхождения с работой Hecht могут быть объяснены различиями в методах подготовки пленок ОУНТ. В указанной работе авторы использовали суспензии, обработанные ультразвуком в водном растворе додецилсульфата натрия (SDS). Как покрытие поверхности ОУНТ SDS, так и возможная избыточная агломерация могли существенно снизить влияние длины на проводимость. Аналогичные показатели, описывающие влияние CO_2 на изменение «обратной дефектности» и степени агломерации с τ (κ и β, Рисунок 92e-f), демонстрируют совершенно иную динамику: κ (I_G/I_D) незначительно возрастает, а затем снижается (> 0.7 об.% CO_2), тогда как β (степень агломерации) остается практически постоянной.

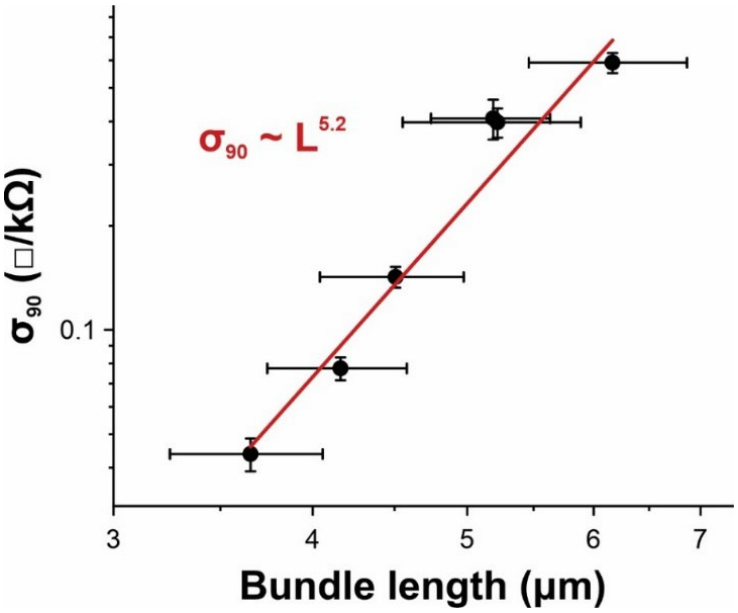


Рисунок 93. Зависимость σ_{90} от длины агломератов ОУНТ, полученных без CO_2 при разных τ.

Важно отметить, что для ОУНТ, синтезированных без добавления CO_2, прекращение роста все еще не наблюдается (Рисунок 94a). Таким образом, масштабирование реактора через увеличение времени контакта является перспективным подходом. Интересно, что с увеличением концентрации CO_2 скорость роста ОУНТ снижается, что отражается в уменьшении параметра λ *(*Рисунок 92d*)*, а при низких временах контакта рост наблюдается. Это соответствует стандартным кинетическим кривым дезактивации катализатора. Если мы экстраполируем линейным образом длину в нулевую точку, то можем впервые для метода аэрозольного CVD получить кинетическую кривую (Рисунок 94), что с учетом сложности стабилизации аэрозольного катализатора является важным достижением для обоснованного масштабирования процесса. Тем не менее, стоит отметить, что такое представление является достаточно схематичным, поскольку эти кривые не содержат экспериментальных значений длины при временах контакта <3,8 с (что связано с необходимостью сохранения потока через инжектор). Для других методов синтеза подобные кривые, естественно, наблюдались. Например, данный результат хорошо согласуется с работой Chen и др., где для множества источников С была выявлена корреляция между более высокой скоростью роста УНТ и более коротким временем жизни катализатора (ранней дезактивацией катализатора) [228]. Тем не менее, рост нанотрубок на подложке может прекращаться из-за процессов, неприменимых к случаю аэрозольного

CVD: Оствальдовское созревание [229], диффузия катализатора в носитель [230], диффузионные ограничения для доставки источника углерода через растущие плотные массивы УНТ ("леса") [231,232]. В то же время и существует множество работ, в которых прекращение роста в условиях синтезасвязывается с окислением катализатора или отравлением углеродом (покрытием избыточным углеродом) [233–235] или нарушением подачи углеродных интермедиатов, приводящим к накоплению дефектов или даже «отсоединению» УНТ от частицы [236,237].

Возможные механизмы дезактивации для текущего случая заслуживают детального обсуждения. Поскольку CO_2 неоднократно использовался в методе аэрозольного CVD с приминением реакции Будуара, то были предложены несколько механизмов его влияния [59,61,211,238]. В подавляющем большинстве работ роль CO_2 объясняется его окисляющими свойствами: он удаляет избыточный C, способный отравлять катализатор, способствуя тем самым быстрому росту УНТ / увеличению времени жизни катализатора; однако слишком высокие концентрации могу привести к дефициту C интермедиатов, нарушению баланса или даже возможному травлению катализатора / УНТ.

Добавление CO_2 приводит к более быстрому начальному росту нанотрубок, но более ранней дезактивации катализатора. При обсуждении необходимо отметить, что несмотря на увеличение диаметра ОУНТ при введении CO_2, данный параметр при вариации времени контакта остается неизменным (Рисунок 94b). Наблюдаемую бимодальность можно связать с вихрями вокруг кончика инжектора, создающими альтернативный путь активации. Первое явление может быть связано с зависимостью скорости роста от диаметра, наблюдаемой в различных случаях катализа [239–243]. В обзорной работе по росту нанотрубок методом CVD Jourdain и соавторы обобщили этот эффект [30]. В частности, некоторые исследователи обнаружили более высокую скорость роста нанотрубок с большими диаметрами [30]. Следовательно, ускоренный рост ОУНТ в присутствии CO_2 может быть связан с преобладанием более толстых нанотрубок, которые предположительно растут быстрее. Тем не менее, данные, указывающие на взаимосвязь диаметра и скорости роста, достаточно противоречивы, и контролируемая хиральностью скорость роста считается более релевантной, чем контролируемая диаметром [33].

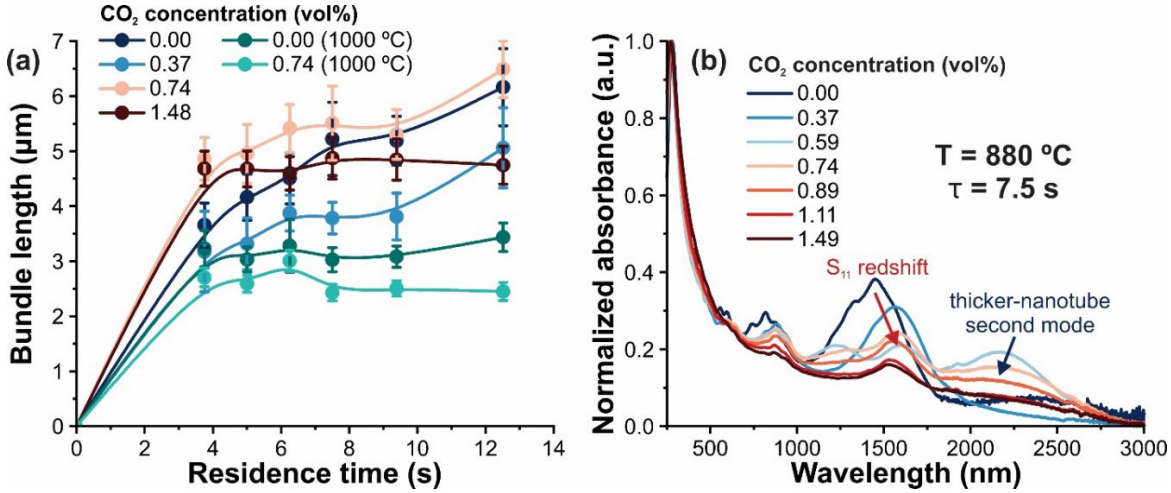


Рисунок 94. (a) зависимости длины агломератов ОУНТ от времени контакта и от концентрации CO_2 в различных температурных режимах (880 °C по умолчанию и 1000 °C (зеленые кривые). (b) оптические спектры пленок ОУНТ, полученных при различных концентрациях CO_2 при времени контакта 7,5 с (стрелками выделены красное смещение S_{11} и образованием второй моды).

Другое возможное объяснение более высокой скорости роста, наблюдаемой при введении CO_2, заключается в предполагаемом влиянии на фазовый состав катализатора, изменяющем скорость-лимитирующую стадию роста (например, диффузия углерода через фазу цементита (карбид железа, Fe_3C), которая выше была предложена как скорость-лимитирующая при температурах ниже 900 °C). В своей работе по анализу фазового состава катализатора при CVD росте нанотрубок Wirth и коллеги продемонстрировали, что зарождение цементита в α-фазе (стабильной при исследуемой температуре 880 °C) в системе железо–углерод происходит при пересыщении углеродом [60]. Подавляя высвобождение избыточного углерода, CO_2 может препятствовать образованию цементита, что вынуждает углерод диффундировать в α-железе, а не в цементите, где скорость диффузии значительно выше [60]. Анисимов и соавторы также объяснили ключевую роль CO_2 в зарождении нанотрубок предотвращением образования цементита [41]. Тем не менее, подобный фазовый переход должен был бы приводить не к гладкому, а к прерывистому (разрыв значений производной характерен для фазовых переходов) изменению ключевых параметров, чего мы, вообще говоря, не наблюдали. Следует также отметить, что конструкция реакторов аэрозольного CVD ограничивает применение многих доступных в настоящий момент *in situ* методов, таких как *in situ* рентгенофазовый анализ [244] или *in situ* ПЭМ [237,245], которые могли бы непосредственно подтвердить

упомянутые гипотезы. Остается надеяться, что неустанное развитие экспериментальных методов анализа позволит исследовать указанные феномены в будущем.

Гипотеза же о критической роли «утолщения» нанотрубок может также объяснить и ускоренную дезактивацию. Действительно, это может быть отнесено к квадратичному росту доступной для разложения CO поверхности, в то время как число «посадочных» мест в нанотрубке для этих интермедиатов растет скорее линейным образом, будучи пропорциональным периметру. Хотя на начальных стадиях процесса большее количество углеродных интермедиатов (за счет квадратичной зависимости площади «укрупненной» каталитической частицы) могло бы обеспечить более быстрый рост нанотрубок, впоследствии это, вероятнее всего, приведет к дисбалансу между образованием углеродных интермедиатов в процессе диссоциации CO и его транспортом к интерфейсу (границе раздела фаз) между катализатором и ОУНТ для последующего встраивания в структуру нанотрубки. В конечном итоге, наиболее крупные наночастицы покрываются углеродом и дезактивируются. Таким образом, можно предположить, что основным механизмом дезактивации является инкапсуляция в углеродную оболочку, а именно: обусловленное влиянием CO_2 на задержку активации катализатора укрупнение наночастиц железа может быть ответственно за более раннее прекращение роста нанотрубок, что наблюдается в зависимостях длины от времени контакта, полученных при различных концентрациях CO_2.

При исследовании влияния концентрации CO_2 на кинетику роста нанотрубок в "высокотемпературном" режиме (>950 °C, где лимитирующей стадией предложена диссоциация CO) обнаружена куда более высокая скорость дезактивации (Рисунок 94 зеленые кривые). При детальном исследовании обнаружено, что даже самые низкие концентрации CO_2 не обеспечивают «обхода» стадии дезактивации в ходе прохождения через печь (Рисунок 95). Более того при высоких концентрациях CO_2 наблюдается возможное снижение длины, что может быть отнесено к частичному травлению УНТ при высоких T и высоких концентрациях диоксида углерода. Важно также отметить, что общее сохранение тренда влияния CO_2 также делает механизм ускоренной дезактивации через

утолщение нанотрубок более вероятным, так как образование цементита в высокотемпературном режиме невозможно.

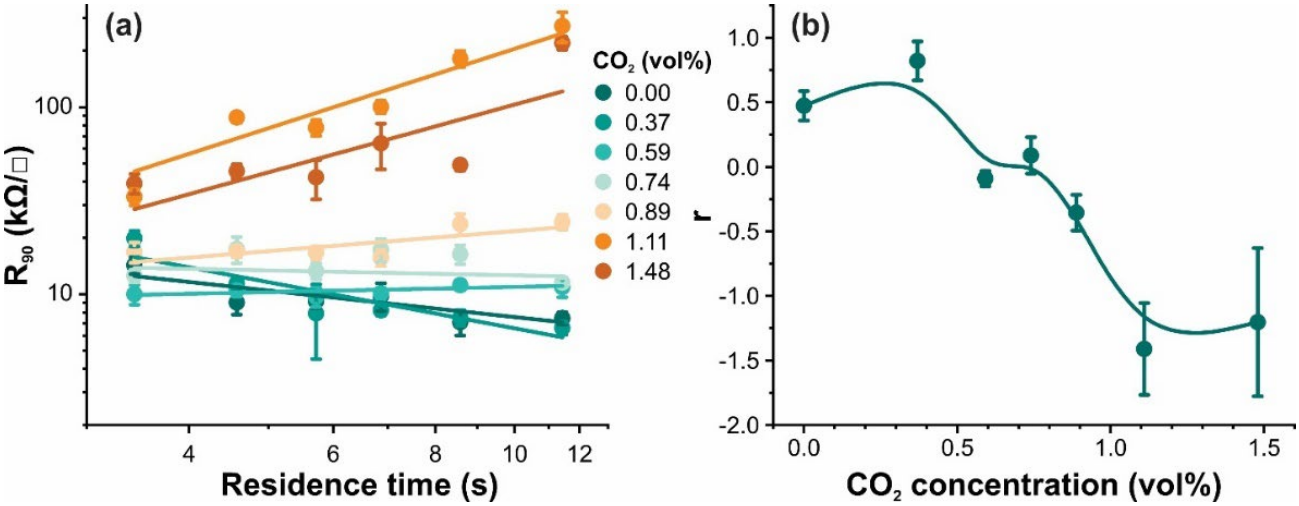


Рисунок 95. (a) зависимости R_{90} от времени контакта различных концентрациях CO_2 (1000 °C) в логарифмическом масштабе. (b) зависимость показателя степенной функции при 1000 °C.

Таким образом, метод настройки времени контакта был использован для изучения кинетических особенностей роста ОУНТ и влияния CO_2, в частности. Установлено, что увеличение концентрации CO_2 приводит к снижению "средней" скорости роста ОУНТ (выраженному в уменьшении параметров r λ степенных аппроксимаций) – ключевого параметра для оценки возможности масштабирования реактора. Это снижение λ было объяснено сокращением времени жизни катализатора, несмотря на увеличение начальной скорости роста под действием CO_2, и далее были предложены гипотезы, описывающие данные явления (увеличение диаметра ОУНТ (наиболее вероятно) и сдерживание трансформации в Fe_3C).

3.7.2 Совмещение высокой степени активации и низкой дезактивации катализатора синтеза ОУНТ

Совмещение высокой степени активации и низкой дезактивации катализатора синтеза ОУНТ является одним из краеугольных камней для оптимизации процесса и его будущего масштабирования. Накопленный в данном цикле работ опыт по синтезу нанотрубок методом аэрозольного CVD с помощью реакции Будуара на Fe-содержащих катализаторах позволяет сделать следующие вводные утверждения:

- ✓ для оптимальной активации катализатора необходима доставка предшественника или частиц, не превысивших некий критический размер, в горячую зону и/или наличие более высокореакционноспособных (по сравнению с CO) источников углерода (например, «осколки» ферроцена);
- ✓ увеличение диаметра – наиболее возможный драйвер дезактивации с ростом концентрации CO_2 через рост скорости реакции на укрупненных частицах катализатора;
- ✓ T<900 ºC: CO_2 ускоряет и рост, и дезактивацию катализатора;
- ✓ T>950 ºC: наблюдается эффективная активация наночастиц на основе железа, однако и их последующая дезактивация происходит крайне быстро.

Таким образом, наблюдается интересное противоречие: **для высокой степени активации** нам необходима высокая температура и высокие скорости разложения источников углерода, то есть, условно выражаясь, **«большой поток углеродных интермедиатов»**, в то время как **для достижения показателей времени жизни катализатора**, сопоставимых с временем контакта в реакторе аэрозольного CVD (единицы - десятки секунд) нам необходимы куда более низкие скорости роста, то есть, условно выражаясь, **«низкий поток углеродных интермедиатов».**

Решением для подобного противоречия может явиться, например, использование гибридного источника углерода, что, однако, как обсуждалось выше (с введением водорода) не позволило «обойти» данное противоречие. Действительно, исходя из общих кинетических законов, если введение дополнительной стадии во время активации, где температура, как правило, не превышает T роста, ускорит процесс, то и во время роста ускорение должно быть аналогичным. В связи с этим перспективной представлялась идея управления профилем температур.

Для этого в начальной зоне реактора, где, как предполагается, и происходит активация катализатора, заканчивающаяся зародышеобразованием углеродной нанотрубки, была введена дополнительная печь (Рисунок 96) с независимым управлением температурой («активационная температура»). Гипотеза состояла в том, что повышение температуры до значений, сопоставимых с условиями «высокотемпературной зоны», но при этом во

временных пределах далеких от дезактивации в этой зоне, а также последующий рост в «низкотемпературной зоне» позволят «обойти» противоречие.

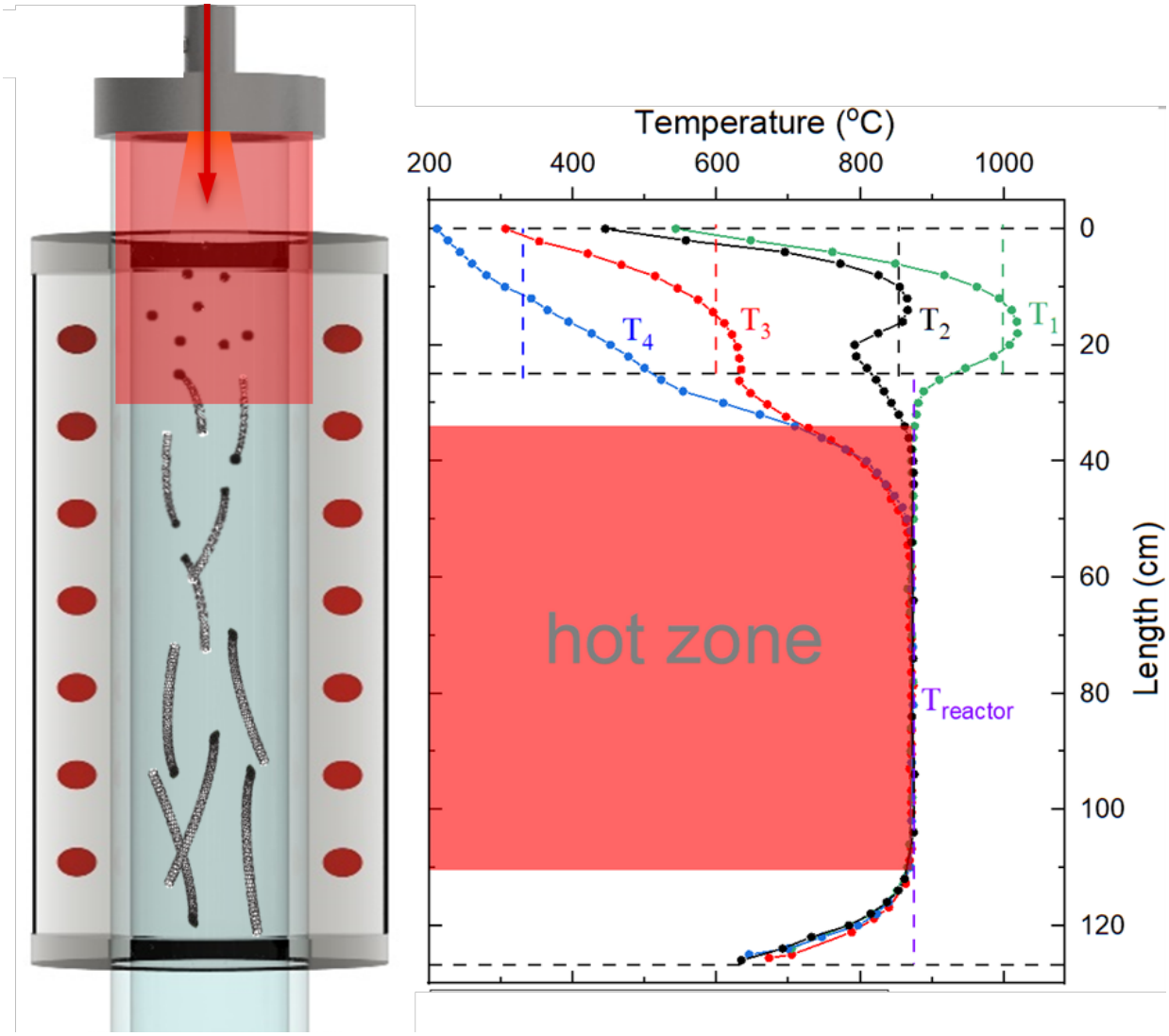


Рисунок 96. Схематичное изображение реактора роста углеродных нанотрубок, с профилем температур. Зона «активационного перегрева» показана слева красным прямоугольником.

Рисунок 97 иллюстрирует полученные результаты. Обнаружено, что при росте активационной температуры наблюдается существенное (до 8 раз) увеличение роста выхода. Более того, анализ снимков ПЭМ подтвердил практически полное отсутствие неактивированных наночастиц Fe, а наблюдаемый диаметр агломератов в 14 нм существенное превышает обсужденные ранее величины (до 7 нм; например, Рисунок 91). Данные наблюдения подтверждают представленную гипотезу о возможности совмещения высокой степени активации и низкой дезактивации катализатора синтеза ОУНТ. Важно

отметить, что, хотя предложенный подход и является оригинальным, он отчасти похож на достаточно популярный и распространённый в том числе и в среде синтеза нанотрубок метод промотированного плазмой CVD (PECVD)[246], где реагенты подвергаются плазменной активации до входа в горячую зону реактора. Однако, следует также упомянуть, что предложенная в данном случае стратегия несравненно легче, так как предлагает лишь создание многозонных печей с независимым управлением температурами, что не только является стандартным решением в промышленности, но и часто встречается в лабораторных и полупромышленных установках синтеза УНТ.

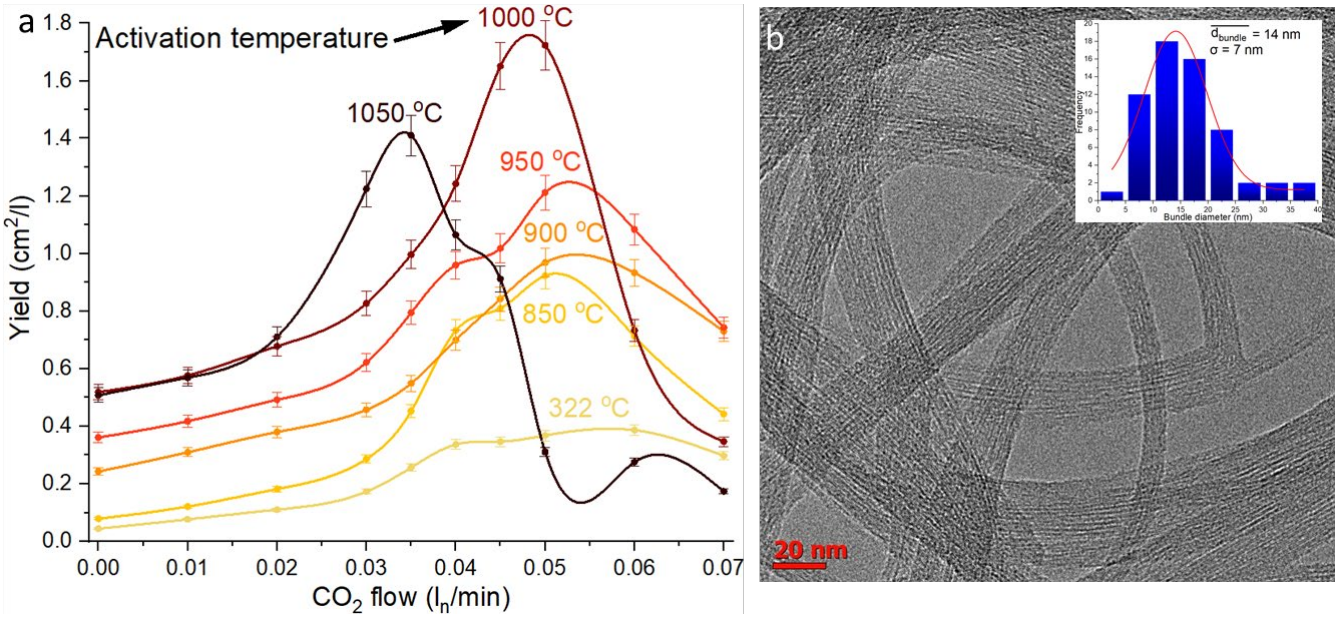


Рисунок 97. Зависимость выхода синтеза ОУНТ от CO_2 при разных температурах зоны перегрева. Наблюдается существенный рост (до 8 раз) выхода (a); (b) снимок ПЭМ ОУНТ, полученных при максимальном выходе (1000 °C), распределение диаметров агломератов ОУНТ представлено во врезке.

Таким образом, суммируя весь цикл работ по исследованию синтеза нанотрубок методом аэрозольного CVD с помощью реакции Будуара на Fe-содержащих катализаторах, можно прийти к следующему ретроспективному графику, который, наверное, наилучшим образом отображает эволюцию понимания процессов в этой безусловно сложной, запутанной, но крайне интересной системе (Рисунок 98).



Рисунок 98. Схематичная визуализация развития понимания процесса синтеза однослойных углеродных нанотрубок с помощью реакции Будуара в представленном цикле работ.

3.8 Использование этилена в качестве источника синтеза углеродных нанотрубок и роль водорода

Агломераты ОУНТ с длиной порядка 10–15 мкм довольно типичны для метода на основе реакции Будуара [41,59,211,215,224,247]. Значительно более длинные агломераты достигаются при использовании таких углеводородных источников, как этилен, этанол, толуол и другие [220,248–250]. Причина этого явления заключается в чрезвычайно высокой стабильности CO с энергией диссоциации более 11 эВ [251]. Это приводит как к сравнительно небольшой длине нанотрубок, так и к относительно низкой производительности процесса [252]. Однако высокая стабильность CO препятствует образованию избыточного углерода, тем самым минимизируя аморфный углерод (являющийся нежелательным побочным продуктом), а также дефекты в структуре ОУНТ. В частности, очень низкая дефектность (или высокое качество) ОУНТ, синтезированных из диспропорционирования CO, и наивысшая проводимость пленок ОУНТ достигаются для материала, полученного методом аэрозольного CVD с CO [210,217,218].

Тем не менее, основные достоинства CO – высокая стабильность молекулы и устойчивость к пиролизу, которые обеспечивают формирование эксклюзивно ОУНТ, приводят к ограниченной производительности. Действительно, для таких приложений нанотрубок как, например, защитные мембраны, механические и газовые сенсоры длина и чистота материала не являются первичными и определяющими критериями, поэтому для создания высокопроизводительных процессов были развиты подходы по использованию углеводородов в качестве источника углерода. Этилен является одним из наиболее широко известных субстратов для производства многослойных углеродных нанотрубок ввиду его оптимальной реакционной способности, низкой цены и возможности очистки от гомологов для проведения прецизионных экспериментов.

Сначала было произведено исследование влияния концентрации этилена на рост однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) при 1000 °C в отсутствие водорода в системе (Рисунок 99). Обнаружено, что выход увеличивается при более высоких концентрациях этилена (Рисунок 99a), что естественно объясняется увеличением «потока углеродных интермедиатов». Более того, Рисунок 99b демонстрирует колоколообразную

зависимость (с минимумом) эквивалентного поверхностного сопротивления: оно снижается при низких концентрациях этилена, а затем стабилизируется при более высоких значениях (0,18 – 0,24 об.%). Более того, мы наблюдаем, что наибольший выход (1,05 $см^2 \cdot л^{-1}$) был достигнут при концентрации C_2H_4 0,24 об.%, что соответствует наименьшему эквивалентному поверхностному сопротивлению в серии ($R_{90} \approx 5$ кОм/кв). Если мы примем, что выход в основном определяется длиной ОУНТ, а сама длина УНТ обратно пропорциональна эквивалентному поверхностному сопротивлению, то опираясь на экспериментальные данные, мы можем утверждать, что введение этилена увеличивает длину нанотрубок, в то время как умеренное увеличение эквивалентного поверхностного сопротивления может быть связано с более высоким поглощением пленок из-за некаталитического образования (пиролиз) полиароматических углеводородов как на поверхности ОУНТ [253], так и в объеме реакционной среды [254].

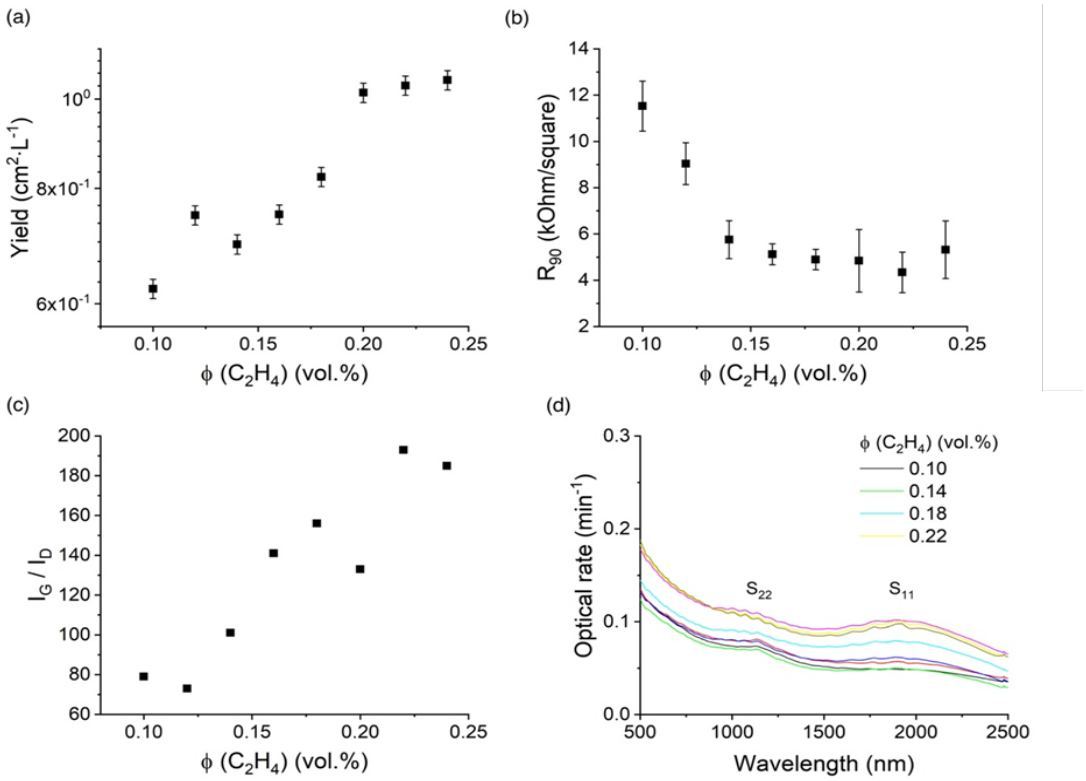


Рисунок 99. (a) выход, (b) эквивалентное поверхностное сопротивление и (c) отношение интенсивностей G и D мод I_G/I_D КР спектров в зависимости от концентрации источника углерода. (d) оптические спектры тонких пленок ОУНТ, синтезированных при разных концентрациях источника углерода без добавления водорода в систему (T = 1000 °C).

Как обсуждалось выше, R_{90} является функцией распределения по диаметру [255], дефектности [255], соотношению металлических/полупроводниковых нанотрубок [256] и размеру агломератов нанотрубок [257]. Рисунок 99c иллюстрирует, что увеличение концентрации C_2H_4 приводит к росту отношения I_G/I_D, что указывает на рост «качества» УНТ, что может быть одной из причин более низких значений R_{90}. В то же время, средний диаметр ОУНТ, оцененный по данным диаграммы Катауры [258] (Рисунок 99d), не зависит от концентрации источника углерода, в отличие от методов аэрозольного CVD, основанных на гибридных источниках этилен/толуол [259,260]. Стоит отметить, что наличие переходов между сингулярностями ван Хова, радиальных дыхательных мод в спектрах комбинационного рассеяния (Рисунок 100) и изображений ПЭМ (Рисунок 101a, b) подтверждают образование ОУНТ, в то время как полученные пленки демонстрируют случайную ориентацию (Рисунок 101c) отдельных агломератов (Рисунок 101d).

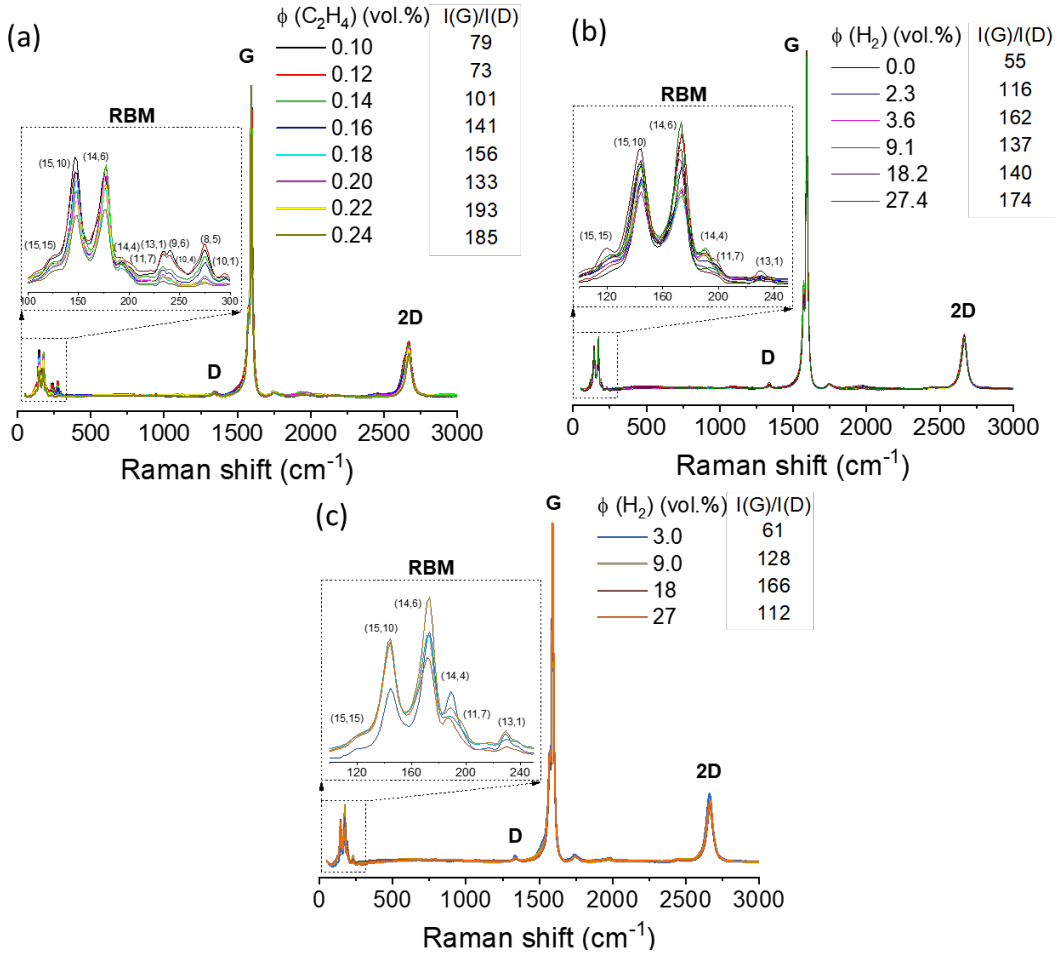


Рисунок 100. Спектры комбинационного рассеяния света для пленок ОУНТ, полученных при различных концентрациях (а) C_2H_4 (T = 1000°C), (б) H_2 (T = 900 °C), (в) H_2 (T = 1000°C).

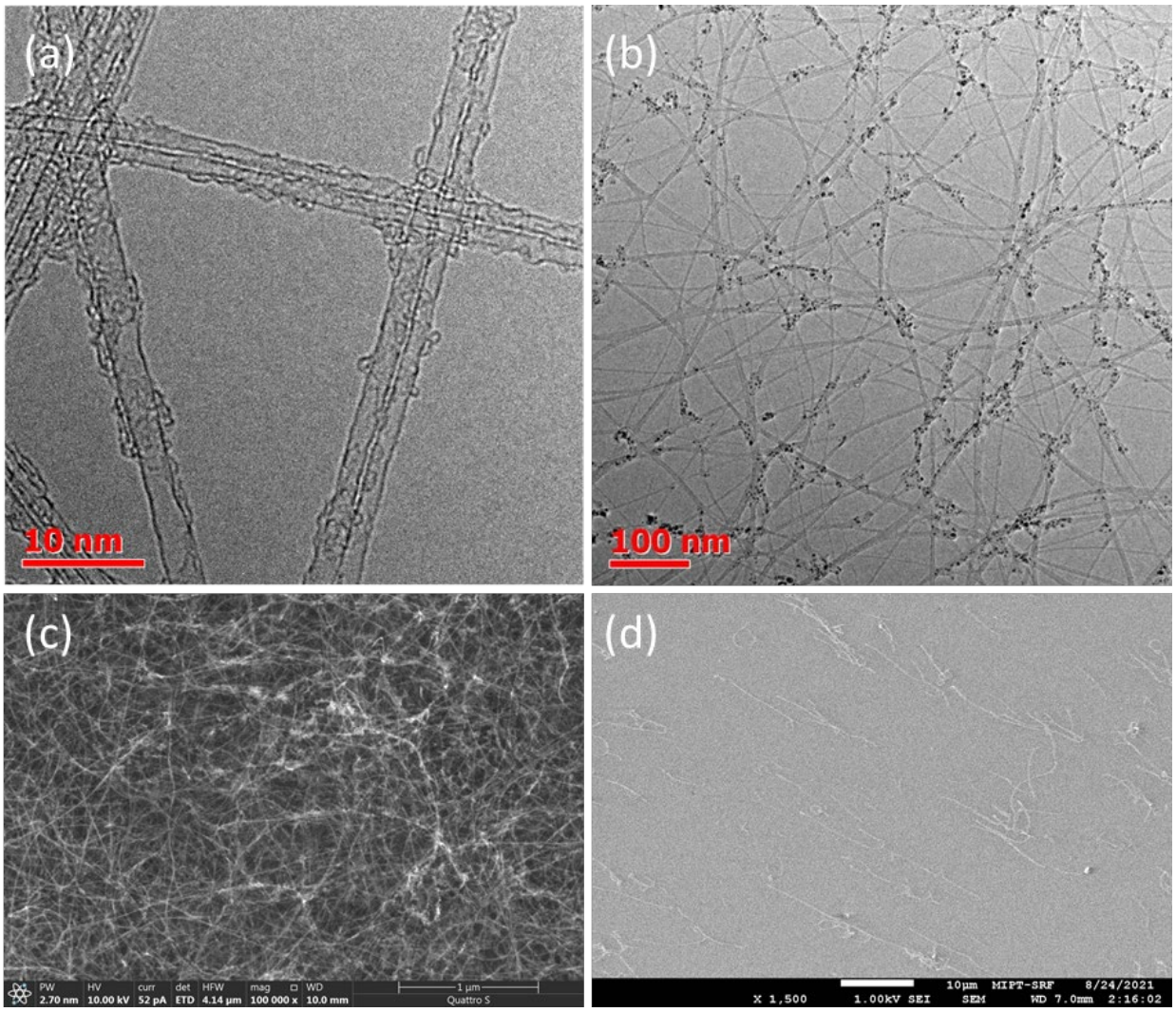


Рисунок 101. Типичные снимки ПЭМ углеродных нанотрубок, синтезированных с этиленом (a, b); (c) – типичное изображение СЭМ тонкой пленки ОУНТ; (d) – типичное изображение СЭМ отдельных углеродных нанотрубок, осажденных для оценки длины.

Следует отметить, что в отличие от некоторых предыдущих результатов для систем аэрозольного CVD, в данном случае не наблюдается какой-либо синергии между источником углерода и катализатором [261–263], так как количество добавляемого ферроцена лишь линейно увеличивает выход (Рисунок 102) без значительных изменений в распределении диаметров (Рисунок 103).

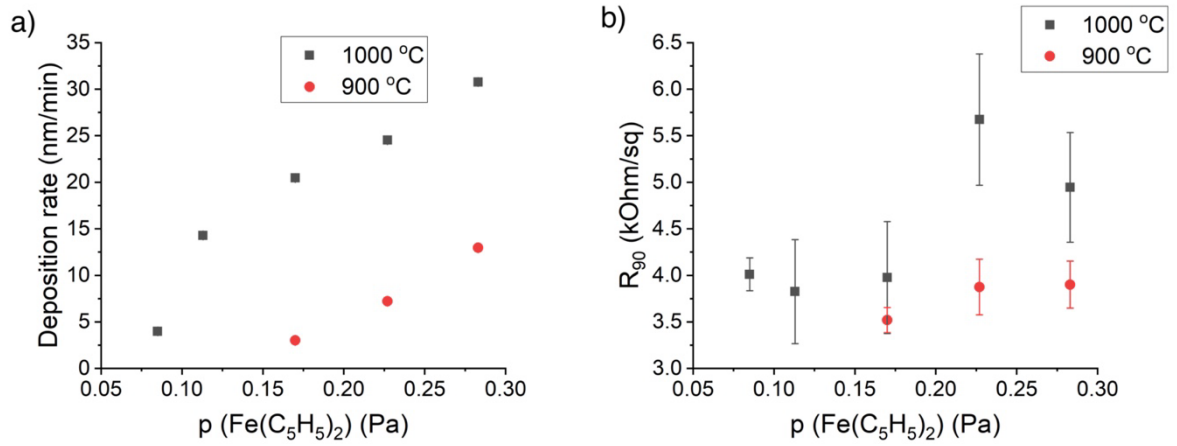


Рисунок 102. a) скорость осаждения и b) R_{90} в зависимости от концентрации ферроцена при 1000 °C (черные квадраты) и 900 °C (красные круги), общий поток 2,5 л/мин, C_2H_4 = 0,22 об. %.

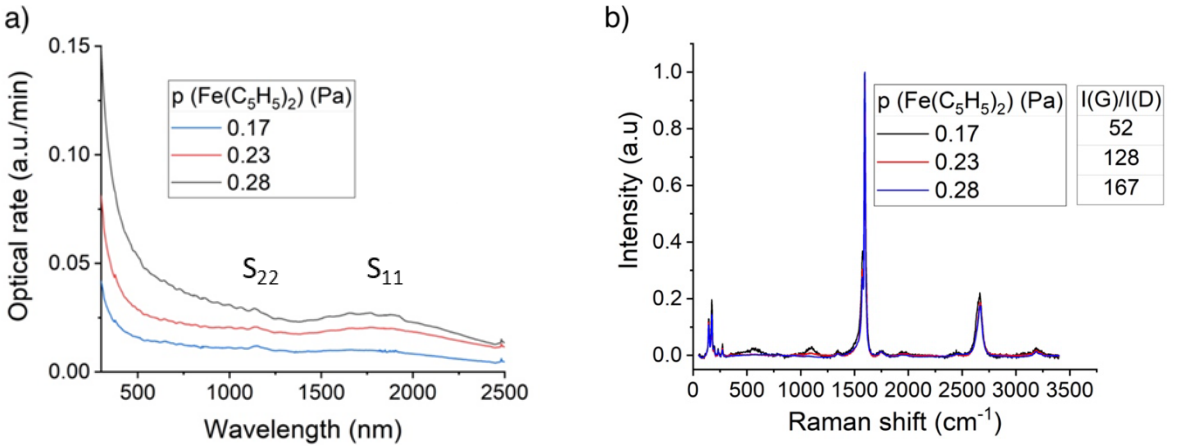


Рисунок 103. Оптические (a) и КР спектры (b) пленок ОУНТ, полученных при различных давлениях ферроцена.

Оптимальная концентрация этилена для роста ОУНТ составляет 0,24 об.% при 1000 °C; в этой точке выход достигает почти максимального значения, а сопротивление почти минимально (Рисунок 99). Однако дальнейшее увеличение концентрации этилена снижает качество пленок ОУНТ, вероятно, из-за образования пиролитического углерода, что делает невозможным сухой перенос пленок материала с фильтра. Стоит упомянуть, что только пленки, содержащие высококачественные и длинные ОУНТ, могут быть легко перенесены с фильтра на вторичную подложку [264]. При 900 °C эта граничная концентрация этилена выше, а именно 1,0 об.% (Рисунок 104a). Более того, при высоких концентрациях этилена спектры анализатора дифференциальной подвижности (Рисунок 104b) показывают избыточное образование аэрозольных частиц помимо УНТ. Основываясь на этих

результатах, мы можем считать, что причиной ограниченного роста нанотрубок является пиролиз (т.е. некаталитическое разложение) этилена.

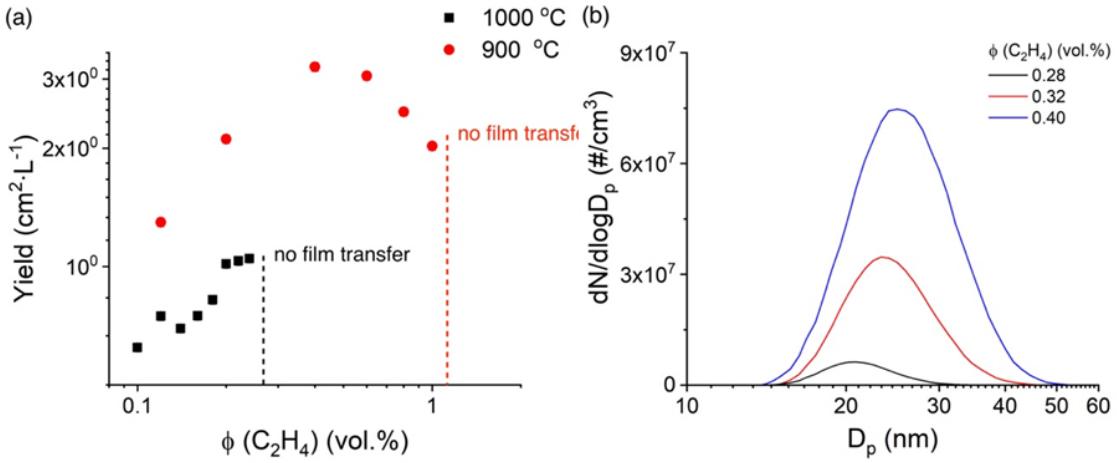


Рисунок 104. (a) выход в зависимости от концентрации этилена при разных температурах (давление ферроцена 0,18 Па). (b) распределение аэрозольных частиц, образующихся в реакторе в среде C_2H_4/N_2, по числу и размеру. T = 1000 °C.

Таким образом, варьируя концентрацию этилена, мы достигаем порога каталитического разложения этилена (0,40 об.%), выше которого наблюдается пиролиз. Для проверки этой гипотезы в синтез ОУНТ был добавлен водород, известный своей способностью препятствовать пиролизу [265,266]. Следует упомянуть, что более низкие температуры роста углеродных нанотрубок обычно приводят к большей дефектности [267] и резко снижают выход из-за кинетических ограничений реакции роста нанотрубок [20,268,269]. После добавления водорода с содержанием в 24 об. % в газовую смесь нам удалось синтезировать высококачественные ОУНТ даже при более высоких концентрациях этилена, достигающих 0.5 об. % C_2H_4 (Рисунок 105), что позволяет утверждать, что водород расширяет «окно роста» ОУНТ, подавляя пиролиз.

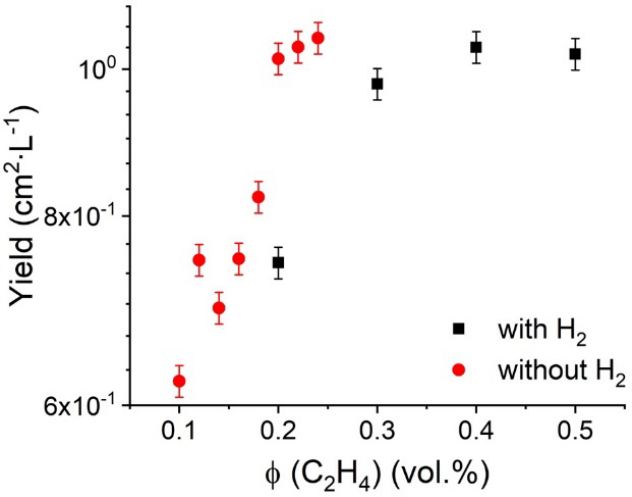


Рисунок 105. Выход в зависимости от концентрации C_2H_4 с 24 об. % и без H_2 при T = 1000 °C.

Для изучения этого эффекта концентрация водорода варьировалась в широком диапазоне (0-30 об%) при обеих температурах (900 и 1000 °C) и фиксированной концентрации этилена (0,4 об.%). Интересно, что наблюдаемые тенденции уникальны для каждой температуры, что свидетельствует о сложном влиянии водорода. Более того, не только тенденции, но и характерные концентрации H_2 также смещаются. При 900 °C увеличение количества водорода повышает выход, кристалличность и длину ОУНТ (Рисунок 106). Однако при более высоком содержании водорода мы наблюдаем обратную ситуацию (за исключением отношения мод G и D). Стоит отметить, что мы не наблюдали изменений диаметра ОУНТ во всем диапазоне концентраций водорода. Интересно, что R_{90} уменьшается с увеличением выхода и длины, доказывая, что значительных изменений в паттернах активации не наблюдалось [270]. Действительно, так как R_{90} определено через проводимость при определенной толщине пленки, то оно «нормированно» на количество ОУНТ. Хотя увеличение длины интуитивно должно снижать сопротивление пленки, увеличение степени активации неизбежно привело бы к чрезмерной агломерации агрегированию в аэрозольном состоянии, увеличивая тем самым толщину пленки без значительного вклада в поверхностное сопротивление. Поскольку R_{90} не зависит толщины, увеличение степени активации, скорее всего, повысило бы эквивалентное поверхностное сопротивление. Поскольку мы не наблюдаем такой ситуации здесь (Рисунок 105), и учитывая постоянное распределение по диаметру, мы можем заключить, что H_2 не влияет на паттерн активации.

При 1000 °C мы наблюдаем три режима: подавление выхода со снижением R_{90} и улучшением качества при низких концентрациях; рост выхода в сочетании с повышением качества и снижением R_{90}; увеличение поверхностного сопротивления и падение выхода при высоких концентрациях. Хотя второй и третий режимы весьма напоминают паттерны, наблюдаемые при 900 °C, при 1000 °C обнаруживается дополнительный режим. Снижение R_{90} в сочетании с подавлением выхода и увеличением отношения мод G к D подразумевает удаление избыточного углерода, не участвующего в проводимости. Ввиду хорошо известного ингибирующего действия водорода на пиролиз [265], скорее всего, можно говорить о подавлении пиролиза этилена [253].

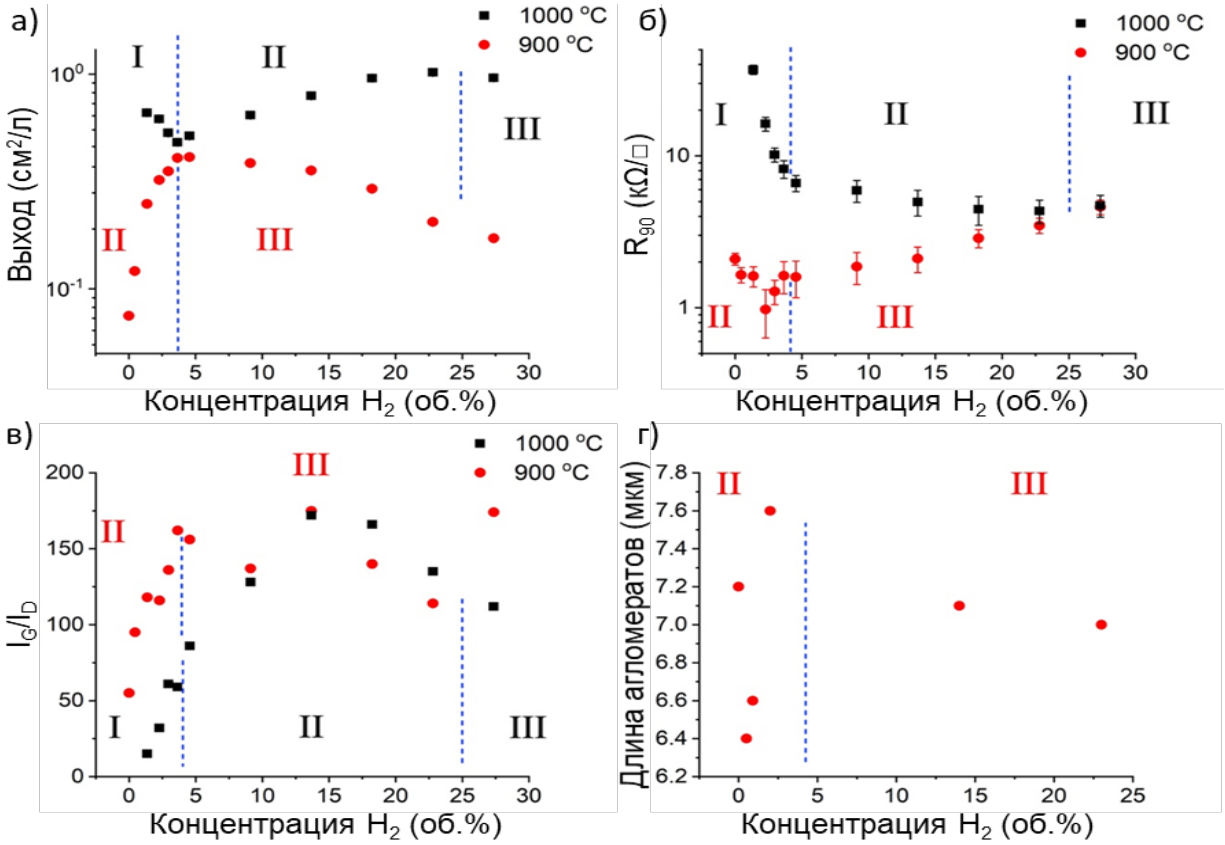


Рисунок 106. Влияние концентрации H_2 на синтез ОУНТ из C_2H_4 (0,4 об.%; красные круги – T синтеза в 900 °C, черные квадраты – 1000 °C): выход нанотрубок (а), эквивалентное поверхностное сопротивление (б), соотношение G и D мод (обратная «дефектность»); (в) и длина агломератов (г). Римские цифры – предложенные режимы влияния H_2.

Таким образом, на основании результатов (Рисунок 106), мы предлагаем следующие три режима влияния водорода при обеих температурах:

I. **Ингибирование пиролиза C_2H_4;** (наблюдается при C_{H2} <3,6 об.% при 1000 °C и не найдено при 900 °C) отличается снижением выхода (Рисунок 106а), дефектности (Рисунок 106в), R_{90} (Рисунок 106б) и повышенной длиной (Рисунок 106г).

II. **Очистка поверхности/активация;** является наиболее оптимальной зоной для синтеза ОУНТ (C_{H2}= 0,0-3,6 об.% при 900 °C и 4,6-23,0 об.% при 1000 °C). Предполагаемая очистка поверхности катализатора приводит к увеличению скорости роста ОУНТ (увеличение длины (Рисунок 106г), снижение (Рисунок 106в), рост выхода (Рисунок 106а) и снижение R_{90} (Рисунок 106б).

III. **Обратимое отравление поверхности катализатора/травление ОУНТ водородом;** (C_{H2}(900°C)>4,6 об.% и C_{H2}(100 °C)>27 об.%), проявляющееся в низком выходе (Рисунок 106а) и меньшей длине (Рисунок 106г), повышенной дефектности (Рисунок 106в) и высоком R_{90} (Рисунок 106в).

Таким образом, при изучении влияния водорода на аэрозольный CVD синтез ОУНТ с использованием этилена в качестве источника углерода наблюдается ингибирование пиролиза этилена, что расширяет зону роста ОУНТ при использовании этилена в качестве источника углерода. Более того, детальное исследование при разных температурах с комплексом методов позволяет предположить три различных режима влияния водорода. Ингибирование пиролиза этилена (режим I) позволяет удалять полиароматический углерод, улучшая характеристики ОУНТ даже при самых низких концентрациях водорода. Дальнейшее увеличение концентрации водорода предположительно позволяет очищать поверхность катализатора, повышая степень активации (режим II). Тем не менее, после определенного порога водород начинает подавлять рост ОУНТ (режим III) посредством предполагаемого травления нанотрубок / отравления поверхности, негативно влияя на процесс аэрозольного CVD.

3.9 Гибридный источник углерода в аэрозольном синтезе нанотрубок на основе углеводородов

Синтез нанотрубок представляет собой баланс между различными процессами, происходящими во время активации, стационарной работы (рост ОУНТ) и дезактивации катализатора. При этом в ходе активации необходим «высокий поток углеродных интермедиатов» в частицу катализатора для обеспечения эффективного зародышеобразования нанотрубок, в то время как в ходе роста нанотрубок подобный «поток» должен быть скомпенсирован диффузией интермедиатов к растущей нанотрубке, чтобы предотвратить отравление свободной поверхности углеродом (зауглероживание), что является, вообще говоря, редко реализующимся эффектом и приводит либо к низкому времени жизни катализатора («высокий поток») или низкой степени активации частиц («низкий поток»). С этой целью было предложено использование гибридного источника углерода, в котором высокоактивный этилен будет представлен наряду со стабильным толуолом.

Систематическое варьирование параметров синтеза и всестороннее исследование полученных образцов позволили выявить влияние параметров синтеза на характеристики производимых нанотрубок и их пленок. В частности, особое внимание уделено взаимному влиянию концентраций (скоростей подачи) катализатора и источников углерода, поскольку эти параметры в первую очередь управляют ростом нанотрубок от стадии зародышеобразования до завершения роста. Однако, поскольку полученный набор данных отражает влияние как минимум трех условно независимых параметров (скорости подачи ферроцена, концентраций этилена и толуола), сначала обсуждаются тенденции для каждого параметра, изменяемого отдельно (как срез в многомерном пространстве), чтобы задать основу для комплексного анализа.

3.9.1 Роль катализатора в синтезе с гибридным источником

Влияние скорости подачи ферроцена как предшественника катализатора [271], а также геометрии потока [272] и введения [154] наночастиц катализатора были уже тщательно изучены ранее для метода аэрозольного CVD. По сути, скорость подачи ферроцена регулирует кинетику образования Fe наночастиц, которая управляется сложным процессом коагуляции. Рисунок 107a иллюстрирует полученную интуитивную зависимость выхода ОУНТ, которая резко возрастает с увеличением количества катализатора с кажущимся порядком реакции по ферроцену равным 2,5 (т.е. выход~$(P_{ферроцен})^{2,5}$). Этот результат подчеркивает нелинейность процесса формирования катализатора и роста нанотрубок в целом. Это также может указывать и на обсуждавшееся выше промотирующее влияние углеводородных остатков ферроцена на процесс зародышеобразования и роста нанотрубок. Действительно, скорость подачи ферроцена определяет количество каталитических наночастиц для роста нанотрубок и, как следствие, производительность процесса. Однако следует отметить, что увеличение концентрации предшественника катализатора также должно и увеличить агломерацию нанотрубок, влияя на морфологию собираемого материала; экспериментально наблюдается (Рисунок 107c-e) увеличение количества неиспользованных каталитических наночастиц и явный рост диаметра агломератов с увеличением скорости подачи ферроцена. Агломерация нанотрубок считается неблагоприятным процессом для прозрачных проводящих пленок на основе нанотрубок, поскольку она значительно увеличивает поглощение материала без заметного выигрыша в электропроводности. Наблюдается отрицательное влияние скорости подачи ферроцена на качество получаемого материала и его проводящие характеристики (Рисунок 108). По этой причине в нашем исследовании в основном изучались характеристики прозрачных проводящих пленок на основе нанотрубок, полученных при относительно низких скоростях подачи ферроцена.

В то же время, процесс формирования катализатора и, как следствие, характер зародышеобразования также могут влиять на диаметр производимых ОУНТ. Восстанавливая распределение диаметров ОУНТ с помощью спектроскопии оптического поглощения (положение перехода S_{11}), мы наблюдали небольшое увеличение среднего

диаметра нанотрубок с ростом скорости подачи ферроцена (Рисунок 107b). Наблюдаемая тенденция связана с увеличенной скоростью роста каталитических частиц, предшествующей стадии зародышеобразования, которое происходит в условиях непрерывного процесса коагуляции наночастиц, при этом диаметр нанотрубок, как доказано, коррелирует с размером активной каталитической частицы [154] и, скорее всего, не изменяется в условиях стационарного роста [197]. Мы не наблюдали никаких изменений в ширине распределения диаметров при варьировании скорости подачи ферроцена, что косвенно подтверждает, что зародышеобразование ОУНТ скорее лимитируется агломерацией аэрозольных Fe наночастиц, чем разложением источника углерода [273,274].

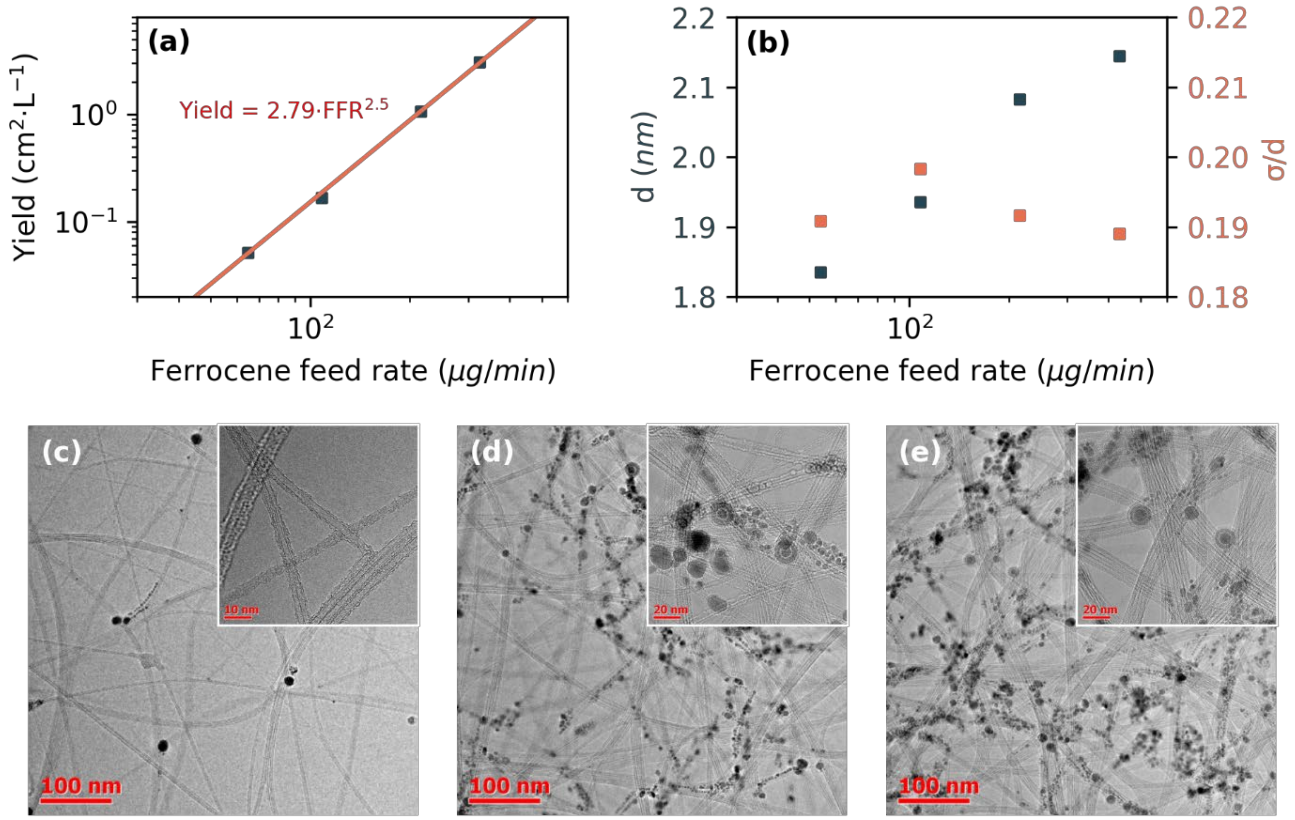


Рисунок 107. (a,b) – влияние скорости подачи ферроцена (FFR) на выход и зависимость диаметра нанотрубок; (c-e) – снимки ПЭМ ОУНТ, полученных при скоростях подачи ферроцена 108, 217 и 325 мкг/мин, концентрации этилена и толуола 0,4 и 0,15 об.% (d и σ соответствуют среднему значению и стандартному отклонению распределения диаметров ОУНТ).

Таким образом, мы наблюдаем, что концентрация ферроцена оказывает комплексное влияние на процесс роста. Хотя интуитивно прямая зависимость между количеством катализатора и выходом усиливается до кажущегося порядка реакции по ферроцену 2,5,

концентрация ферроцена проявляется через небольшое увеличение среднего диаметра ОУНТ и тенденции к снижению проводимости пленки и качества материала.

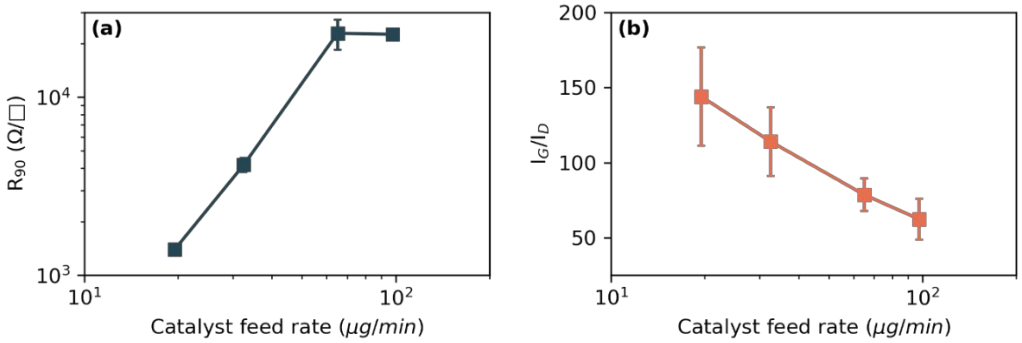


Рисунок 108. R_{90} и I_G/I_D пленок ОУНТ, полученных при различных скоростях подачи ферроцена.

3.9.2 Роль этилена в синтезе с гибридным источником

Этилен известен как один из наиболее широко используемых источников углерода для синтеза нанотрубок и углеродных наноматериалов в целом. Это обусловлено его относительно низкой стоимостью, низкой токсичностью (в отличие от монооксида углерода) и промотирующей ролью радикалов C_2H_x в разложении предшественника катализатора и нуклеации нанотрубок [275]. Ранее сообщалось об управлении распределением диаметра нанотрубок путем добавления этилена в гибридной системе толуол/этилен [276] Экспериментальные результаты (Рисунок 109a) подтверждают предыдущие выводы: средний диаметр является функцией концентрации этилена, регулируемой в диапазоне 1,3–2,2 нм (Рисунок 109b), согласно данным оптических спектров, а также отображаемыми радиально-дыхательными модами в КР спектрах (Рисунок 110). Более того, обнаружено уширение распределений диаметра нанотрубок (Рисунок 109b) с увеличением концентрации этилена. Таким образом, добавление этилена приводит не только к промотированию процесса зародышеобразования (поскольку считается, что этилен разлагается быстрее, чем толуол [275]), но и к благоприятному влиянию на степень активации катализатора (обсуждается ниже), поскольку активируется более широкий диапазон каталитических наночастиц. Напротив, при увеличении концентрации толуола такого эффекта не наблюдалось (Рисунок 111), что подчеркивает ключевую роль этилена в нуклеации и хорошо согласуется с зависимостью этого процесса от сырья.

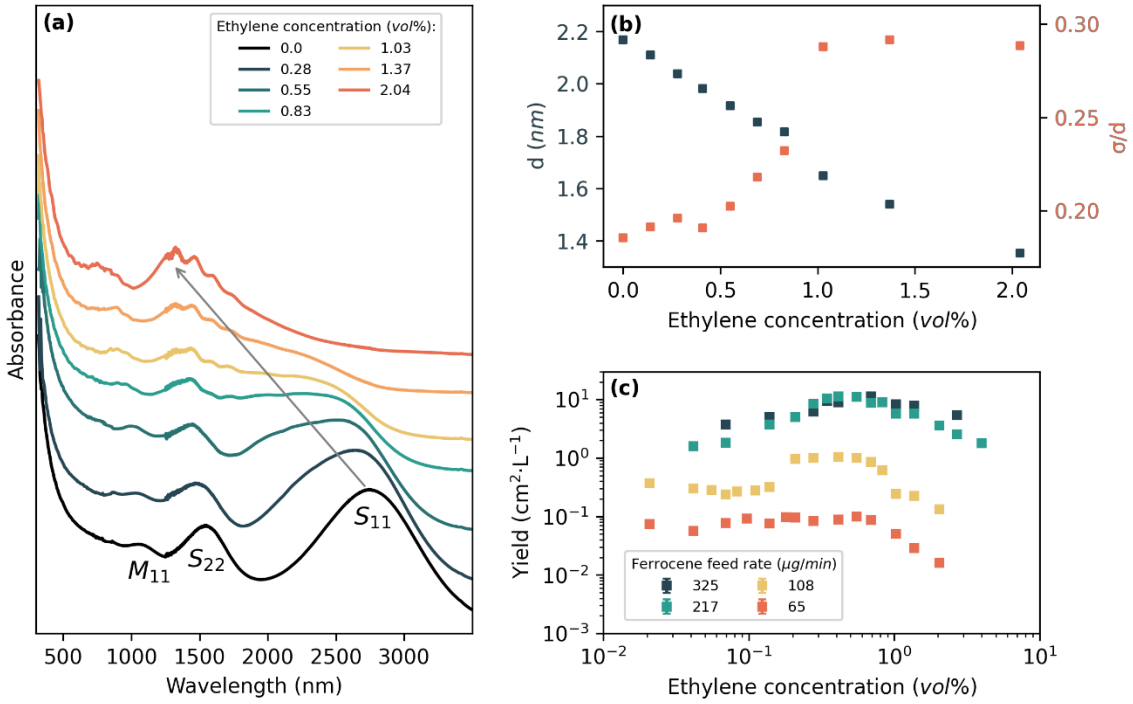


Рисунок 109. (a,b) – эволюция спектров оптического поглощения и распределения диаметров нанотрубок в зависимости от концентрации этилена при фиксированной концентрации толуола 0,15 об.% и скорости подачи ферроцена 65 мкг/мин (d и σ соответствуют среднему значению и стандартному отклонению распределения диаметров). (c) – зависимость производительности синтеза (выхода) от концентрации этилена при фиксированной концентрации толуола 0,15 об.%.

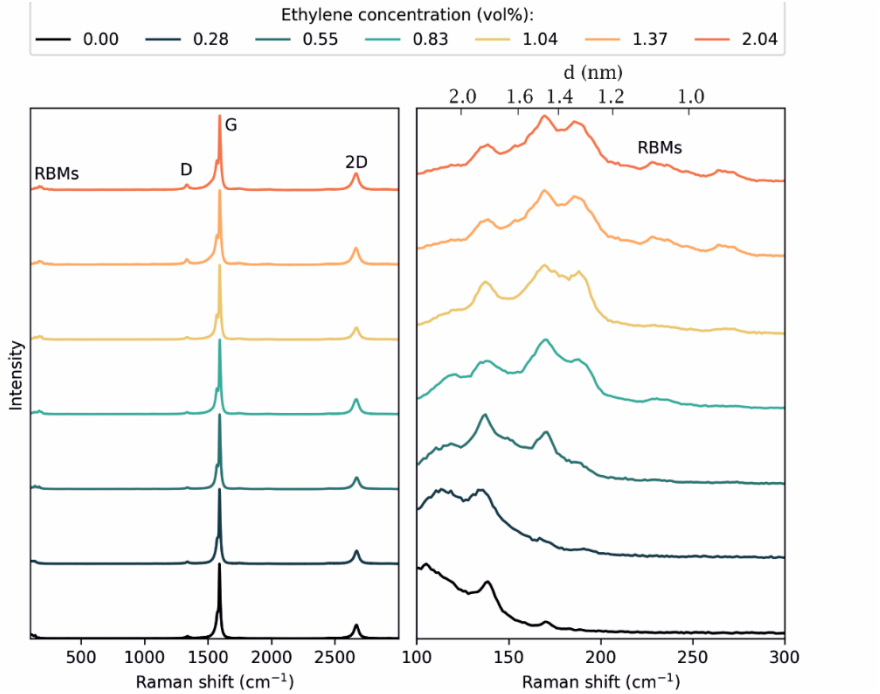


Рисунок 110. КР спектры пленок ОУНТ, полученных при скорости подачи ферроцена 217 мкг/мин и концентрации толуола 0,15 об.% при различной концентрации этилена.

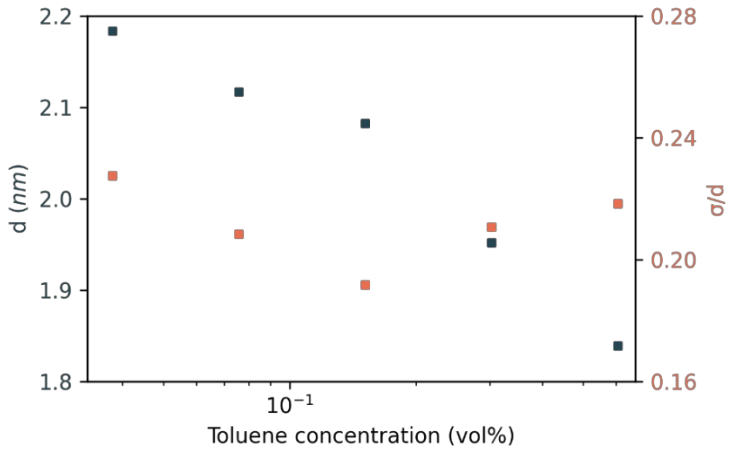


Рисунок 111. Среднее значение (d) и относительное стандартное отклонение (σ/d) диаметра ОУНТ в зависимости от концентрации толуола.

Кроме того, обнаружено, что концентрация этилена влияет на производительность процесса синтеза во всем исследованном диапазоне скоростей подачи ферроцена (Рисунок 109c). Наблюдалась вулканообразная зависимость выхода от концентрации этилена с начальным ростом, пиком при ~0,4 об.% и последующим устойчивым снижением. Интересно, что не обнаружено значительного увеличения выхода при оптимальной концентрации этилена при увеличении скорости подачи ферроцена. Как правило, более высокий выход может быть обусловлен либо увеличением скорости роста нанотрубок и/или ростом степени активации катализатора и/или образованием пиролитического углерода (что приводит к снижению качества материала [277]). Оценка массовых долей катализатора и аморфного углерода (оказавшегося незначительным) может дать представление о степени активации катализатора и производительности, а также полнее раскрыть роль этилена. Для этого сопоставлены результаты физико-химических методов исследования пленок (оптического поглощения, КР спектроскопия и измерений сопротивления) с морфологией нанотрубок, изученной с помощью РЭМ и ПЭМ.

Рисунок 112 отображает комплексное влияние этилена на свойства пленок ОУНТ. Во-первых, этилен не только влияет на выход синтеза (Рисунок 112a), но и управляет качеством нанотрубок (Рисунок 112b) и проводимостью пленки (Рисунок 112c). Более того, обнаружена корреляция между зависимостями I_G/I_D и выхода от концентрации этилена: значение I_G/I_D возрастало с 40 до более, чем 200 при концентрации этилена 0,3-0,4 об.% и впоследствии снижалось при более высоких концентрациях. В то же время,

зависимость R_{90} от концентрации этилена не показывает явной корреляции с выходом, устойчиво снижаясь при концентрациях этилена ниже 0,15 об.% и достигая минимума ~300 Ом/□ с последующим резким ростом при более высоких концентрациях. Отсутствие корреляции R_{90}-выход может быть связано со сложностью параметра R_{90}, который является функцией качества/чистоты материала [160], степени агломерации [278], длины нанотрубок [159], и т.д. В целом, этилен снижает R_{90} на два порядка и влияет на качество УНТ и на производительность процесса, доказывая, таким образом, свою ключевую роль.

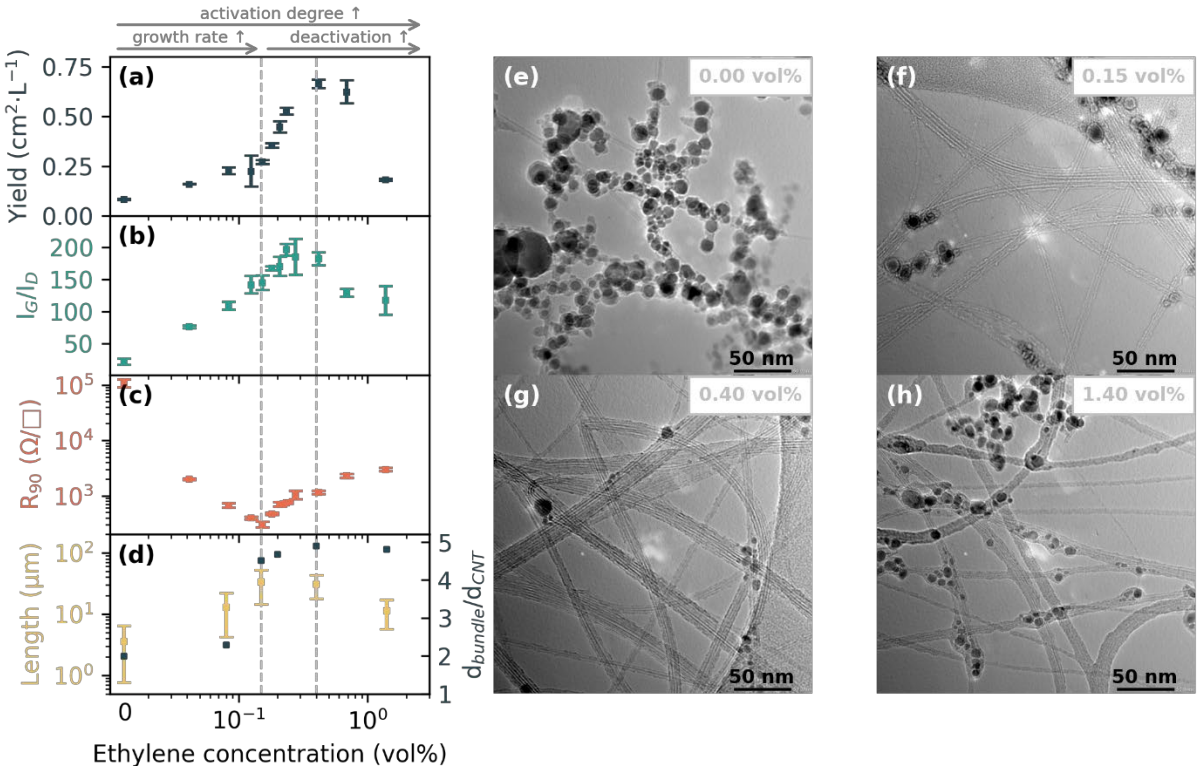


Рисунок 112. Сравнение зависимостей выхода (a), I_G/I_D (b), R_{90} (c), длины и диаметра агломератов ОУНТ (d) от концентрации этилена (при скорости подачи ферроцена 43 мкг/мин и скорости подачи толуола 5,0 мкл/мин и температуре синтеза 1050°C); (e-k) –снимки ПЭМ образцов, собранных при концентрациях этилена 0, 0,08, 0,15, 0,20, 0,40 и 1,40 об.% соответственно. Соотношение диаметров агломератов и ОУНТ представлено на (d).

Результаты ПЭМ (Рисунок 112) обнаруживают следующее влияние этилена на морфологию продукта: введение этилена значительно снижает долю неактивированных железных частиц и увеличивает диаметр агломератов, что согласуется с его промотирующим эффектом во время зародышеобразования нанотрубок. Используя

отношение среднего диаметра агломерата к среднему диаметру ОУНТ (Рисунок 112d) как характеристическую величину для степени активации катализатора, обнаружен рост параметра от 2 (без этилена) до 5 (при 0,4 об.% этилена) и отсутствие изменений при более высоких концентрациях, что может быть связано с увеличенной степенью активированного катализатора.

Также обнаружено значительное влияние концентрации этилена на среднюю длину агломерата нанотрубок, которая достигает максимума в 33 мкм при 0,15 об.% C_2H_4. Совпадение увеличения длины со снижением R_{90} подтверждает фундаментальную роль длины нанотрубок в прозрачных и проводящих свойствах пленки [279]. Кроме того, наблюдаются (Рисунок 112) схожие тенденции для средней длины и I_G/I_D от концентрации этилена, что совпадает с предположением преимущественной локализации дефектов на концах нанотрубок [280], поскольку бОльшая длина нанотрубок соответствует меньшей концентрации дефектов. Резкое увеличение R_{90} (Рисунок 112) при концентрациях этилена выше 0,15 об.% (несмотря на высокую среднюю длину пучка) может быть связано с агломерацией нанотрубок (индуцированной повышенной степенью активации катализатора), за которой следует уменьшение длины, что выявляет ингибирующую роль этилена при более высоких концентрациях. Последний эффект может быть вызван отравлением катализатора углеродом – одной из причин деактивации катализатора во время аэрозольного CVD синтеза. Подводя итог, продемонстрировано, что C_2H_4 влияет и на активацию катализатора, и на скорость роста ОУНТ, подчеркивая свою роль в процессе:

- усиливает зародышеобразование ОУНТ за счет меньшего критического радиуса зародыша (меньший диаметр нанотрубок) и уширения распределения диаметров.
- повышает степень активации катализатора (увеличение $d_{агломерат}/d_{ОУНТ}$; меньшее количество неактивных частиц на ПЭМ; косвенное увеличение выхода).
- увеличивает скорость роста при концентрациях <0,15 об.% (увеличение длины ОУНТ; косвенное увеличение выхода и качества нанотрубок (I_G/I_D); косвенное снижение R_{90}).
- ингибирует рост (ранняя деактивация) при >0,15 об.% (уменьшение длины ОУНТ; косвенное снижение выхода и качества нанотрубок (I_G/I_D); косвенное увеличение R_{90}).

3.9.3 Роль толуола в синтезе с гибридным источником

В отличие от фундаментальной роли C_2H_4, обсуждавшейся ранее, в литературе толуол рассматривался как основной источник углерода [276,281] для гибридной системы, что позволяет синтезировать ОУНТ большого диаметра (>2,2 нм) с высокой скоростью роста. Конструкция реактора предоставляет возможность исключить влияние C_2H_4и напрямую исследовать эффективность толуола в качестве единственного источника углерода. Рисунок 113 раскрывает влияние скорости подачи толуола на основные выходные характеристики производимых пленок ОУНТ при разных скоростях подачи ферроцена. Оценивая толуол как самостоятельный (без добавления C_2H_4) источник С, обнаружено, что

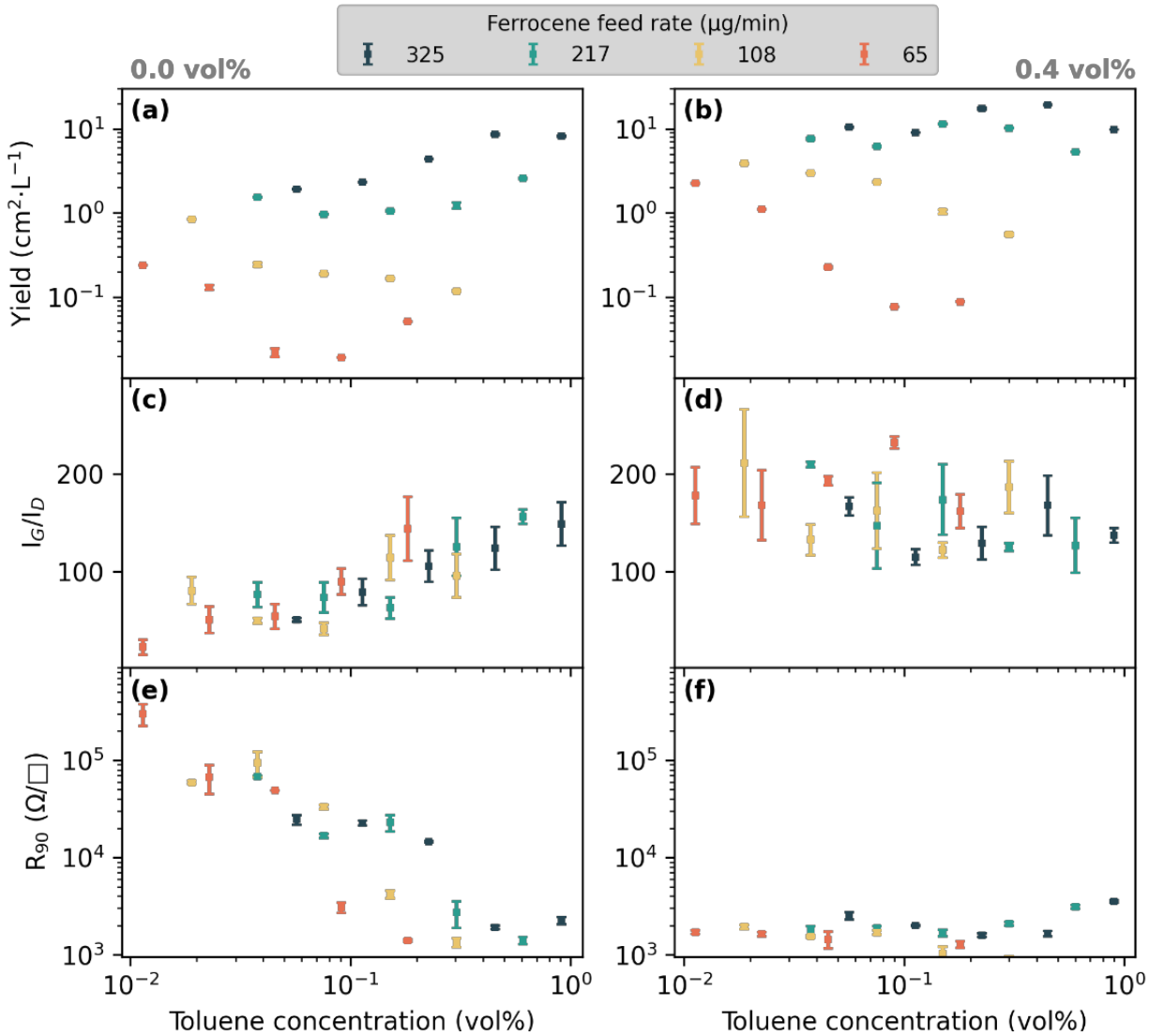


Рисунок 113. Влияние скорости подачи толуола на характеристики пленок нанотрубок при концентрациях этилена 0,0 (a,c,e) и 0,4 об.% (b,d,f).

увеличение его концентрации повышает как качество получаемых пленок (Рисунок 113c), так и их оптоэлектронные характеристики (Рисунок 113e). Наблюдается трехкратное увеличение I_G/I_D (с 50 до 150) и улучшение R_{90} на два порядка, что сопоставимо с результатами настройки C_2H_4. Одновременное улучшение I_G/I_D и R_{90} может быть связано с увеличением длины нанотрубок и указывает на роль толуола в увеличении скорости роста.

Напротив, добавление этилена приводит к менее выраженному влиянию толуола как на дефектность нанотрубок, так и на проводимость материала (Рисунок 113d, f), что подтверждает либо роль этилена как основного источника углерода для ОУНТ, либо роль толуола как ингибитора активации катализатора. Действительно, наблюдается неоднозначное влияние толуола на выход (Рисунок 113a, b), не зависящее от концентрации этилена. При высокой скорости подачи ферроцена (325 мкг/мин) обнаружен рост выхода с увеличением концентрации толуола. При уменьшении скорости подачи ферроцена сначала наблюдается менее заметное увеличение выхода (при 217 мкг/мин), которое в конечном итоге сменилось нисходящей тенденцией при более низких скоростях подачи ферроцена (65 и 108 мкг/мин). Учитывая отсутствие каких-либо изменений R_{90} при добавлении толуола при любой концентрации катализатора, логично ожидать, что выход в данном случае определяется не скоростью роста, а степенью активации катализатора [277].

Полученные результаты указывают на то, что оптимальная концентрация толуола сильно зависит от количества вводимого катализатора (или даже лабильных углеводородных остатков ферроцена [272]), а избыток толуола может ингибировать рост. Действительно, по аналогии с результатами, полученными ранее для системы ацетилен/орто-ксилол [282], избыток побочных продуктов толуола на поверхности катализатора может оказывать ингибирующее рост действие. В частности, мы считаем, что присутствие относительно стабильных продуктов разложения толуола на поверхности катализатора снижает активность катализатора на ранних стадиях роста. В результате толуол ограничивает скорость подачи углерода к катализатору, ухудшая его степень активации.

3.9.4 Взаимосвязь параметров в синтезе с гибридным источником

Эффекты, связанные со скоростью подачи толуола, также могут наблюдаются и при совместной его подаче с этиленом. Рисунок 114 демонстрирует совместное влияние этилена и толуола на свойства ОУНТ, полученных при одинаковой скорости подачи ферроцена. Удивительно, но мы обнаружили, что выход (Рисунок 114 a) значительно увеличивается при низких концентрациях толуола по сравнению с более высокими, независимо от концентрации этилена. Этот эффект также сопровождается более ярко выраженной зависимостью выхода от концентрации этилена при низких концентрациях толуола, варьируясь от 0,12 до 2,78 $см^2 \cdot л^{-1}$ при 0,01 об.% толуола, поскольку в этих условиях этилен видимо является основным источником углерода.

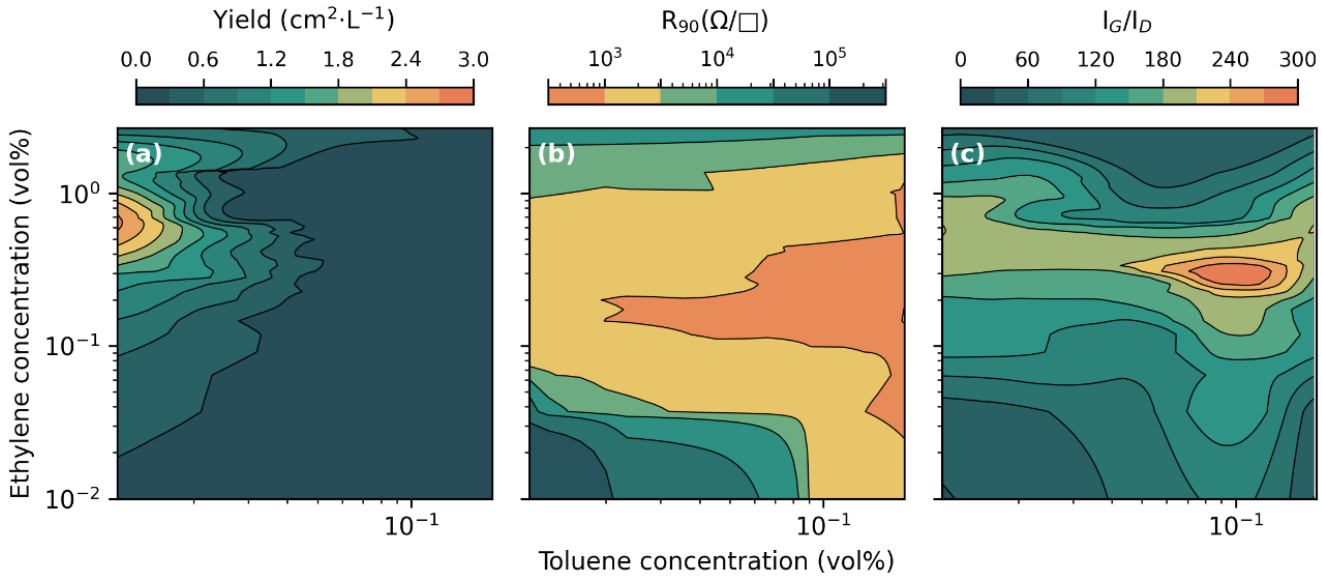


Рисунок 114. Контурные карты влияния толуола и этилена на выход (a), R_{90} (b) и I_G/I_D (c). Скорость подачи ферроцена была зафиксирована на уровне 65 мкг/мин.

Аналогична и картина для R_{90} и I_G/I_D (Рисунок 114b, c) с ключевой ролью этилена при низких концентрациях толуола (изменение R_{90} на 3 порядка при 0,01 об.% толуола) и сглаживанием соответствующих зависимостей при высоких концентрациях. С другой стороны, при низких концентрациях этилена толуол является основным источником углерода, приводя к снижению R_{90} на два порядка и росту I_G/I_D с 20 до 180. Действительно, при высоких (>0,1 об.%) концентрациях толуола высокая степень «идеальности» ОУНТ (I_G/I_D) и их проводящие свойства (R_{90}) наблюдаются даже при низких концентрациях

этилена, что подчеркивает взаимозаменяемый эффект толуола и этилена как источников углерода. Эта гипотеза также согласуется с небольшим снижением оптимальной концентрации этилена с увеличением концентрации толуола, особенно заметным на контурной карте для I_G/I_D (Рисунок 114c). Стоит отметить, что выявлено положительное влияние толуола на I_G/I_D даже при оптимальных концентрациях этилена, поскольку наблюдается увеличение I_G/I_D, достигающее максимума при концентрации толуола 0,1 об.%. Таким образом, высокая стабильность толуола также может приводить к меньшей дефектности УНТ по сравнению с этиленом, что ведет к меньшему сопротивлению пленок.

Вместе с тем, негативное влияние толуола на производительность синтеза косвенно подтверждает предыдущую гипотезу, связанную с частичной пассивацией поверхности катализатора. Это также может объяснять менее ярко выраженное влияние этилена при высоких концентрациях толуола, поскольку пассивация поверхности катализатора препятствует адсорбции этилена. Тем не менее, несмотря на негативное влияние толуола на синтез, регулировка концентрации толуола также повышает оптоэлектронные характеристики материала, и приводит к более высокой «кристалличности» нанотрубок. Возможно, влияние толуола на выход нанотрубок может усилиться при более высоких температурах роста (>1100°C, Рисунок 115); однако высокотемпературный процесс синтеза технологически более сложен с точки зрения конструкции реактора и энергоэффективности. Таким образом, несмотря на свою ингибирующую роль в совместном синтезе C_2H_4/C_7H_8, толуол вносит вклад как промотор качества ОУНТ, повышая их применимость в роли прозрачных электродов и определяя оптимальные условия синтеза в «зоне» гибридного источника углерода.

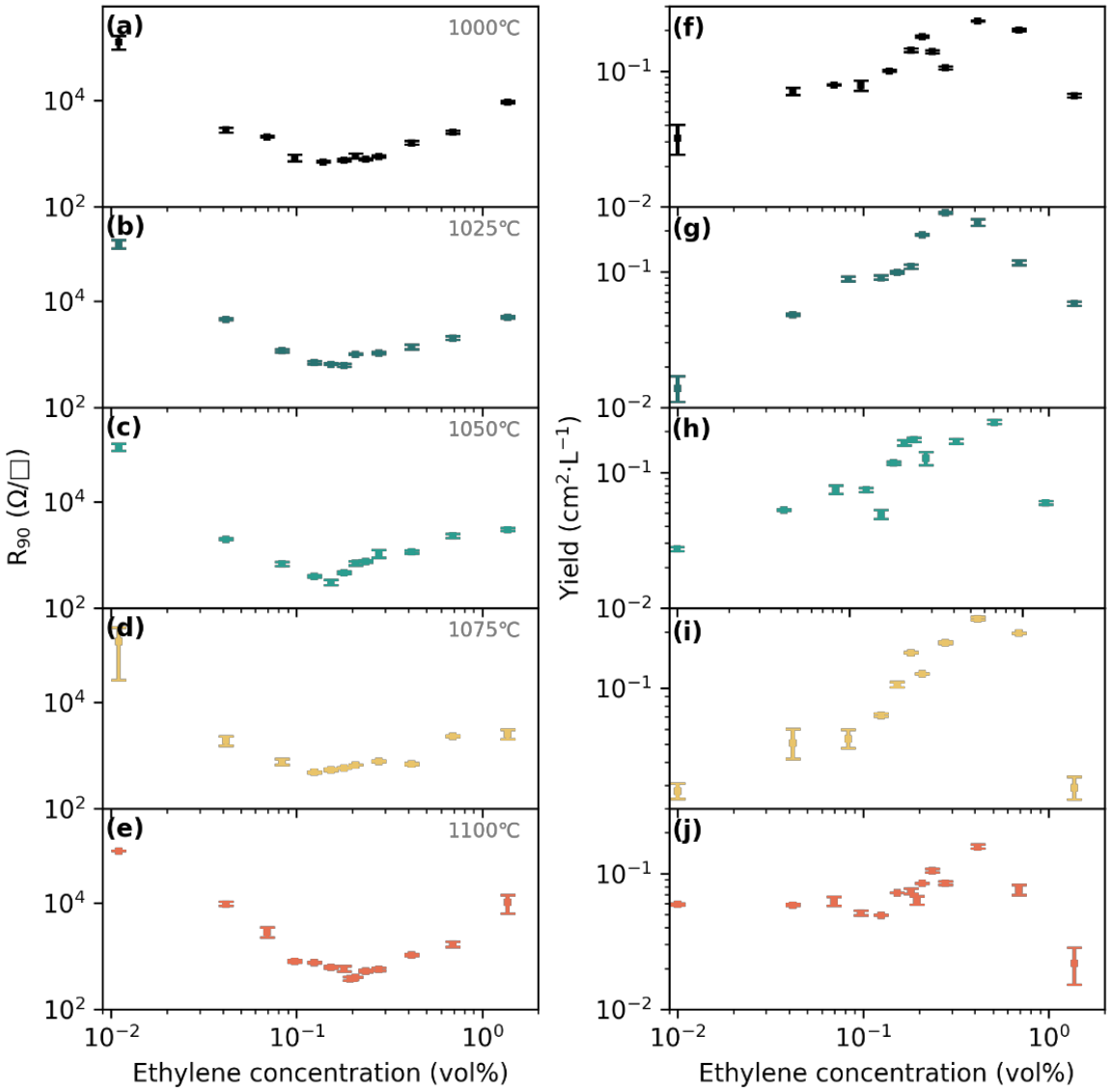


Рисунок 115. Зависимости выхода и R_{90} от концентрации этилена при T синтеза в диапазоне 1000-1100℃ (скорость подачи ферроцена 43 мкг/мин; толуол 0,015 об.%).

Основываясь на результатах систематического исследования, были получены пленки нанотрубок с достаточно низким R_{90} (до 300 Ом/□) и относительно высоким выходом даже при использовании низкой скорости подачи (5 мкл/мин, концентрация этилена 0,15-0,20 об.%) 1 мас.% раствора катализатора. Тем не менее, характеристики исходных прозрачных проводников на основе ОУНТ могут быть улучшены. Для этого обычно применяют процедуру легирования, поскольку она значительно снижает R_{90}, уменьшая вклад барьеров Шоттки между металлическими и полупроводниковыми ОУНТ в проводимость. Применив одну из наиболее эффективных методик легирования на основе $HAuCl_4$ [283], был

произведен сравнительный анализ с ранее опубликованными данными для прозрачных проводящих пленок на основе ОУНТ, полученных с использованием метода аэрозольного CVD в координатах «выход-R_{90}» (Рисунок 116).

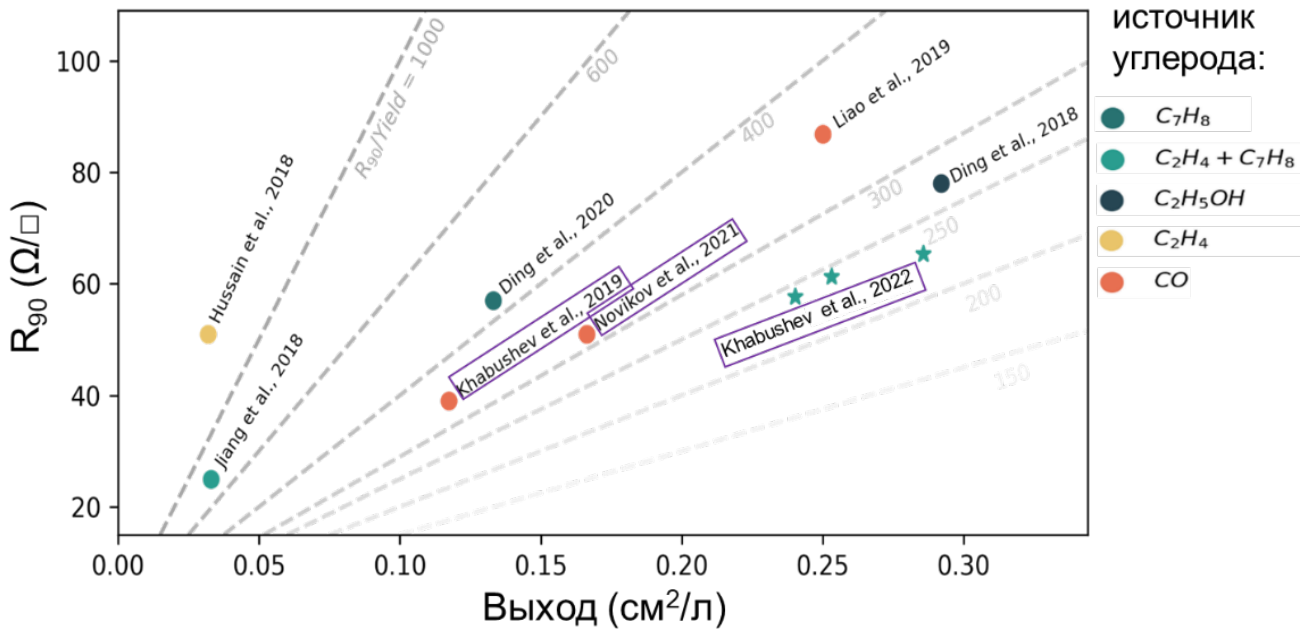


Рисунок 116. Сравнительный анализ результатов синтеза тонких пленок ОУНТ для их использования в области прозрачных электродов с точки зрения соотношения R_{90} и выхода [156,158,284–288]. Цвета – разные источники углерода; результаты, полученные в текущей главе, обозначены звездочками, а в рамках текущей диссертации – фиолетовыми прямоугольниками.

В целом, собранные данные подтверждают феноменологическое наблюдение о необходимости компромисса между выходом и R_{90}. Наблюдаемая тенденция предположительно связана с фундаментальным ограничением аэрозольного CVD, обусловленным агломерацией аэрозоля нанотрубок при высоких концентрациях нанотрубок (высокий выход), что повышает R_{90}. Стоит отметить, что также наблюдалась кластеризация результатов, полученных с разными источниками углерода (например, CO; Рисунок 116). Этот факт может быть связан с фундаментальным влиянием источника углерода на скорость роста и, как следствие, на длину производимых нанотрубок, что оказывает влияние как на R_{90}, так и на выход. Кроме того, согласно проведенному сравнению, можно заключить, что использование нескольких углеродных сырьевых материалов выгодно с точки зрения компромисса R_{90} и выхода. Таким образом, результаты,

достигнутые при комбинировании толуола и этилена в качестве сырья, демонстрируют значительное улучшение выхода по сравнению с результатами, достигнутыми с C_2H_4 (в 14 раз) и C_7H_8 (в 2 раза) по отдельности для пленок со сравнимыми значениями R_{90} (51-57 Ом/□). Однако, с другой стороны, углеводородные системы, особенно с гибридными источниками, отличаются повышенной сложностью и нелинейностью химического пространства, изучение которого представляется крайне трудоемкой задачей, а полное осознание многопараметрической системы осложнено в условиях применения классических методов.

4. Использование методов машинного обучения в аэрозольном синтезе ОУНТ

4.1 Принципиальная возможность использования методов машинного обучения

Множественность «входных» (температурный профиль, парциальные давления источника углерода, промоторов и предшественника катализатора в реакционной смеси, общее давление в системе, время контакта, распределение потоков, природа и состав катализатора, и т.п.) и «выходных» (распределение по диаметру, распределение по длине, дефектность, сопротивление, размер агломератов, выход и пр.) параметров синтеза ОУНТ приводит к образованию многомерного «химического пространства» параметров, навигация по которому является сложной, но необходимой задачей в свете общей цели по получению нанотрубок с заданным набором свойств. Более того, отсутствие общей кинетической модели ввиду сложности механизма роста нанотрубок, а также невозможность аккуратного исследования кинетической кривой катализатора синтеза ОУНТ в методе аэрозольного синтеза, связанная с неосуществимостью «фиксации» и изучения аэрозольной частицы нанометровых размеров на основе железа, движущейся в неизотермическом поле, существенным образом ограничивают «классический» подход по оптимизации процесса, основанный на поэтапном изучении технологии начиная с атомарного уровня и вплоть до уровня всей установки. Методология искусственных нейронных сетей (ИНС) успешно зарекомендовала себя при решении сложных многопараметрических задач [289,290], для обработки экспериментальных данных с целью усиления контроля над условиями синтеза однослойных углеродных нанотрубок и прогнозирования экспериментальных результатов. В связи с этим была изучена возможность интеграции методов машинного обучения, проявивших себя в последнюю декаду для решения многопараметрических задач, в синтез ОУНТ (Рисунок 117). Для этого использовался метод аэрозольного CVD синтеза ОУНТ на основе реакции Будуара, выбранный ввиду возможности минимизировать количество входных параметров, избегая влияния носителя, некаталитического разложения и разнообразия возможных химических реакций во время синтеза. Выделялось пять ключевых входных параметров, а именно парциальные давления CO, CO_2 и ферроцена, время контакта и температура для

всестороннего описания процесса в рамках используемой архитектуры. Эти параметры не являются единственными характеристиками, влияющими на рост ОУНТ, однако остальные переменные поддерживаются постоянными (например, состав катализатора, способ получения катализатора, тип реактора и т.п.).

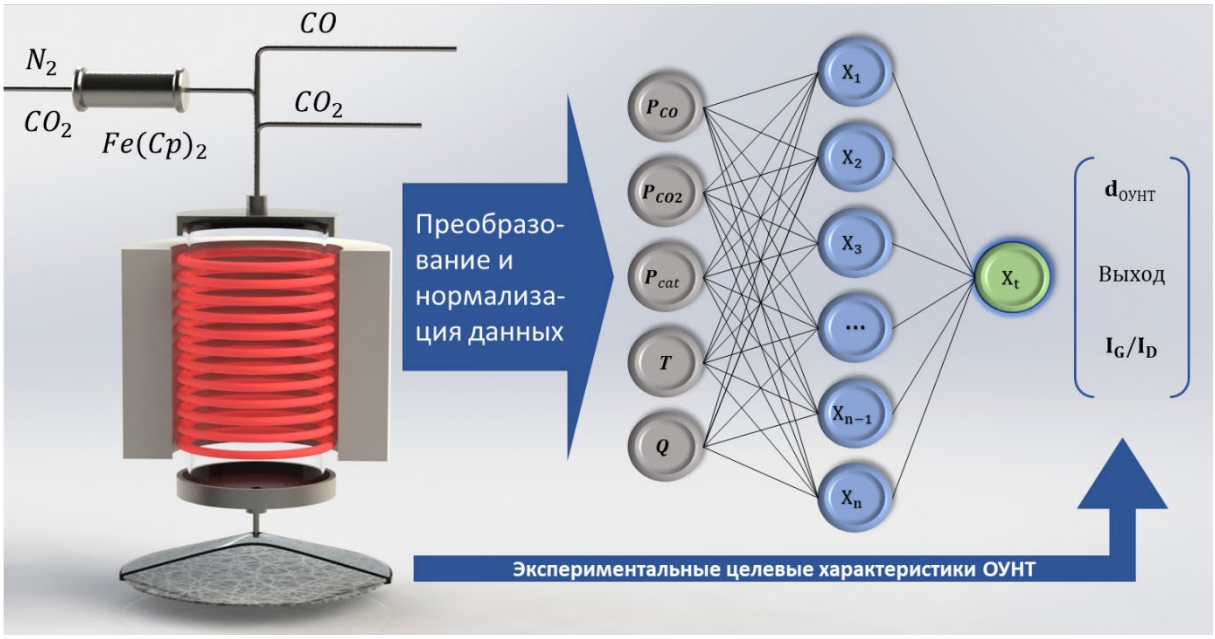


Рисунок 117. Схематичное представление иерархической архитектуры экспериментальной установки и «подключения» к искусственной нейронной сети (ИНС) для контролируемого и прогнозируемого синтеза ОУНТ.

Используя такой набор входных параметров, мы собрали комплекс данных из 98 точек с исследованием четырех эксплуатационных характеристик ОУНТ: распределение по диаметру (средний диаметр и стандартное отклонение), выход, I_G/I_D. Рисунок 118 иллюстрирует типичные изменения ключевых характеристик в наборе данных: КР спектроскопия дает отношение I_G/I_D, оптическая спектроскопия позволяет оценить толщину пленки, которая пропорциональна поглощению (согласно закону Бугера — Ламберта — Бера), и распределение по диаметрам, которое можно надежно рассчитать по особенностям переходов между сингулярностями Ван Хова (S_{11}, например) [99,139]. Толщина пленки, оцениваемая с помощью метода оптической спектроскопии, коррелирует с выходом и позволяет проводить более точную валидацию, чем гравиметрические исследования, из-за малого веса собираемых пленок ОУНТ.

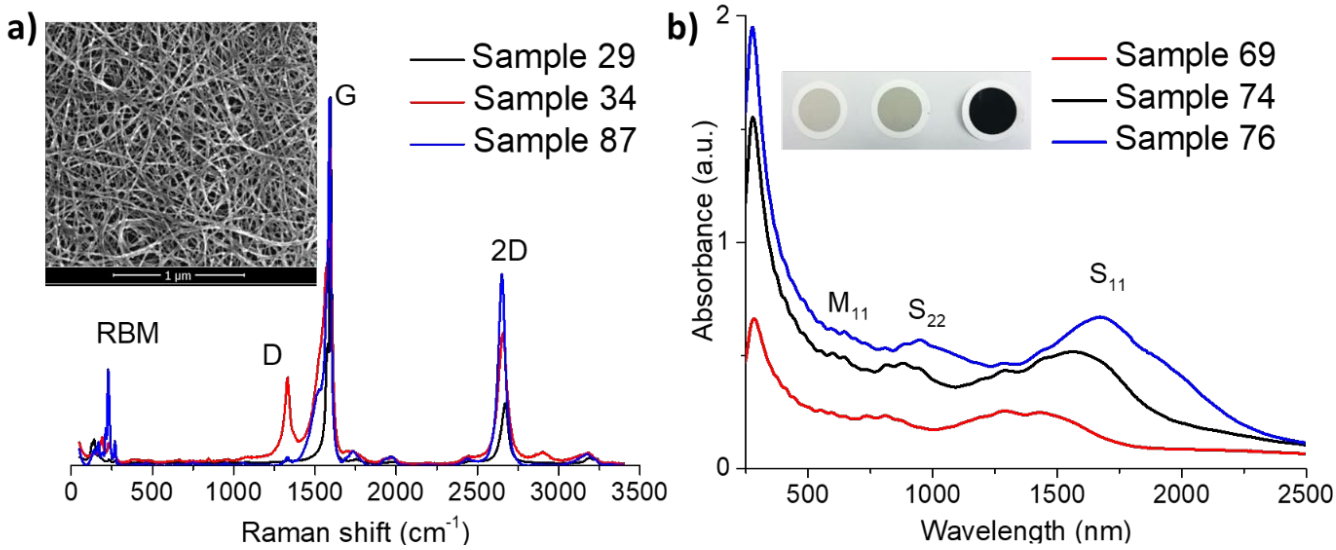


Рисунок 118. a) КР спектры с типичным снимком РЭМ (врезка); b) оптические спектры с фотографией пленок ОУНТ разной толщины (врезка).

Архитектура ИНС основана на последовательной модели (Рисунок 119), разработанной на языке программирования Python с использованием библиотеки нейронных сетей Keras с открытым исходным кодом. В ходе работы варьировались гиперпараметры ИНС (количество скрытых слоев, количество узлов, функция активации, оптимизатор, размер пакета, количество эпох обучения), чтобы определить оптимальную архитектуру ИНС и условия, обеспечивающие минимальную ошибку. Для упрощения процесса обучения использовались четыре независимые ИНС с одинаковыми пятью ключевыми входными параметрами и четырьмя отдельными выходами: либо средний диаметр, стандартное отклонение, выход, либо I_G/I_D. Средняя абсолютная ошибка (среднее значение абсолютных разностей между фактическими и прогнозными значениями) была выбрана в качестве функции потерь, средняя абсолютная процентная ошибка (относительное стандартное отклонение) в качестве статистического критерия точности предсказаний ИНС.

Входные данные обрабатываются следующим образом (Рисунок 119). Во-первых, экспериментальные данные (температура, скорость потока и условия синтеза) преобразовывались в пять ключевых входных параметров (парциальные давления газообразных компонентов, время контакта и температура реактора). Затем происходило случайное разделение на обучающий (80%) и проверочный (20%) наборы данных. Мы

получаем входные данные в виде массива n-мерных векторов **[[X_{11}… X_{1n}] … [X_{i1}… X_{in}]]**, где n= 5 (количество ключевых входных параметров), i— порядковый номер в наборе данных от 1 до 98. В-третьих, применялся метод стандартного увеличения данных (data augmentation) [291], которое обеспечивает набор данных размера, приемлемого для обучения ИНС, и тем самым значительно улучшает производительность предсказания (Таблица 5). Каждый экспериментальный вектор может быть преобразован в семейство векторов (20 в нашем случае) путем нормальной рандомизации каждой координаты с дисперсией, равной стандартному отклонению соответствующего ключевого входного параметра. Поскольку ключевые входные параметры имеют разброс на четыре порядка величины, перед подачей входные данные нормализовались как $X = (X - X_{среднее})/\sigma$, где σ — дисперсия параметра.

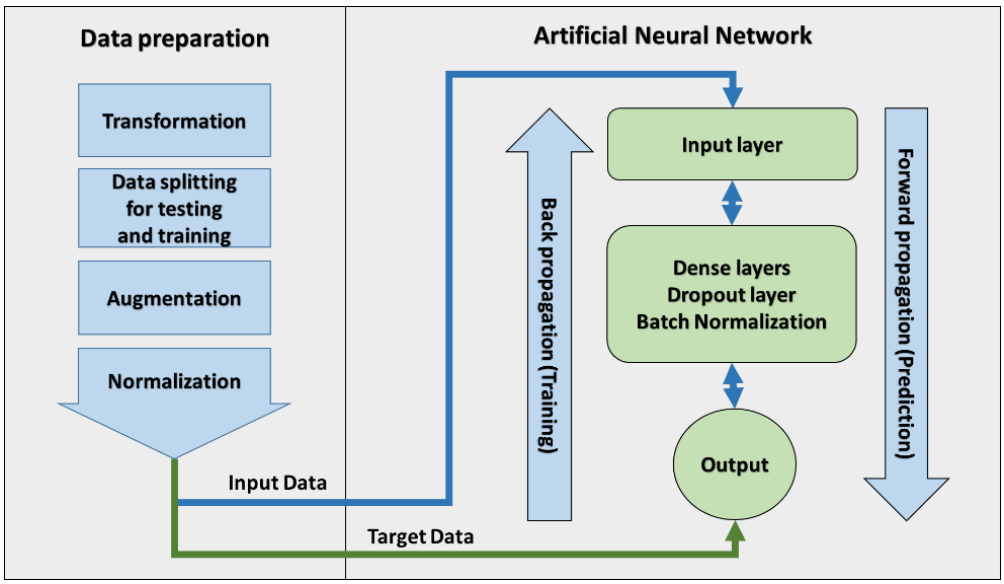


Рисунок 119. Схема подготовки и обработки данных в ИНС.

Таблица 5. Значения потерь (ошибки) для ключевых выходных параметров, соответствующие экспериментальной ошибке и ошибке предсказания (с аугментацией данных и без неё).

Выходной параметр	Экспериментальная ошибка	Ошибка предсказания (с аугментацией)	Ошибка предсказания (без аугментации)
I_G/I_D	8%	23%	45%
выход	5%	14%	25%
$d_{ОУНТ}$	0.7%	4.0%	10%
σ_d	4 %	22%	51%

Обучение ИНС (Рисунок 120) можно представить как простой итерационный алгоритм, состоящий из набора эпох: прямое распространение входных векторов через ИНС сопровождается обратным распространением ошибок (распределение ошибки по узлам для коррекции весов). Получены ошибки моделирования, сравнимые с экспериментальной ошибкой (основанной на дисперсии параметра по повторяющимся экспериментам), что доказывает жизнеспособность предложенной методологии (Рисунок 120). После определенного количества эпох (итераций) мы естественным образом наблюдали типичное переобучение (overfitting) ИНС, которое можно объяснить слишком точным описанием обучающих данных, что приводит к неспособности верно обрабатывать дополнительные наборы данных (тестовые данные) [292].

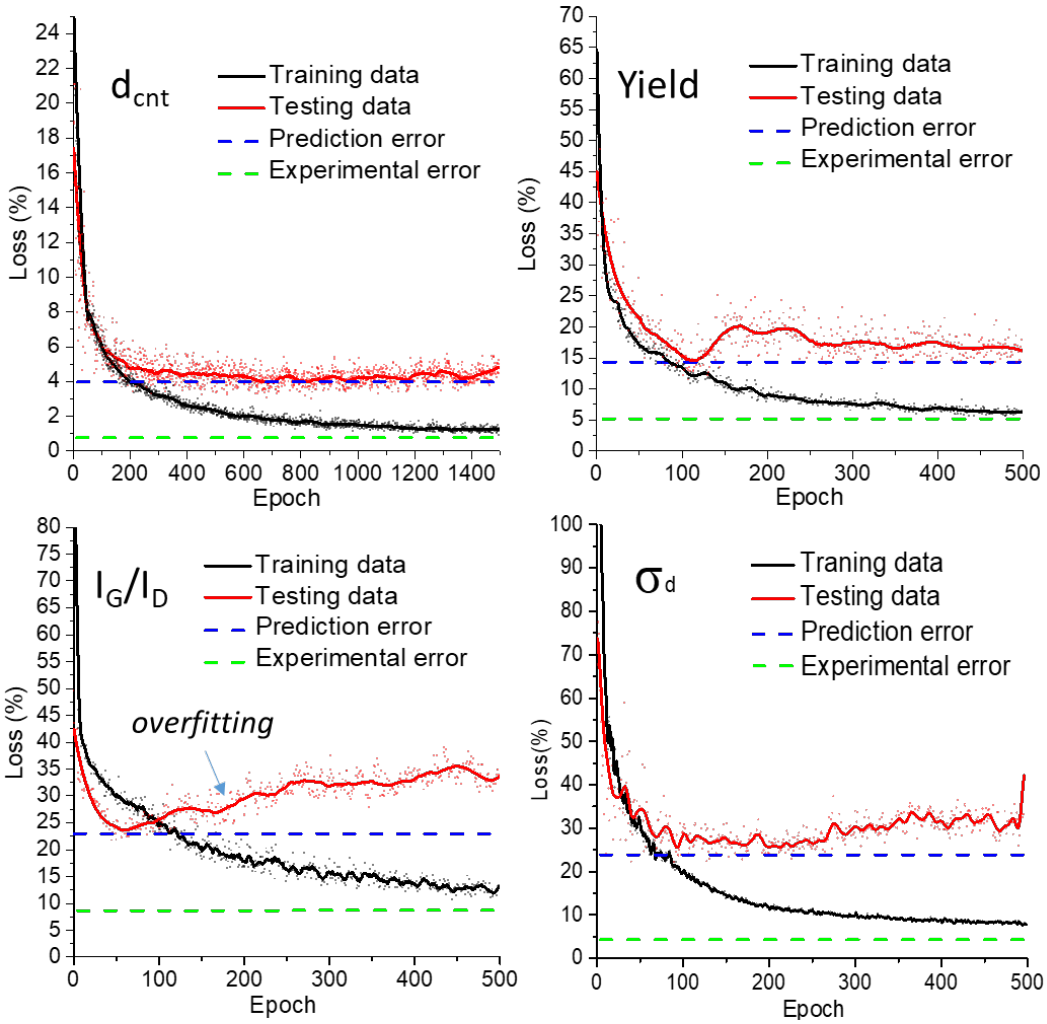


Рисунок 120. Эволюция ошибки (потерь, loss) ключевых характеристик синтеза ОУНТ в процессе обучения ИНС. Значения соответствующих ошибок экспериментальных и предсказания 8% и 23% (I_G/I_D), 5% и 14% (выход), 0.7% и 4.0% ($d_{ОУНТ}$), 4% и 22% (σ_d), соответственно.

Стоит отметить, что ИНС демонстрирует приемлемое предсказание экспериментальных выходных параметров по сравнению с реальными значениями: экспериментальные ошибки и ошибки предсказания составляют 8% и 23% (I_G/I_D), 5% и 14% (выход), 0,7% и 4,0% ($d_{ОУНТ}$), 4% и 22% (σ_d), соответственно. Хотя некоторые параметры хорошо согласуются (например, средняя абсолютная процентная ошибка для диаметра составляет 0,7%, что соответствует точности предсказания ИНС <0.1 нм, что более чем достаточно для использования в повседневных задачах), точность модели может быть повышена за счет увеличенного набора данных, расширенного набора входных параметров или уменьшения разброса экспериментальных данных. Более того, существует возможность улучшения предложенной методологии, например, за счет уменьшения эффекта "черного ящика" путем выявления скрытых взаимосвязей между входными и выходными параметрами или улучшенного представления данных [293]. Тем не менее, использованный подход может быть экстраполирован на другие характеристики собираемых тонких пленок ОУНТ: поверхностное сопротивление, распределение по длинам, распределение по хиральности и т.д. Таким образом, эта методология может обеспечить простой и эффективный с точки зрения ресурсов путь для обработки и сбора всесторонних данных с возможностью выявления скрытых зависимостей в случае множества входных параметров.

В заключение, впервые была применена методология искусственных нейронных сетей (ИНС) для предсказательного синтеза ОУНТ в реакторах аэрозольного CVD. Достигнуто приемлемое согласие между ключевыми входными параметрами роста нанотрубок (парциальные давления CO, CO_2, ферроцена, а также скорость потока и температура) и предсказанием ключевых характеристик синтеза ОУНТ (выход, среднее значение и стандартное отклонение распределения ОУНТ по диаметру, I_G/I_D). Хотя разработанная ИНС ограничена небольшим набором данных для обучения (98 точек), количеством входных параметров (5) и ошибкой экспериментальных данных (до 8%), полученные результаты доказывают оправданность дальнейших исследований.

4.2 Ускоренная оптимизация аэрозольного синтеза с помощью машинного обучения

Использование методов машинного обучения для анализа многомерных взаисмовязей в сложном химическом пространстве способно при правильном анализе не только пролить свет на особенности законов, управляющих ростом нанотрубок (действительно, машинное обучение, хоть и рассматривается зачастую как «черный ящик», при правильном подборе инструментария способно быть полезным и для глубокого анализа данных), но и обеспечить ускоренную оптимизацию условий получения нанотрубок с заранее заданными характеристиками. Целью данного раздела являлась демонстрация возможности оптимизации свойств ОУНТ. Важно отметить, что метод ИНС не является единственным подходом в области машинного обучения. Метод опорных векторов использовался для демонстрации возможности ускоренной оптимизации параметров синтеза нанотрубок.

В данной работе объединены результаты систематических исследований синтеза ОУНТ с методом машинного обучения для облегчения целенаправленной оптимизации экспериментальных условий и достижения высококонкурентных прозрачных проводников. Для этого был собран пул данных, отражающий взаимное влияние температуры синтеза (T) и концентрации CO_2 на R_{90}. T и концентрация CO_2 не являются единственными параметрами, управляющими ростом ОУНТ (свойства нанотрубок также зависят от стратегии инжекции, состава катализатора и т.д.). Тем не менее, T и x_{CO2} являются ключевыми критериями в процессе аэрозольного CVD синтеза на основе CO, определяющими как кинетику роста, так и свойства получаемых ОУНТ, такие как диаметр, длина, чистота и дефектность (Рисунок 121), в то время как третий ключевой параметр — концентрация катализатора, обычно влияет только на размер агломератов нанотрубок, определяя концентрацию активных каталитических частиц в аэрозоле. Например, увеличение концентрации CO_2 приводит к более толстым ОУНТ, в то время как более высокая T обычно соответствует более тонким нанотрубкам [272], хотя взаимное влияние этих двух параметров синтеза довольно сложное (Рисунок 121a−c). Исследование методом ПЭМ также выявляет не только широкий диапазон качества пленок ОУНТ в рамках набора данных (Рисунок 121d−f), но и сложную взаимосвязь между сопротивлением пленки и условиями синтеза. Высокая температура роста и избыточное количество CO_2 приводят к

высокому содержанию неактивных каталитических наночастиц с небольшой долей нанотрубок, что подразумевает избыточное травление углерода на поверхности катализатора. Низкая температура роста и малая концентрация CO_2 приводят к увеличению количества ОУНТ с относительно высокой долей дезактивированных железных наночастиц, в то время как близкие к оптимальным условия демонстрируют незначительное количество примесей. Однако сложная взаимосвязь между параметрами реакции и свойствами ОУНТ, и, как следствие, оптоэлектронными характеристиками пленок нанотрубок, затрудняет использование простой стратегии "проб и ошибок".

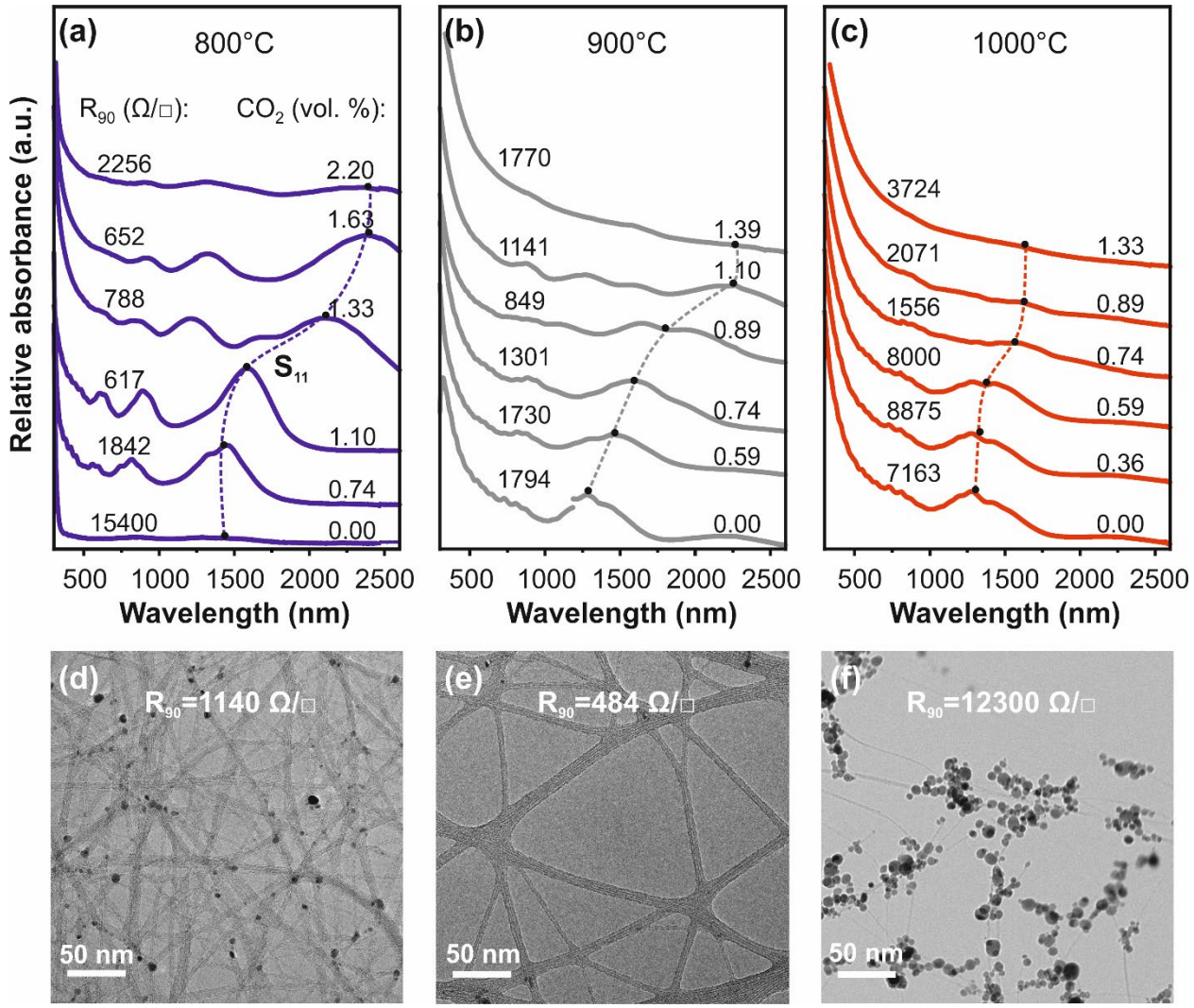


Рисунок 121. Оптические спектры пленок ОУНТ, полученные при различных температурах: (a) 800, (b) 900, и (c) 1000°C. Типичные снимки ПЭМ ОУНТ, полученных в следующих условиях: (d) 1000 °C, 1,48 об. % CO_2, (e) 825 °C, 0,74 об.% CO_2, (f) 850 °C, 0,89 об. % CO_2.

В данной работе был использован классический метод регрессии на основе опорных векторов (Support Vector Regression, SVR), реализованный в scikit-learn (библиотека Python с открытым исходным кодом) [294], для построения прогнозной модели R_{90}, тонких пленок ОУНТ, полученных на полупромышленном аэрозольном CVD реакторе. SVR был выбран в качестве модельного алгоритма, который хорошо работает с нелинейными структурами и обеспечивает качество прогноза, сопоставимое с искусственными нейронными сетями [295,296], будучи при этом менее требовательным к объему данных. Разумеется использование машинного обучения в двумерном пространстве параметров для набора данных, описывающего влияние двух параметров синтеза (температуры и концентрации CO_2) на R_{90}, может быть избыточным. Однако, целью работы является доказательство применимости подхода как такового.

В качестве ядра для модели использовалась гауссова радиальная базисная функция [297]. Регрессор на основе метода опорных векторов строит функцию, наилучшим образом аппроксимирующую заданные данные. Алгоритм выбирает набор так называемых опорных векторов — входных точек (условий синтеза в данной работе). При изначальном тестировании проверили линейное ядро для аппроксимации данных; качество модели было низким: после настройки параметров было достигнут коэффициент детерминации только R^2=0,24, что подтверждает явно нелинейный характер данных. Вот почему радиальная базисная функция была выбрана как наиболее подходящая для текущей задачи. В случае радиальной базисной функции Гауссова типа (RBF; $\exp(-\gamma\|x - x_0\|)$) регрессия восстанавливает целевую функцию (аппроксимирует входные данные) как линейную композицию RBF с центром x_0 в каждом опорном векторе. Для этого алгоритм решает задачу условной минимизации весов ядерной функции, накладывая дополнительный штраф (с коэффициентом C), если отклонение расчетных значений от целевого превышает допустимый запас (ε). Настройка упомянутых аргументов (гиперпараметров) используется для улучшения качества модели. Оптимизация гиперпараметров регрессии на основе опорных векторов (Таблица 6) была выполнена с помощью простого поиска по сетке с использованием 4-х кратной перекрестной проверки (разделение набора данных на 4 части, поочередное использование одной для теста, а остальных для обучения с последующим

усреднением). Даже грубая настройка параметра штрафа за ошибку (C) и экспоненциального фактора ядра (γ) привела к приемлемому качеству модели (R^2=0,77). После дальнейшей настройки трех параметров (C, γ, ε) был обнаружен R^2 со средним значением 0,81 (при перекрестной проверке: 0,79, 0,76, 0,76, 0,85) при следующих значениях параметров: C=153000, γ=0,665, ε=99 (предельный допуск; margin of tolerance).

Таблица 6. Результаты поиска по сетке наибольшего значения R^2 для параметра штрафа за ошибку (C) и экспоненциального фактора Гауссовой радиальной базисной функции (γ).

γ \ C	1	10	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6	10^7	10^8	10^9	10^{10}
0	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	0.33
0.1	-0.33	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32	-0.32	0.32
0.2	-0.33	-0.27	-0.23	-0.21	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	-0.20	0.21
0.3	-0.33	-0.01	0.14	0.21	0.23	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.21
0.4	-0.33	0.34	0.37	0.40	0.45	0.51	0.55	0.57	0.59	0.60	0.61
0.5	-0.33	0.43	0.57	0.65	0.70	0.74	0.76	0.76	0.76	0.74	0.70
0.6	-0.33	0.62	0.71	0.74	**0.77**	0.71	0.64	0.53	0.33	0.36	0.34
0.7	-0.33	0.71	0.68	0.65	0.53	-0.25	-0.07	-0.13	-0.40	-0.93	0.87
0.8	-0.33	0.63	0.62	-1.13	-0.86	-1.00	-2.11	-1.71	-1.39	-1.25	1.02
0.9	-0.33	0.63	-2.35	-1.90	-3.08	-2.57	-2.22	-1.96	-1.72	-1.49	1.44
1.0	-0.33	0.62	-2.67	-1.93	-3.07	-2.57	-2.36	-2.00	-1.76	-1.58	1.67

Набор данных по оптоэлектронным характеристикам выявляет две основные тенденции (Рисунок 122a): при каждой исследованной температуре R_{90} имеет вулканообразную зависимость от концентрации CO_2, в то время как более низкие температуры роста обеспечивают пленки ОУНТ с более высокой проводимостью. Оптимальная точка в рамках набора данных соответствует температуре роста T=850 °C и 0,9 об.% CO_2. Это близко к литературным оптимальным условиям для прозрачных и проводящих пленок ОУНТ (T=850 °C и 0,5 об.% CO_2) [131].

Рисунок 122b иллюстрирует взаимосвязь между R_{90} и экспериментальными условиями (T и CO_2), полученную как решение задачи регрессии, которая демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными (Рисунок 122a). Согласно прогнозу, самое низкое значение R_{90} для исходных пленок ОУНТ, равное 430 Ом/□, соответствует температуре роста 854 °C и 0.93 об.% CO_2. Настроив условия синтеза в соответствии с прогнозом, мы действительно получили улучшение R_{90} приблизительно на 7%. С

концентрацией CO_2и T роста, предложенными машинным обучением, мы достигаем R_{90} пленок ОУНТ ≈ 250 Ом/□.

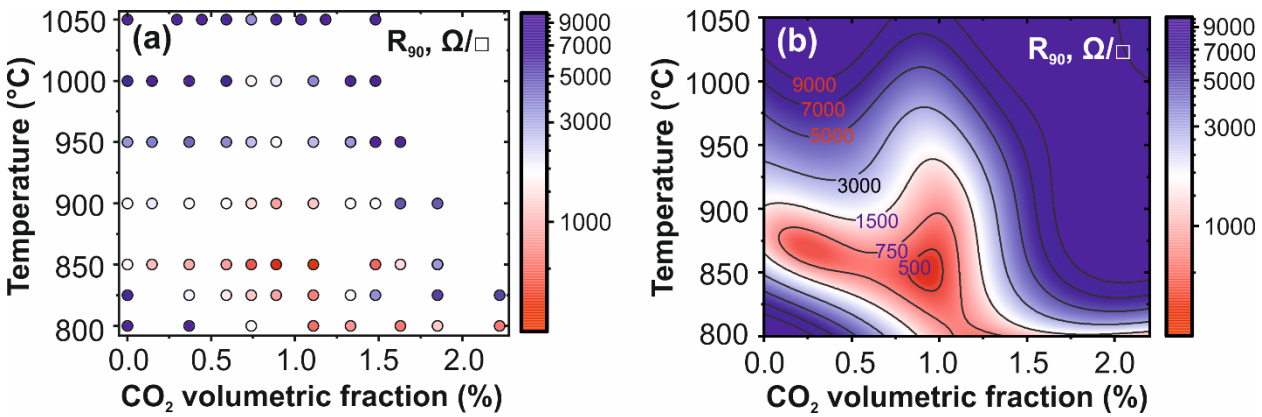


Рисунок 122. (a) контурная карта, показывающая влияние параметров роста ОУНТ на R_{90} полученных пленок; (b) диаграмма («тепловая карта») значений R_{90}, предсказанных моделью SVR, обученной на основе экспериментального набора данных.

Стандартная методика легирования применялась для дальнейшего улучшения характеристик прозрачных проводников на основе ОУНТ. Легирование $HAuCl_4$ [298] приводит к исчезновению переходов между сингулярностями ван Хова в оптических спектрах (Рисунок 123a) с появлением новых пиков при 305 и 1260 нм, соответствующих плазмонам золота [299] и межподзонным плазмонам ОУНТ [300], соответственно. Снимки ПЭМ (Рисунок 123b,c) подтверждают образование покрытия из $HAuCl_4$/Au (частицы Au — результат случайного восстановления, произошедшего на поверхности ОУНТ) [301]. Хотя это привело к незначительному снижению пропускания в видимой спектральной области примерно на 1%, выигрыш в проводимости позволил нам снизить эквивалентное поверхностное сопротивление полученных пленок более чем в шесть раз: мы получили одно из лучших значений эквивалентного поверхностного сопротивления, равное 39 Ом/□, для пленок на основе ОУНТ.

Таким образом, представленное многофакторное экспериментальное исследование оптоэлектронных свойств пленок ОУНТ позволило впервые изучить применение метода машинного обучения регрессии на основе опорных векторов (SVR) для улучшения характеристик ОУНТ за счет расширенной оптимизации условий синтеза. Условия, предложенные машинным обучением, в сочетании с оптимизированной концентрацией

катализатора, позволяют получать исходные пленки ОУНТ с эквивалентным сопротивлением всего 250 Ом/□, которое может быть снижено до передового значения 39 Ом/□ путем легирования $HAuCl_4$.

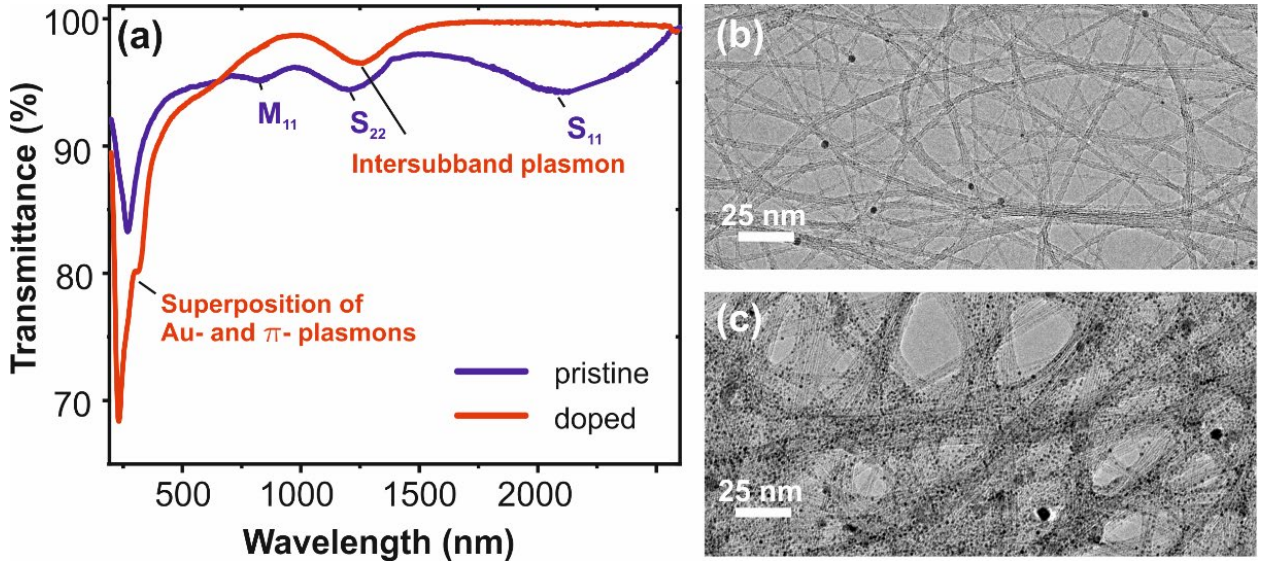


Рисунок 123. (a) оптические спектры исходных (синий) и легированных (красный) пленок ОУНТ с оптимизированными параметрами. Типичное ПЭМ-изображение ОУНТ до (b) и после (c) процедуры легирования.

4.3 «Оптимальный» метод машинного обучения и оптимальный набор данных для оптимизации аэрозольного синтеза углеродных нанотрубок

4.3.1 «Оптимальный» метод машинного обучения

Методы машинного обучения, как правило, требуют больших объемов наборов данных (например, десятки и сотни тысяч уникальных точек для идентификации рисунков), которые вряд ли достижимы при оптимизации процесса синтеза ОУНТ. Следует также отметить, что в предыдущих разделах рассматривался синтез ОУНТ с помощью реакции Будуара, которая может быть рассмотрена как наиболее упрощенный случай ввиду следующих основных факторов:

- отсутствие процессов некаталитического пиролиза источника углерода;
- узкий набор интермедиатов (например, в случае использования конверсии углеводородов в углерод и водород, процессы формирования углеродных кластеров и легких углеводородов с последующей десорбцией также возможны);
- отсутствие серосодержащих промоторов, которые, как правило, для CO не эффективны [65].

В настоящем разделе изучалась возможность применения методов машинного обучения для куда более сложной и многопараметрической системы – метода аэрозольного CVD с гибридным источником углерода на основе этилена и толуола. Для этого был получен набор данных, состоящий из 369 точек и описывающих условия синтеза с точки зрения четырех ключевых параметров: температура, концентрация этилена, скорости подачи ферроцена и толуола. Другие же доступные к вариации переменные (*например*, скорость потока газа, соотношение ферроцена и тиофена, содержание водорода и т.п.) оставались постоянными, чтобы ограничить сложность набора данных, несмотря на их очевидную важность для роста нанотрубок [302–304]. Стоит отметить, что эти параметры также могут быть использованы в качестве дополнительных признаков для задачи регрессии и обеспечить не только лучшее понимание процесса синтеза, но и призваны улучшить производительность определенных регрессионных моделей.

Каждый образец исследовался стандартизированным набором физико-химических методов, включая КР спектроскопию, оптическую спектроскопию и четырехконтактный метод измерения удельного сопротивления. Характеристики полученных пленок ОУНТ, а именно выход (как мера производительности системы), I_G/I_D (как мера качества), R_{90} (показатель применимости для прозрачных электродов) и средний диаметр ОУНТ (*d;* ключевая характеристика для оптических применений на основе ОУНТ), рассматривались как выходные параметры для задачи регрессии. Диаграммы рассеяния, изображающие взаимную корреляцию между целевыми переменными и некоторыми входными данными (Рисунок 124), указывают на ярко выраженную нелинейную природу процессов синтеза и результирующих свойств материала, что оправдывает применение подходов к машинному обучению.

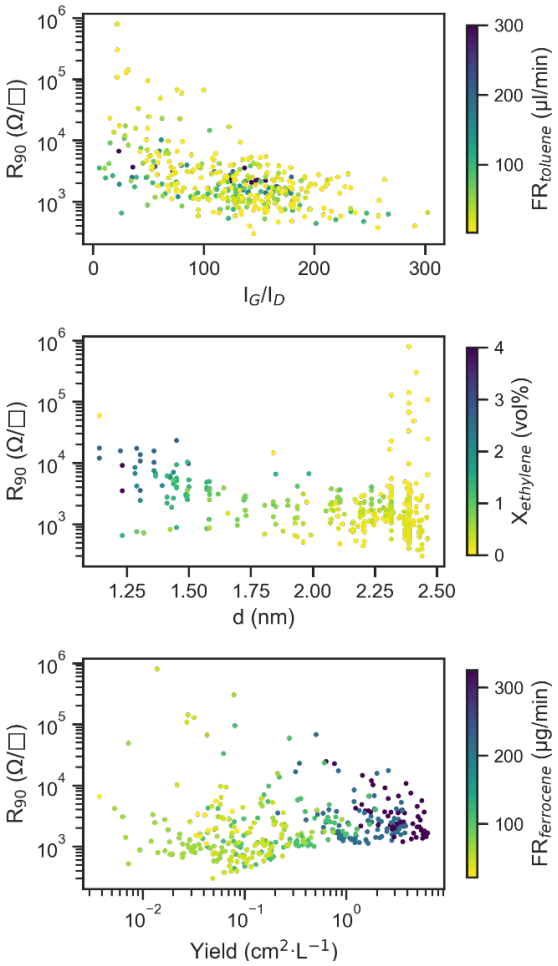


Рисунок 124. Диаграммы, отображающие взаимную корреляцию выходных параметров ОУНТ.

Распределения изученных характеристик нанотрубок изображены на Рисунок 125. В целом, параметры выхода и R_{90} варьируются в пределах нескольких порядков с распределением, близким к логнормальному, в то время как значения I_G/I_D показывают распределение, близкое к нормальному, в диапазоне от 1 до 300. Средний диаметр (d) изменяется в довольно узких границах от 1 до 2,5 нм. Таким образом, использовались логарифмы R_{90} и выхода в качестве исследуемых параметров, чтобы уменьшить влияние неоднородности набора данных и широкого диапазона изменения меток. Кроме того, проводилась предварительная нормализация ($\bar{X} = \frac{X-\mu}{\sigma}$) как входных, так и выходных данных перед подачей в регрессионные алгоритмы.

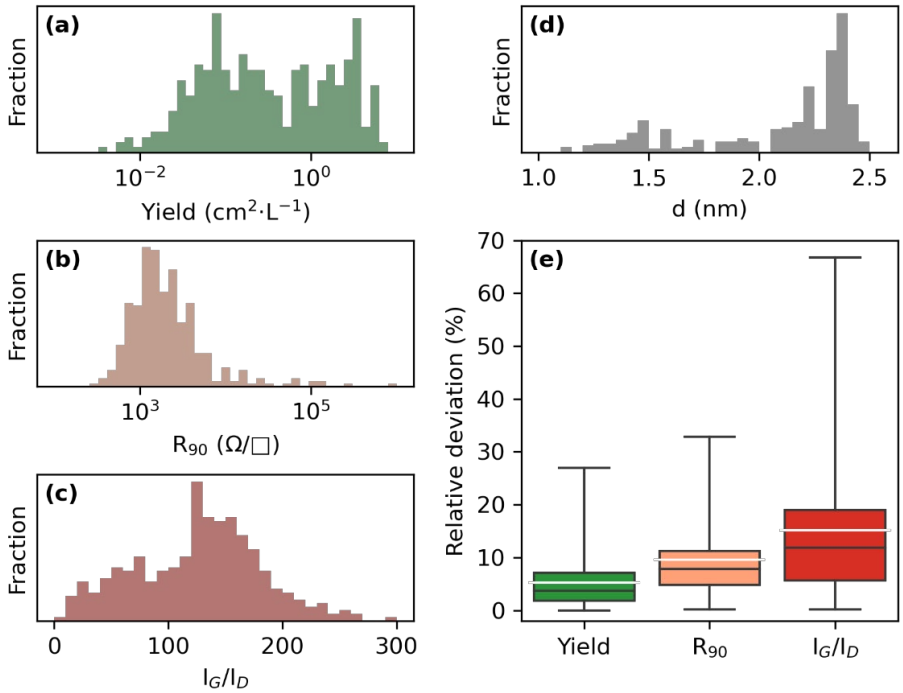


Рисунок 125. Гистограммы распределений выхода (a), R_{90} (b), I_G/I_D (c) и d (d). Диаграмма размаха (e) относительного отклонения выхода, R_{90} и I_G/I_D. Белые и черные линии в рамке соответствуют среднему и медианному значениям отклонения. Усы на диаграмме размаха соответствуют диапазону, в четыре раза превышающему межквартильный размах.

Измерение характеристик пленки с несколькими повторениями позволило нам оценить среднеквадратичную ошибку меток и использовать ее в дальнейшем при анализе данных (Рисунок 125e). Мы обнаружили, что I_G/I_D является наиболее широко вариьрующимся параметром с самым широким распределением относительного отклонения, достигающим

90% для определенных точек, однако его третий квартиль (верхняя часть сплошной рамки) был ниже 18%. Средние значения относительного отклонения (далее экспериментальная ошибка) для выхода, R_{90}, и I_G/I_D были оценены как 5,3%, 9,6% и 15,2% соответственно. Отклонение среднего диаметра было оценено примерно в 1,3% и считалось одинаковым для всех образцов.

Для сравнительного анализа подходов МО на экспериментальных данных изучалась производительность нескольких классических регрессионных моделей, реализованных в пакете Scikit-Learn для Python [294]. В частности, использовались простые линейные и полиномиальные (линейная модель с полиномиальными признаками) модели, а также более продвинутые алгоритмы метода опорных векторов (SVM) и случайного леса, успешно опробованные в предыдущих работах [305,306]. Кроме того, для достижения высокой применимости был протестирован регрессор XGBoost — один из самых эффективных методов градиентного бустинга деревьев решений [307]. Экспериментальный набор данных был разделен на 5 частей, и производительность модели оценивалась методом перекрестной проверки на данных с использованием средней абсолютной процентной ошибки (MAPE) в качестве оценки прогноза. Каждая часть последовательно использовалась в качестве тестового подмножества для оценки производительности, в то время как остальные четыре использовались для обучения, и результаты усреднялись. Мы провели оптимизацию гиперпараметров с помощью Grid Search для каждой реализованной модели.

Усредненные результаты перекрестной проверки представлены ниже (Таблица 7). Во-первых, все протестированные алгоритмы продемонстрировали хорошую производительность для прогнозирования среднего диаметра нанотрубок с MAPE в диапазоне от 3,6 до 7,5 %. Основная причина относительно хорошей производительности — узкое распределение параметра (диаметра), а также преобладающее влияние одного входного параметра (концентрации этилена) на диаметр нанотрубок. Это не относилось к другим параметрам (Выход, I_G/I_D и R_{90}). Как и ожидалось, простые методы классического машинного обучения (линейная и полиномиальная регрессия) продемонстрировали плохую производительность на оставшейся части набора данных с MAPE выше 50% для

каждой исследуемой особенности. Причина такой высокой погрешности может заключаться в существенной нелинейной зависимости выходных значений (характеристик материала) от входных параметров синтеза, которую простые модели не могут адекватно описать. Ситуация значительно улучшается при использовании метода опорных векторов, демонстрирующего умеренную производительность на наборе данных и достигающего наименьшей ошибки регрессии в 28% для R_{90}. Методы на основе деревьев решений, такие как Случайный лес и XGBoost, имеют несколько отличающиеся оценки, хорошо справляясь с метками I_G/I_D и будучи менее эффективными для прогнозирования R_{90}. Стоит отметить, что метод XGBoost заметно превосходит аналоги для выходного параметра I_G/I_D, достигая оценки MAPE 23%. Несмотря на то, что все три модели (SVM, Случайный лес и XGBoost) используют подход, основанный на ансамблях, наилучшая производительность XGBoost ожидалась из-за его уникальной способности адаптивно вставлять новые деревья в ансамбль для уменьшения остаточной потери от предыдущих деревьев. Рисунок 126 иллюстрирует полученные результаты в виде радиальной диаграммы.

Таблица 7. Производительность (MAPE) классических алгоритмов машинного обучения на экспериментальном наборе данных; точность эксперимента также приведена в качестве справочного значения.

Модель	R_{90}	I_G/I_D	Выход	d
Экспериментальная погрешность	9,6	15,2	5,3	1,3
Линейная	61	52	115	7,5
Полиномиальная	61	52	63	5,9
Метод опорных векторов	**28**	30	35	**4,0**
Случайный лес	33	27	33	4,1
XGBoost	33	**23**	**29**	4,3
ИНС	**22**	**23**	**27**	**3,6**

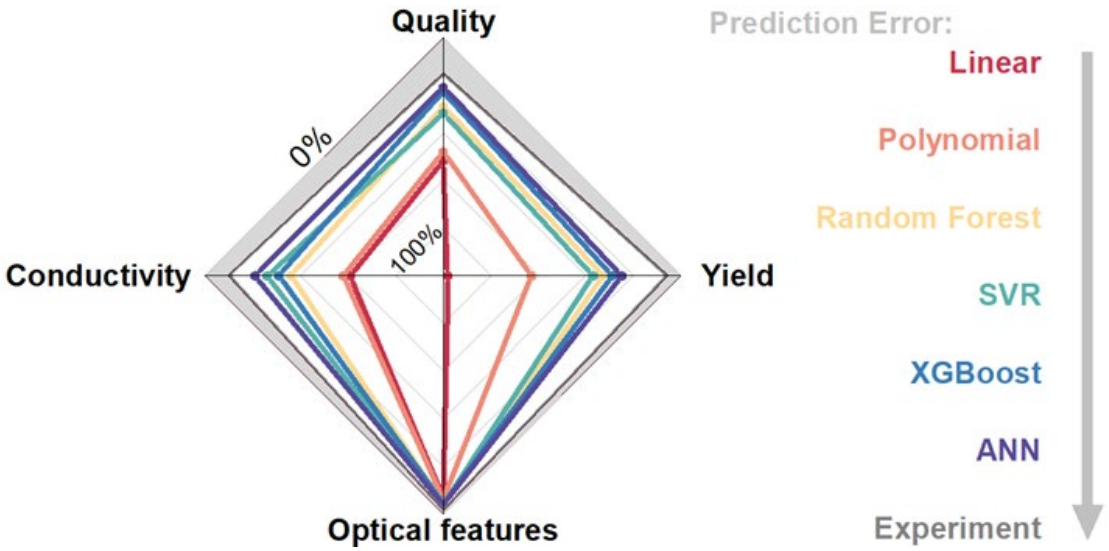


Рисунок 126. Радиальная диаграмма, отображающая оценки MAPE, полученные для различных методов машинного обучения и экспериментальную погрешность (серая зона) для основных параметров синтеза нанотрубок: выход, диаметр, I_G/I_D (обратная дефектность) и R_{90}.

Несмотря на то, что классические алгоритмы МО адекватно справляются с экспериментальным набором данных, достигнутая оценка ошибки значительно выше, чем предполагаемая экспериментальная неточность. С целью улучшения качества прогноза мы обратились к еще одному подходу обучения — искусственной нейронной сети. Искусственные нейронные сети обладают хорошим потенциалом для решения сложных задач регрессии, поскольку они имеют большее количество обучаемых параметров, чем классические методы. Однако, будучи алгоритмом, требующим большого объема данных, ИНС имеет повышенный риск переобучения. Для сравнения с классическими алгоритмами МО была выбрана нейронная сеть. В данном случае которая была успешно применена в предыдущем разделе для обработки данных из системы синтеза на основе монооксида углерода [308], которая была дополнительно оптимизирована. Модель ИНС, состоящая из 3 скрытых слоев с функцией активации ReLu, была разработана с использованием библиотеки Keras с открытым исходным кодом [309]. Кроме того, в рамках обучения ИНС использовалась следующая процедура увеличения данных: мы передискретизировали обучающие подмножества, генерируя 20 измененных аналогов каждой точки образца данных распределенными нормально вокруг фактического значения со стандартным отклонением, равным экспериментальной ошибке. В то же время тестовое подмножество

содержало только реальные образцы, которые не подвергались передискретизации. Этот подход позволил нам не только искусственно увеличить набор данных, облегчая обучение ИНС, но и обеспечил дополнительную схему регуляризации, учитывающую точность экспериментальных меток. В стремлении оптимизировать производительность ИНС мы провели настройку гиперпараметров с помощью оптимизатора Keras Tuner с использованием байесовской оптимизации, варьируя количество узлов для каждого скрытого слоя. Рисунок 127 иллюстрирует кривые обучения для ИНС с оптимизированными параметрами. В целом, приблизительно 50-100 эпох обучения достаточно для сходимости алгоритмов на валидационном наборе данных для каждого выходного параметра. Удивительно, но, несмотря на скудность используемых данных, не наблюдалось заметного переобучения модели (увеличение ошибки на валидационном наборе данных с увеличением номера эпохи) даже после 300 эпох обучения. Основываясь на результатах перекрестной проверки, мы можем утверждать, что оптимизированная ИНС превосходит методы классического машинного обучения. Таким образом, MAPE 27%, 23%, 22% и 3,6% были получены после перекрестной проверки для прогнозирования выхода, R_{90}, I_G/I_D и диаметра, соответственно, демонстрируя небольшое улучшение по сравнению с предыдущими результатами. Следует подчеркнуть, что отношение средних абсолютных процентных ошибок к экспериментальным ошибкам (в 5, 2, 1,5 и примерно 3 раза выше для выхода, R_{90}, I_G/I_D и диаметра, соответственно) соответствует предыдущим результатам ИНС для аэрозольного CVD на основе простой реакции Будуара (в 3, 2,8 и 4 раза для I_G/I_D, Выхода и d, соответственно). Таким образом, повышенная ошибка обусловлена скорее дизайном эксперимента и сложностью метода.

ИНС заметно превосходит классические алгоритмы в прогнозировании параметра R_{90}, демонстрируя улучшение оценки на 6%. Это может быть связано с уникальной способностью ИНС постепенно обучаться высокоуровневым признакам из данных и сложностью параметра R_{90}. Действительно, как было показано ранее, R_{90} представляет собой сложный показатель, существенно взаимосвязанный со структурными характеристиками ОУНТ, который, ко всему прочему, имеет серьезную нелинейную зависимость от параметров синтеза. Стоит отметить, что лучший результат по

прогнозированию I_G/I_D соответствует самой высокой экспериментальной ошибке в 15,2% (Таблица 7), в то время как обратный результат получен для выхода. Этот факт может указывать на недооцененные значения ошибки для выхода, что, как следствие, приводит к меньшей эффективности реализованной процедуры увеличения данных в описании экспериментальной неточности.

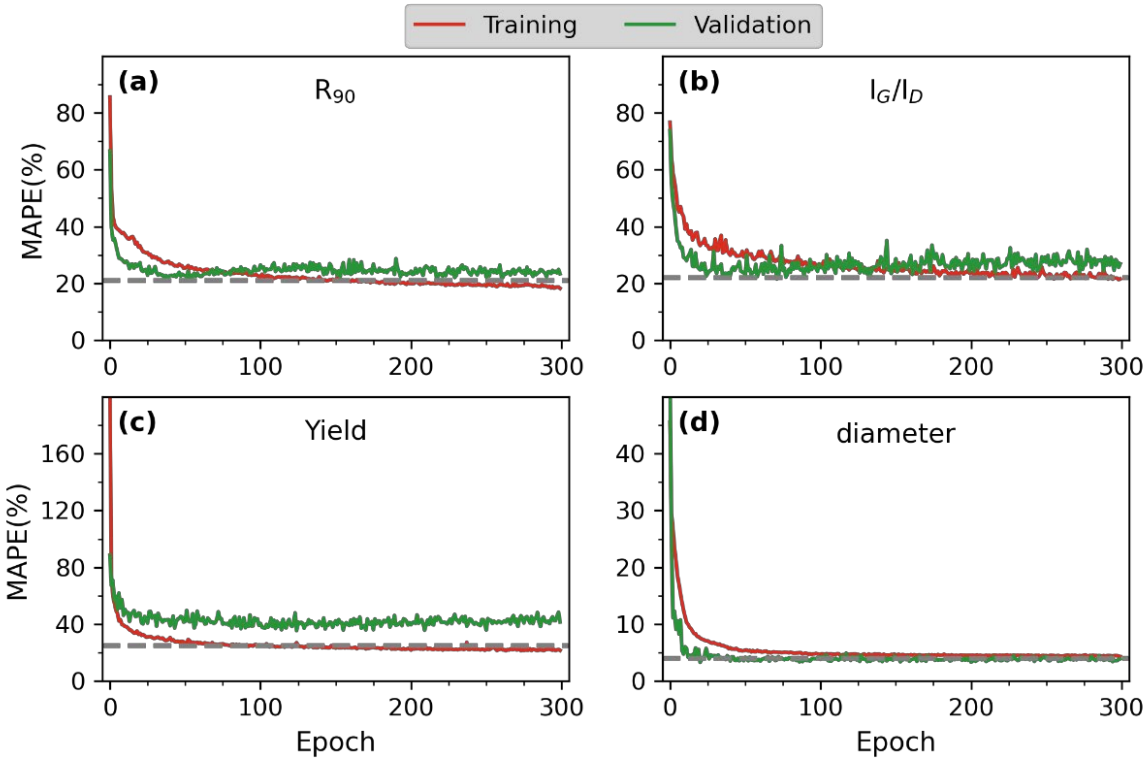


Рисунок 127. Кривые обучения ИНС, показывающие снижение ошибки, для различных выходных параметров: R_{90} (a), I_G/I_D (b), выход (c) и диаметр (d).

4.3.2 Оптимальный набор данных для машинного обучения

Несмотря на улучшение качества прогноза, достигнутые значения MAPE значительно выше, чем предполагаемая экспериментальная точность: в 5, 2 и 1,5 раза выше для выхода, I_G/I_D и R_{90}, соответственно. Учитывая, что ИНС является методом, требующим большого объема данных, логично предположить, что набор данных большего размера должен улучшить производительность прогнозирования. Поскольку увеличение набора данных является дорогостоящим и трудоемким процессом, вопрос соответствующего размера набора данных изучался «с другой стороны»: имеющийся набор данных случайным образом разбивался на подмножества разного размера (размер обучающей выборки был в четыре раза больше тестовой) и оценивалась производительность алгоритма (реализуя ранее описанную процедуру увеличения данных). Количество генерируемых обучающих подмножеств каждого размера было обратно пропорционально размеру.

В целом, погрешность прогноза демонстрирует нисходящий тренд (Рисунок 128) до размера обучающей выборки примерно ~200 точек и не показывает заметных изменений далее. Небольшой размер обучающих подмножеств также приводит к большому отклонению MAPE, хотя ситуация улучшается дальше, достигая значения стандартного отклонения в 4% при размерах обучающего подмножества выше 250 точек. Таким образом, можно предположить, что набор данных из 250 точек достаточен для эффективного описания пространства параметров синтеза, использованного в данном исследовании, и дальнейшего улучшения оценки прогноза за счет увеличения набора данных не ожидается, в то время как оценка прогноза скорее ограничена качеством точек, наличием скрытых неконтролируемых параметров или точностью сбора данных.

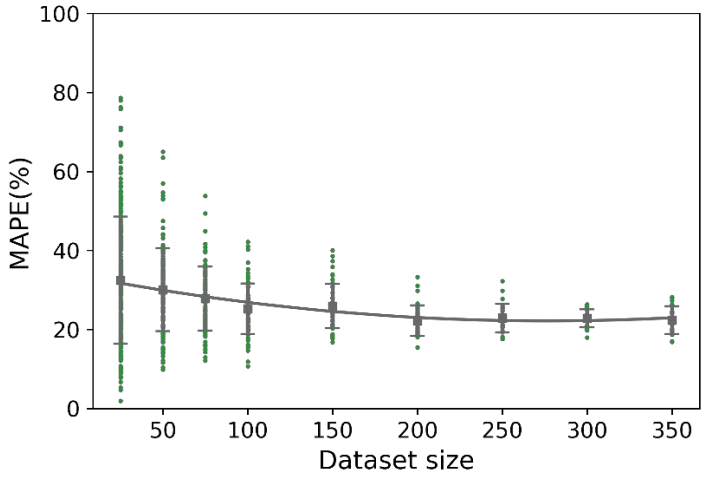


Рисунок 128. Влияние размера обучающего набора данных на ошибку ИНС для R_{90}. Соотношение размеров обучения и тестирования сохранялось постоянным на уровне 4:1. Зеленые точки обозначают каждое повторение. Серые столбцы ошибок описывают среднее значение и стандартное отклонение для каждого размера данных.

Другая гипотеза относительно высокого соотношения между MAPE и экспериментальной ошибкой — неоднородное распределение входных параметров в химическом пространстве. Действительно, значительная ошибка может быть вызвана выбросами точек с экстремальными вариациями параметров (например, слишком высокая концентрация этилена). Для оценки этой гипотезы может быть разработана процедура отбраковки данных из четырехмерного пространства. Чтобы уменьшить размерность переменных до одной, использовался метод анализа главных компонент (PCA), что позволило нам "обрезать" набор данных (Рисунок 5) и визуализировать результаты. Показано, что обрезка набора данных почти не влияет на точность прогнозирования R_{90}; хотя для других параметров наблюдается небольшой нисходящий тренд ошибки с увеличением доли обрезанных точек, что в некоторой степени оправдывает необходимость равномерного пространства входных параметров. Тем не менее, двукратная разница между погрешностью и экспериментальной ошибкой наблюдается, возможно, ввиду скрытых параметров используемого углеводородного аэрозольного метода CVD (например, эффект памяти стенок реактора [205] или легирования ОУНТ окружающей средой [310]). Таким образом, достигнутые результаты сопоставимы с экспериментальной ошибкой, и мы считаем их полезными для разработки полностью автономных исследований и продвинутой оптимизации.

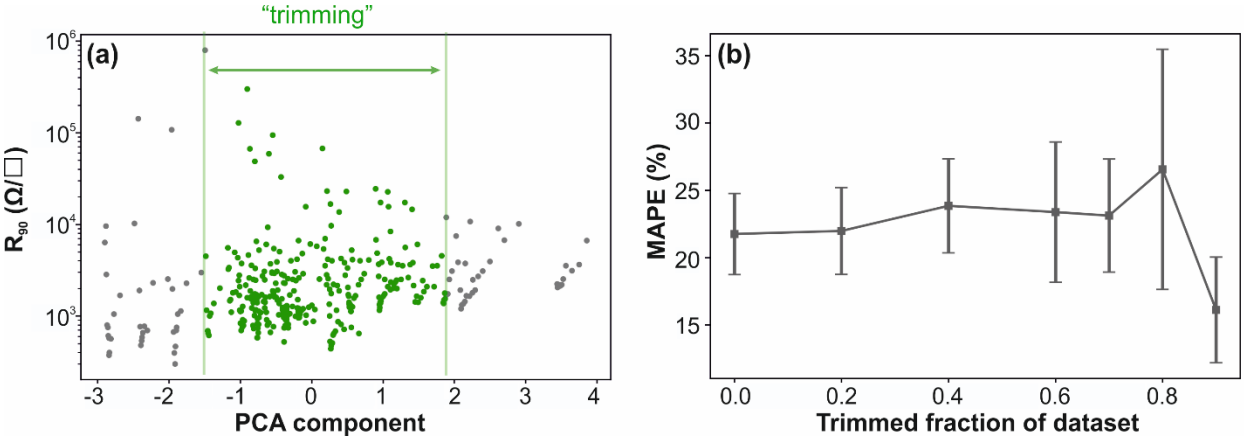


Рисунок 129. (a) анализ главных компонент (PCA) данных и иллюстрация сокращения данных («обрезки»). (b) MAPE прогноза R_{90} с помощью ИНС как функция доли обрезанного набора данных.

Таким образом, показано, что реализация искусственной нейронной сети превосходит другие протестированные алгоритмы, особенно в работе со сложными параметрами R_{90}, предположительно благодаря своей способности обучаться высокоуровневым нелинейным взаимосвязям. Обнаружено, что даже набор данных из 250 точек (из 369 полученных) достаточен для обеспечения той же точности, что и по всем полученным точкам. Таким образом, количество данных не является ключевым препятствием для достижения корректных результатов. Что касается качества данных, используя анализ главных компонент, нам, возможно, удалось уменьшить количество переменных и показать, что даже распределение входных признаков может улучшить производительность ИНС. Мы считаем, что ИНС является эффективным подходом для задачи контролируемого синтеза методом аэрозольного CVD, в частности для автономной работы аэрозольного CVD, ускоряющей синтез ОУНТ с заданными параметрами. Полученные результаты открывают путь к автономному изучению химического пространства аэрозольного синтеза ОУНТ.

5. Тандемный подход для тонкой настройки аэрозольного синтеза нанотрубок

Аэрозоль ОУНТ является уникальным объектом для изучения. Действительно, хотя ряд важных эксплуатационных характеристик нанотрубок может быть настроен (Рисунок 130) в ходе их синтеза (диаметр, дефектность, длина и т.п.), другие существенные для последующих приложений свойства (в особенности относящиеся к морфологии и микроструктуре пленок) оптимизируются, как правило, в ходе постобработки, которая, в свою очередь, может быть проведена как для пленки, так и непосредственно в аэрозоле. В последнем случае выход реактора синтеза ОУНТ становится входом в следующую установку или узел, реализуя так называемый тандемный подход.

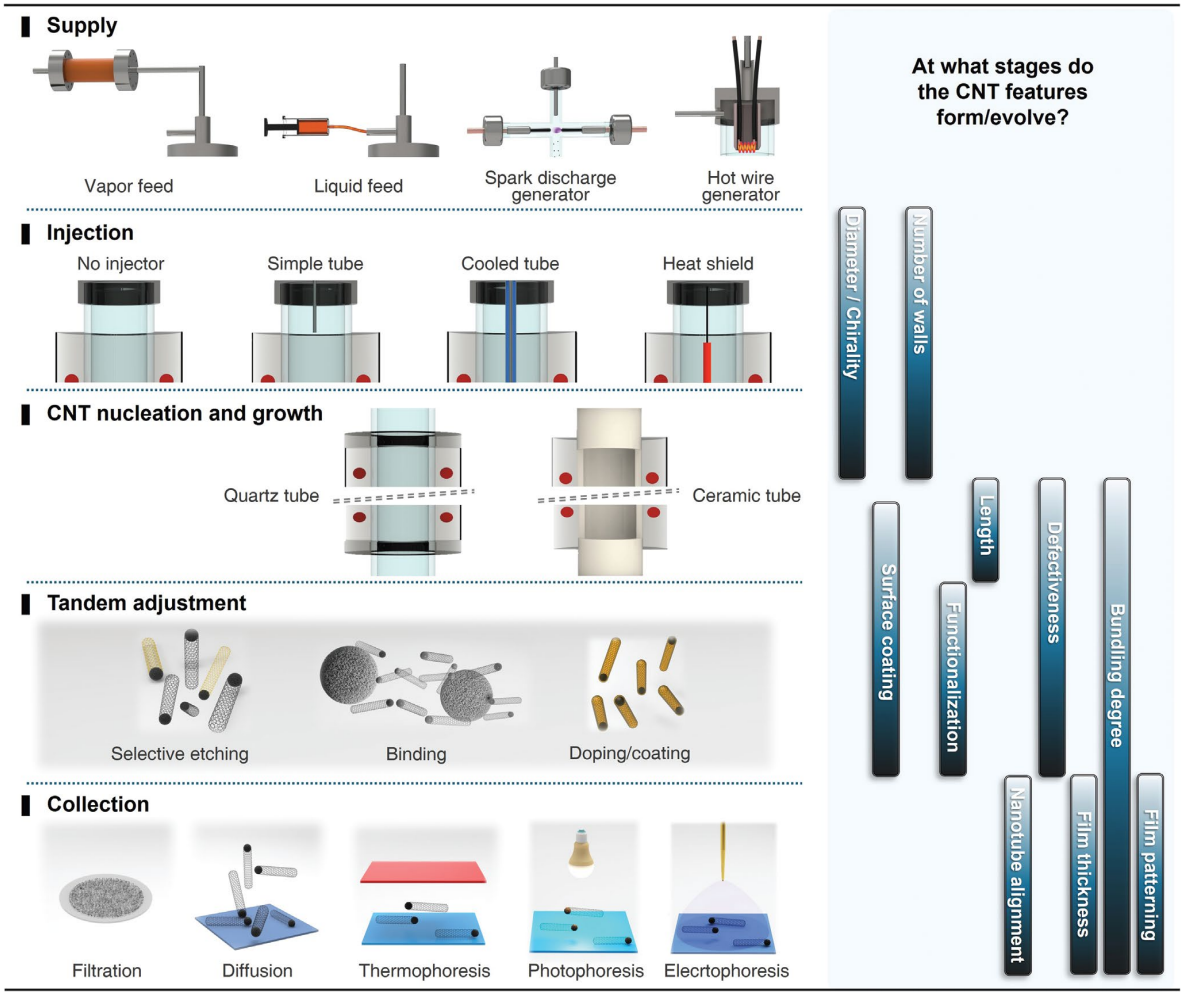


Рисунок 130. Ключевые узлы (подача, инжекция, зародышеобразование и рост УНТ, тандемная настройка и осаждение), образующие реактор аэрозольного CVD, которые синхронизированы с диаграммой, показывающей, на каких узлах формируются те или иные характеристики УНТ.

5.1. Аэрозольная модификация нанотрубок

5.1.1 Селективное окисление полупроводниковых однослойных углеродных нанотрубок

Представляя собой класс материалов с широким набором потенциальных «способов свертки графенового листа» (хиральности), аэрозоль ОУНТ после синтеза представляет собой, как правило, ансамбль с набором хиральностей, соответствующих металлическим и полупроводниковым нанотрубкам в соотношении 1 к 2. Создание ОУНТ с заданной хиральностью или набором хиральностей, относящихся к единому типу проводимости, является одной из главных задач на пути к использованию нанотрубок во многих высокотехнологичных приложениях. За годы исследований были предложены и реализованы множественные подходы, которые, однако, не лишены своих ограничений, например, статьи о селективном синтезе нанотрубок с заданной хиральностью все еще редки и, на текущий момент, не способны обеспечить заметную производительность, а более развитые методы разделения ОУНТ в форме дисперсий страдают низкими конверсиями и применимы лишь к ансамблям с определенными распределениями по диаметру. В ходе текущей работы развит оригинальный тандемный метод селективного окисления металлических ОУНТ для обогащения аэрозоля полупроводниковой фракцией.

Для синтеза и травления мы используем тандемный реактор: выход реактора для аэрозольного CVD синтеза ОУНТ служит входом для реактора травления (Рисунок 131), а для обработки использовался такой доступный, газообразный и мягкий окислитель как закись азота (N_2O). Часть аэрозоля синтезированных ОУНТ (с помощью метода Будуара) отбирали на выходе из реактора синтеза, смешивали с потоком N_2 и N_2O и направляли во второй реактор для травления. Время контакта во втором реакторе также фиксировали на уровне 6 с, при этом температура и концентрация N_2O варьировались соответственно от 500°C до 750°C и от 1% до 90%. Обработанные аэрозоли также собирали на нитроцеллюлозном фильтре. Углерод обычно восстанавливает оксид азота (I) с образованием азота и CO_2 при температурах T > 400°C ($C + 2\,N_2O \rightarrow CO_2 + N_2$), обозначая, тем самым, отправную точку для поиска оптимальных условий травления [311–313].

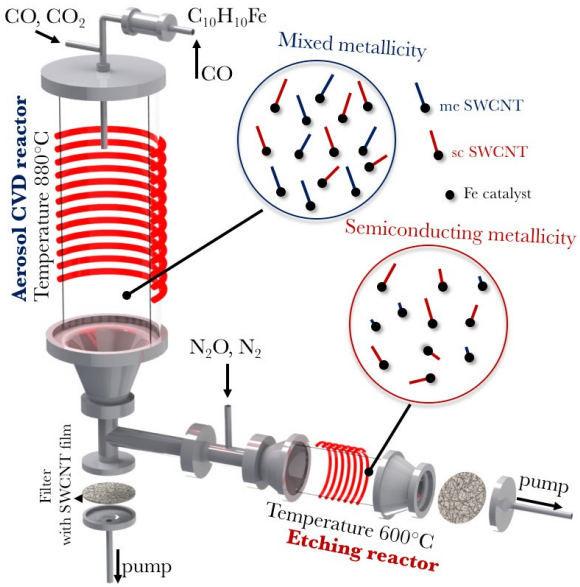


Рисунок 131. Схема использованного подхода с тандемным реактором для аэрозольного CVD и последующего аэрозольного травления ОУНТ с помощью N_2O.

Рисунок 132 обобщает влияние травления N_2O на структуру ОУНТ. Типичные оптические спектры (Рисунок 132a) выявляют значительные изменения в ансамбле ОУНТ: переходы между сингулярностями ван Хова зонной структуры ОУНТ, соответствующие металлическим нанотрубкам (M_{11}), исчезают, в то время как положения пиков для полупроводниковых видов (S_{11}, S_{22}) незначительно снижаются при среднем диаметре ОУНТ 1,3 нм. Таким образом, в отличие от большинства методов селективного травления, аэрозольная обработка N_2O сохраняет распределение нанотрубок по диаметрам [71]. Полученные данные согласуются с результатами КР спектроскопии (Рисунок 132b); наблюдается снижение интенсивности радиальных дыхательных мод, соответствующих хиральностям металлических ОУНТ, для пленок, обработанных N_2O. Более того, наблюдаемое отношение мод G^+/G^- увеличивается с 2.4 (исходные) до 3.4 (оптимальные условия обработки N_2O), что также является индикатором уменьшения количества металлических ОУНТ [314]. Кроме того, пленки ОУНТ, полученные после травления оксидом азота(I), демонстрируют изменения температурного коэффициента сопротивления: зависимость явно переходит от металлического к полупроводниковому поведению (Рисунок 132c)[315]. Следует отметить, что подобная процедура обработки N_2O, проведенная для аэрозолей нанотрубок, полученных в реакторе с использованием генератора искрового разряда, привела к аналогичным результатам.

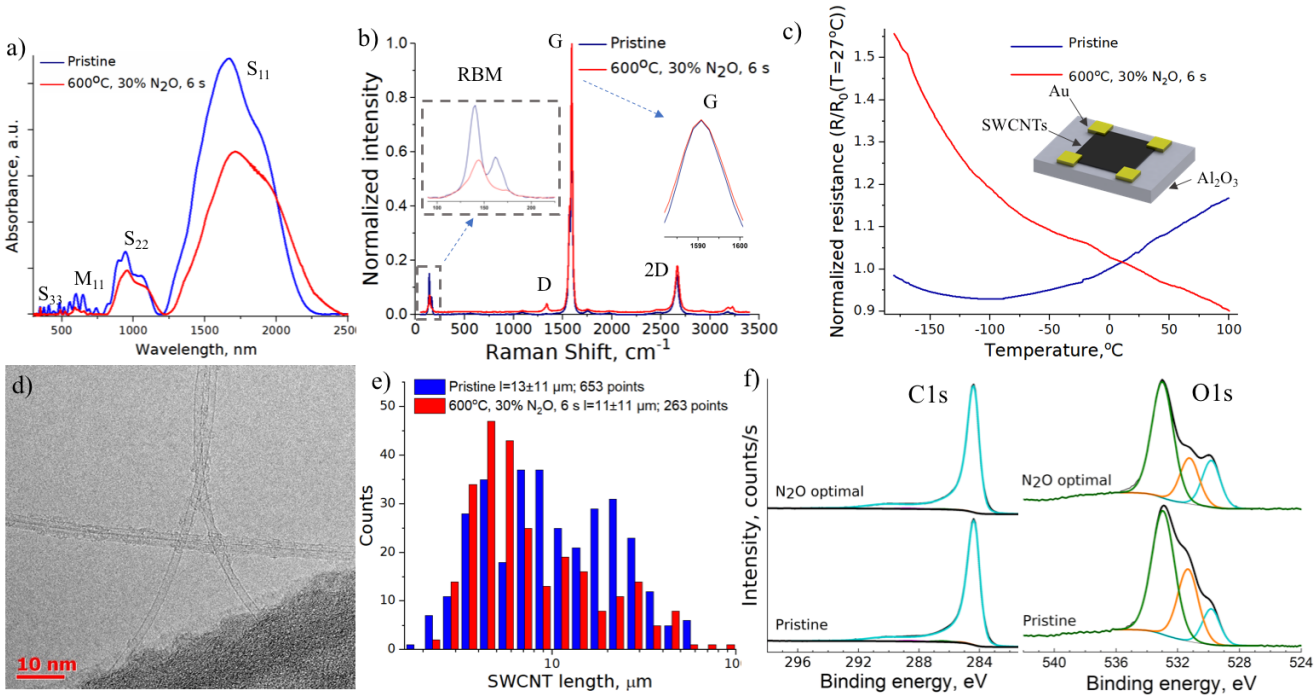


Рисунок 132. Влияние травления N_2O (оптимальные условия) на характеристики ОУНТ: (a) оптические спектры с вычтенной базовой линией; (b) КР спектры (с увеличенными областями дыхательных и G мод (врезки); (c) температурная зависимость сопротивления, (d) типичная снимки ПЭМ обработанных N_2O ОУНТ, (e) распределение ОУНТ по длинам на основе статистики РЭМ; (f) спектры РФЭС (область C1s и O1s). Синий цвет обозначает исходные, а красный — обработанные N_2O пленки ОУНТ.

Несмотря на наблюдаемое травление, полупроводниковые ОУНТ сохраняют структуру, что подтверждается ПЭМ и I_G/I_D. I_G/I_D снижается со 109 для исходных до 28 для обработанных N_2O пленок ОУНТ, по-видимому, из-за незначительного внедрения дефектов во время травления, в отличие, например, от обработки плазмой O_2 [316], которая значительно разрушает нанотрубки до $I_G/I_D \sim 2$. Следует отметить, что, в отличие от окисления аэрозоля нанотрубок избыточной концентрацией диоксида углерода ("CO_2 blade") [317], разработанный метод сохраняет длину нанотрубок в области селективного окисления согласно статистике РЭМ (Рисунок 132e) и измерениям дифференциальной подвижности аэрозолей (не приведены). Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 132f), вносимые дефекты не являются азот- или кислородсодержащими поверхностными группами, что совпадает с механизмами, наблюдаемыми при обработке графитовых углеродных соединений оксидом азота(I) [311–

313]. Это также согласуется и с данными КР спектроскопии (G-мода не сдвигается, что является косвенным признаком отсутствия легирования [318]). Таким образом, в отличие от других подходов к травлению, аэрозольная обработка N_2O сохраняет большую часть структуры ОУНТ, одновременно обогащая ансамбль полупроводниковыми нанотрубками.

Чтобы исследовать особенность работы предложенного метода и найти оптимальные условия травления, изучался вопрос об оптимальных условиях процесса. Оптическая спектроскопия использовалась как быстрый метод, позволяющий анализировать ансамбли ОУНТ с соотношением $R = \frac{s_{22}}{s_{22}+m_{11}} \cdot 100\%$ в качестве метрики [319,320], где s_{22} и m_{11}— интегральные интенсивности (площади пиков), соответствующие полупроводниковым и металлическим переходам, соответственно. Переход S_{22} был выбран для характеристики полупроводниковых ОУНТ, поскольку интенсивность пика S_{11} крайне чувствительна к наличию примесей на поверхности ОУНТ, включая дрейф под действием окружающей среды. Важно отметить, что R иллюстрирует качественную корреляцию между металлическими и полупроводниковыми нанотрубками. В настоящее время существуют и другие методы оценки соотношения металлических/полупроводниковых УНТ: исследования электронной дифракции с помощью «ПЭМ», способные определить хиральность отдельной ОУНТ по дифракционной картине [321], или отношение токов во включенном и выключенном состояния (I_{ON}/I_{OFF}) полевых транзисторов ОУНТ в качестве канала [322]. Однако эти методы либо требуют большой статистической выборки, либо дополнительных трудоемких этапов подготовки и измерений, что осложняет их экспрессное применение для десятков экспериментальных условий.

В общем случае эффективность травления зависит от температуры реактора, концентрации N_2O и длительности воздействия N_2O (времени контакта). Зафиксировав время контакта на уровне 6 с, исследовалось влияние температуры реактора дожигания (условия синтеза ОУНТ едины в рамках данного раздела) и концентрации N_2O на селективность травления (Рисунок 133а). Максимальное значение показателя селективности (R) в 97% достигается при 600°C и 30% N_2O (по сравнению с 67% для исходных пленок) согласно R-метрике, что почти одинаково для концентрации N_2O 50%, однако дефектность пленок выше: I_G/I_D равно 19 для 50% по сравнению с 28 для 30%,

поэтому 30% была выбрана в качестве оптимальной концентрации. При более высоких температурах травления N_2O дефектность нанотрубок увеличивается (Рисунок 133b). Более высокая температура увеличивает способность N_2O травить любые углеродные материалы, тем самым снижая селективность. Как уменьшение доли металлических нанотрубок, так и накопление дефектов приводят к значительному увеличению R_{90} (Рисунок 133c).

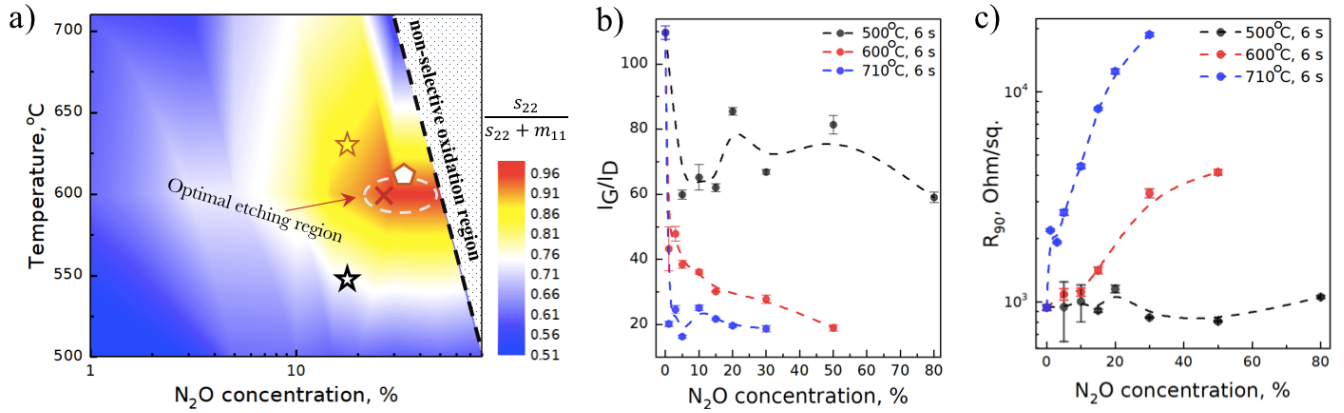


Рисунок 133. (a) карта оптимизации R-метрики, полученная из оптических спектров ОУНТ, протравленных при различных температурах и концентрациях N_2O (при фиксированном времени контакта 6 с), символы – параметры для будущего изготовления транзисторов. (b) I_G/I_D и (c) R_{90} в зависимости от концентраций N_2O и различных температур обработки.

Дополнительным доказательством селективности травления металлических ОУНТ является полевой эффект: изменение сопротивления пленки при изменении напряжения внешнего электрического поля. Для этой цели созданы тонкопленочные полевые транзисторы на основе каналов из ОУНТ с затвором на подложке. Ввиду высокой дисперсии данных были изготовлены в общей сложности ~7500 устройств с различной плотностью пленки ОУНТ и длиной канала полевого транзистора от 20 до 80 мкм (Рисунок 134a). Эффективность процесса травления определялась по соотношению токов во включенном и выключенном состоянии транзистора (I_{ON}/I_{OFF}); исследовались 4 различных режима травления N_2O (Рисунок 133a, пиктограммы). Чтобы правильно сравнить полевой эффект, необходимо было поддерживать постоянную толщину пленок ОУНТ.

Существуют различные методы инструментальной характеристики толщины плотности ОУНТ, такие как РЭМ, которая требует много времени и ресурсов и неприменима для большой статистики устройств, или оптическое поглощение, которое не

так просто использовать для пленок нанотрубок близких к порогу перколяции. Другой метод контроля плотности ОУНТ основан на вариации времени сбора ОУНТ на фильтре, однако, он не обеспечивает однородный перенос разреженной пленки, что приводит к неконтролируемому изменению плотности пленки. Альтернативой упомянутым выше методам, которую мы предлагаем в этой статье, является измерение удельного электрического сопротивления пленки в открытом состоянии R_{ON}/L_{CH} (при напряжении затвора -10 В) для учета как металлических, так и полупроводниковых ОУНТ в канале. Фактором, который может повлиять на предложенную метрику R_{ON}/L_{CH}, является изменение дефектности пленок, однако данные КР спектроскопии выявили лишь незначительные изменения концентрации дефектов в ОУНТ. Область R_{ON}/L_{CH} с максимальным количеством различных устройств составляет от $1{\cdot}10^4$ до $3{\cdot}10^4$ $\Omega/$мкм (Рисунок 134b). Для этой области наблюдается увеличение I_{ON}/I_{OFF} при обработке N_2O: с 1 – 10 для исходных пленок до $10\text{-}10^4$ для пленок, обработанных при 615°C, 30% N_2O (Рисунок 134c).

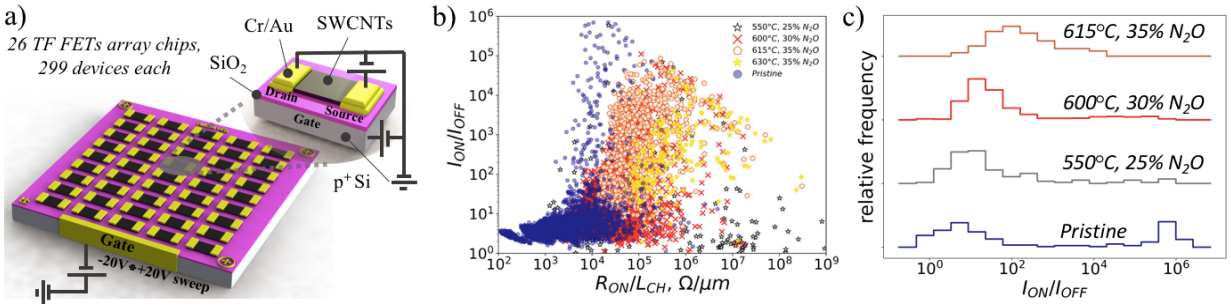


Рисунок 134. (a) схема массивов тонкопленочных полевых транзисторов; (b) распределение сопротивления открытого состояния, нормированного на длину канала (R_{ON}/L_{CH}) для исходных (синий) и обработанных N_2O пленок (желто-красные цвета); (c) распределение I_{ON}/I_{OFF} для транзисторов на основе ОУНТ исходных и обработанных N_2O пленок в диапазоне от 1 до 10^6.

Следует отметить, что производительность I_{ON}/I_{OFF} устройств на основе ОУНТ может достигать 10^7, в то время как для пленок, обработанных N_2O, значение ниже 10^6. Это может быть связано либо с неполным травлением металлических ОУНТ (R ~ 97%), либо с необходимостью дальнейшей оптимизации процедуры. Тем не менее, обработка N_2O в тандемном реакторе доказала свою эффективность как простой одностадийный метод получения пленок ОУНТ с высоким содержанием полупроводниковых трубок для их использования в качестве материала для транзисторов.

5.1.2 Функционализация аэрозоля однослойных углеродных нанотрубок

Помимо селективного окисления ОУНТ в аэрозоле был предложен и развит процесс адсорбции на поверхности нанотрубок диоксида азота тандемным способом. Сопротивление тонких пленок ОУНТ определяется в значительной мере контактным сопротивлением между нанотрубками, которые в случае «сопряжения» металлической и полупроводниковой нанотрубки формируют барьер Шоттки. Снижение или повышение уровня Ферми нанотрубок в пленке за счет так называемого p- или n- легирования, соответственно, позволяет нивелировать вклад барьеров Шоттки и снизить общее сопротивление как минимум в несколько раз. Важно отметить, что в данном случае под термином «легирование нанотрубок» понимается сложившийся в данной области концепт смещения уровня Ферми тем или иным способом, включающий в себя не только внедрение атомов в структуру материала (классическое определение легирования для полупроводников), но и смещение за счет адсорбции веществ (адсорбционное легирование) или в результате воздействия внешнего поля (электрохимическое легирование). Следует отметить, что проблема метода легирования нанотрубок является актуальной, например, для прозрачных электродов, используемых в качестве компонентов тачскринов, солнечных батарей, умных поверхностей и т.п. При этом предложенные методы обладают ограничениями; так, HNO_3 является эффективным с точки зрения снижения сопротивления, но не обладает даже краткосрочной стабильностью; $HAuCl_4$, который эффективен и позволяет получить рекордные значения, но снижает прозрачность электрода, увеличивает блеск, а также аналогично нестабилен; стабильные оксиды металлов, напротив не обладают высокой эффективностью. В данном случае было реализовано адсорбционное легирование тонких пленок ОУНТ с помощью диоксида азота (NO_2) с помощью тандемного подхода, когда выход из реактора аэрозольного CVD синтеза ОУНТ с помощью реакции Будуара становится входом во вторую печь для проведения обработки (25 – 400°C) в среде, содержащей NO_2 (Рисунок 135), концентрация которого варьировалась в диапазоне 0 – 50 об.%).



Рисунок 135. Схематичное изображение экспериментальной тандемной установки для синтеза аэрозоля ОУНТ и последующей обработки полученного материала диоксидом азота.

При оценке влияния концентрации NO_2 и температуры обработки на свойства получаемых пленок показано, что процедура приводит к резкому снижению R_{90}, достигая максимального 8-кратного падения по сравнению с исходными образцами (в данном случае использовались ОУНТ с R_{90} ≈1 кОм/□; Рисунок 136a). Неожиданным оказался эффект того, что при анализе влияния содержания NO_2 в диапазоне температур от 25 до 300°C, обнаружились схожие закономерности изменения R_{90}, а именно значительное снижение с последующим выходом на плато при высоких концентрациях NO_2. Однако, из-за технических ограничений разработанной системы подачи NO_2 исследование эффекта при низких концентрациях, где зависимость от T могла бы проявиться, было затруднено. Наблюдается отклонение от упомянутой зависимости по концентрации и при 400°C, когда R_{90} увеличивалось при концентрации NO_2 >10 об.%. Этот эффект может быть связан с окислением ОУНТ под действием NO_2, являющегося сильным окислителем, при более высоких температурах приводящим к образованию дефектов в структуре ОУНТ. Этот факт подтверждается данными КР спектров, показывающими рост отношения I_D/I_G при высоких концентрациях (Рисунок 136b), в то время как при температурах ниже 300°C заметного изменения степени дефектности (I_D/I_G) не наблюдается, что указывает на ограниченное ковалентное взаимодействие ОУНТ с NO_2 в этих условиях. Согласно спектрам поглощения

пленок (Рисунок 136c), увеличение концентрации NO_2 повышает степень легирования, что подтверждается постепенным исчезновением пиков S_{11}, S_{22} и M_{11}. Кроме того, наблюдается монотонное красное смещение G и 2D мод с увеличением концентрации NO_2, соответствующее p-легированию ОУНТ (Рисунок 136d). Несмотря на смещение G моды на 7 $см^{-1}$, указывающее на умеренную эффективность легирования [323], разработанный метод приводит к существенному снижению сопротивления и не увеличивает оптическое поглощение в видимой области спектра. Интересно, что ИК-спектры показывают только сдвиг пика Друдэ [324], т.е. пик Друдэ становится настолько интенсивным даже для пленки толщиной 50 нм, что пропускание не регистрируется, тогда как для, например, пленки толщиной 20 нм количество поверхностных групп, индуцированных NO_2, слишком мало для обнаружения на интенсивном плече массивного пика Друдэ (Рисунок 137).

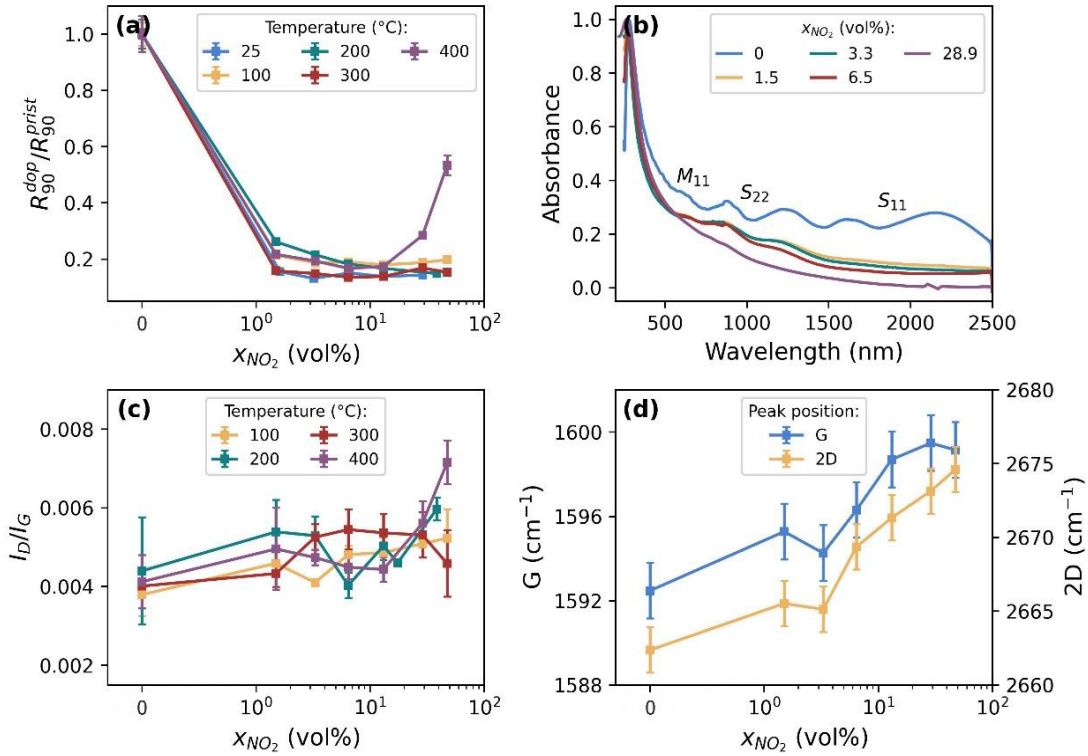


Рисунок 136. Эволюция (a) R_{90}, спектров оптического поглощения (b), I_D/I_G (c) и положения мод G и 2D КР спектров пленок ОУНТ в зависимости от концентрации NO_2 при обработке при 300°C.

На первый взгляд, температура обработки оказывает довольно ограниченное влияние на процесс легирования, о чем свидетельствует сопоставимое снижение эквивалентного сопротивления пленок. Однако, анализируя изменение сопротивления пленок со временем, мы обнаружили существенные различия в стабильности легирования образцов,

обработанных при разных температурах (Рисунок 138). Так, образцы, легированные при 25°C (комнатная температура), имеют гораздо более высокую скорость увеличения сопротивления (ниже стабильность легирования) по сравнению с образцами, обработанными при повышенных температурах. Этот факт также подтверждается онлайн ИК-измерениями образца комнатной температуры, показывающими быстрое уменьшение плеча от пика Друдэ в вакууме после обработки NO_2 (Рисунок 137) и измерениями спектров КР. Более того, данные показывают четкую тенденцию повышения стабильности легирования с ростом температуры обработки до 300°C. В целом, большинство образцов демонстрируют довольно схожую картину снижения легирования: резкое увеличение удельного сопротивления в течение первых нескольких дней после обработки (1,4-3,6-кратное увеличение за первые 10 дней) с последующим медленным выходом на плато ниже исходного уровня. Единственным исключением является образец комнатной температуры, который подвергается устойчивому снижению глубины легирования в течение длительного периода до почти полного восстановления исходного состояния.

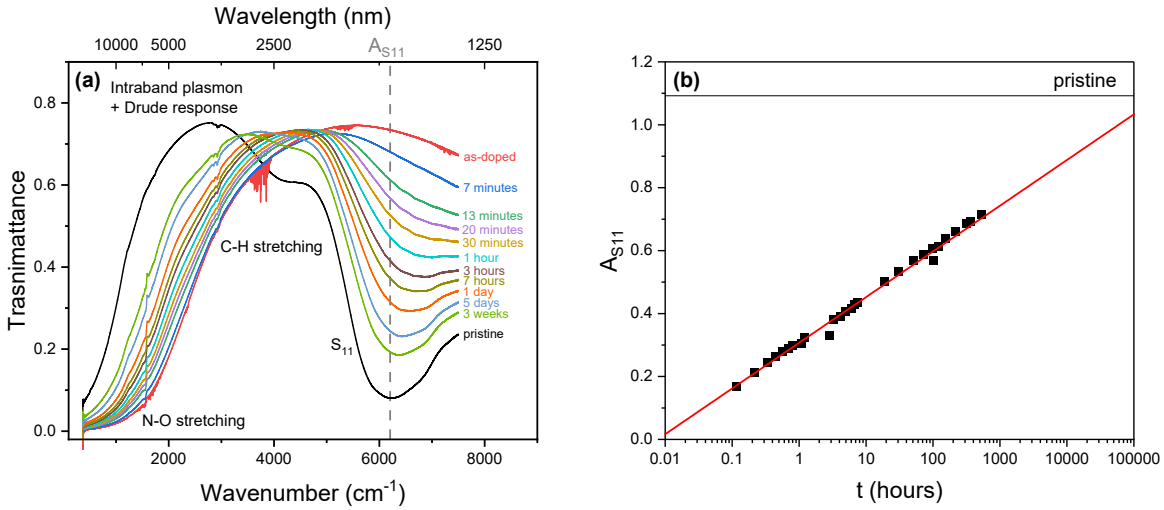


Рисунок 137. Эволюция ИК спектров ОУНТ, обработанных NO_2 и хранящихся при комнатной Т. Изменение спектра со временем указывает на низкую стабильность адсорбированных форм.

Стоит отметить, что через месяц образцы, обработанные при 300°C, демонстрируют увеличение сопротивления менее чем на 50% без дальнейших изменений в течение почти года. Достигнутая стабильность образцов, обработанных "горячим" NO_2, сама по себе является хорошим результатом по сравнению с распространёнными в области легирующими агентами p-типа, такими как азотная кислота (HNO_3) и тетрахлороаурат

водорода ($HAuCl_4$). Через 2 месяца образцы, легированные HNO_3 и $HAuCl_4$, показали увеличение сопротивления на 160% и 60% соответственно, по сравнению с 40% для образцов, легированных NO_2. Для всех протестированных легирующих агентов абсолютные значения R_{90} были сопоставимы. Таким образом, были получены R_{90} 59 Ом/□, 61 Ом/□ и 73 Ом/□ после легирования NO_2, $HAuCl_4$ и HNO_3, соответственно.

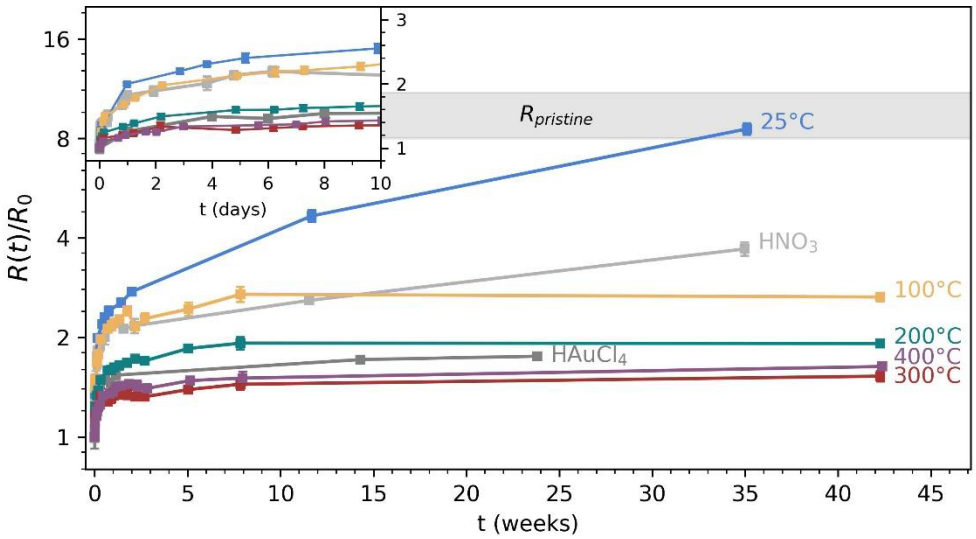


Рисунок 138. Сравнение временной стабильности пленок ОУНТ, обработанных 10 об.% NO_2 при разных Т, и пленок, легированных азотной и $HAuCl_4$ как распространёнными в области агентами.

Медленное увеличение сопротивления образцов, обработанных NO_2 при нагреве, указывает на высокую стабильность адсорбированных форм на поверхности ОУНТ. В общем случае температура обработки может влиять на термодинамику и кинетику процесса газовой адсорбции. Ранее адсорбция и реакции оксидов азота на углеродной поверхности были тщательно исследованы для саж, что было обусловлено исследованиями конверсии выхлопных газов при сгорании топлива [325,326]. Позже появилось больше исследований взаимодействия NO_2 с углеродными наноматериалами (мотивированных сенсорными применениями), включая ОУНТ и графен [327–331]. В литературе обсуждаются, как правило, два типа химического взаимодействия NO_2 с углеродом. При низких температурах преобладающим процессом считается адсорбция, тогда как повышенные температуры приводят к началу окислительно-восстановительных реакций с образованием газообразных продуктов (таких как NO, CO и CO_2). Несмотря на то, что с теоретической точки зрения адсорбция одиночной молекулы NO_2 на чистой поверхности ОУНТ считается слабой, ситуация кардинально может измениться для реальных

материалов на основе ОУНТ, обладающих реакционноспособными дефектными участками на поверхности нанотрубок и образующих пучки и/или соединения нанотрубок, что может способствовать появлению необычных форм адсорбции молекул.

В поисках лежащих в основе процессов, ответственных за наблюдаемые изменения стабильности легирования с температурой, были использованы методы термопрограммируемой десорбции (ТПД), с применением термогравиметрического анализатора, объединенного с масс-спектрометрией (ТГА-МС; Рисунок 139). Обнаружено, что обработанные NO_2 образцы теряют до 21% своей массы при постоянном нагреве до 600°C в токе Ar со скоростью 5°C/мин по сравнению с изменением всего на 6% для исходных нанотрубок, что указывает на большое количество адсорбатов на обработанных образцах. Их присутствие проявляется на кривых ДТГ в виде выраженных пиков при разных температурах, преимущественно в области ниже 300°C. Четко заметна тенденция сдвига пиков вправо с увеличением температуры обработки NO_2. МС анализ выходящего потока из камеры ТГА позволяет связать пики ДТГ с газообразными продуктами с определенным отношением массы к элементарному заряду (m/e). Рисунок 139 содержит только сигналы, представляющие наибольший интерес для m/e= 30, 44 и 46, соответствующие основным компонентам спектров ионизации NO/NO_2, CO_2 и NO_2, соответственно. Данные выявляют четкий сдвиг температуры десорбции NO_2 с увеличением температуры обработки, что подчеркивается постепенным изменением положения пика сигнала m/e= 46 со 100°C до 210°C. Однако «дегазация» ОУНТ не ограничивается только десорбцией NO_2. Мы наблюдали аналогичный эффект для сигнала m/e= 30, но с относительно другой шириной и формой пика по сравнению с сигналом m/e= 46. Фактически, сигнал m/e= 30 демонстрирует более длинные высокотемпературные "хвосты" и картину, схожую с кривой ДТГ (по крайней мере, в области ниже 400°C), что может быть связано с присутствием адсорбированного NO, образовавшегося, вероятно, во время обработки и/или реакции восстановления NO_2, протекающей на поверхности ОУНТ. Этот факт также подтверждается профилем сигнала m/e= 44, соответствующего CO_2, с характерными пиками, аналогичными кривой m/e= 30, что указывает на окисление углерода NO_2.

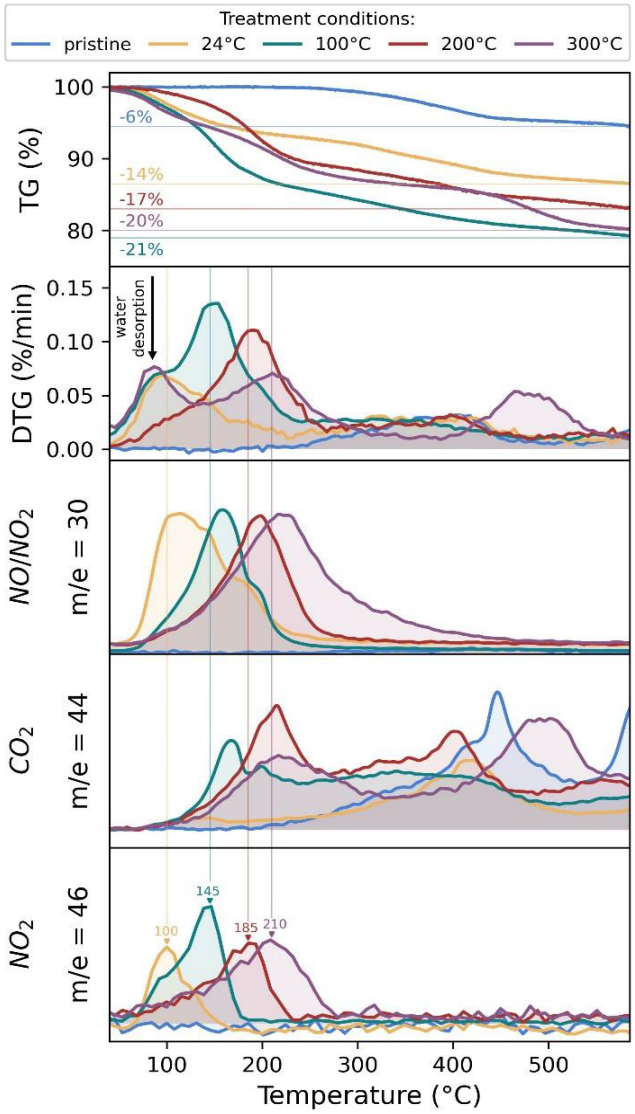


Рисунок 139. Термический анализ и термопрограммируемая десорбция с масс-спектрометрическим анализом (m/e 30, 44, 46) ОУНТ, обработанных 10 об.% NO_2 при разных Т.

Тем не менее, ТГА-МС прямо подтверждает более высокую стабильность адсорбированных азотсодержащих видов на поверхности ОУНТ для образцов, обработанных при высоких температурах, что приводит к более долговременному легированию (как обсуждалось в предыдущем разделе). Однако это не дает достаточных доказательств природы формы, отвечающей за высокую стабильность легирования. С учетом низкой прозрачности образцов в области ИК, использовался метод РФЭС для исследования химического состояния поверхностных видов. Важно отметить, что так как метод требует высокого вакуума, то детектировались только сильно связанные поверхностные виды, в то время как остальные формы скорее всего десорбировались.

Оценка содержания азота из обзорного анализа (если пересчитать на NO_2) ниже, чем по данным ТГА-МС (Таблица 8). Наблюдается незначительное изменение атомной концентрации азота с 1,4 ат.% при комнатной Т до 2,2 ат.% для образца, обработанного при 300°С. Во всех образцах углерод был основным компонентом (~90 ат.%). Значительное количество кислорода, обнаруженное в образцах, может происходить от подложки Si/SiO_2. ОУНТ также содержат едва обнаруживаемые остатки Fe катализатора.

Таблица 8. Состав исходных и обработанных NO_2 при разных Т образцов ОУНТ (данные РФЭС).

Образец	**C, ат.%**	**N, ат.%**	**O, ат.%**	**Si, ат.%**	**Fe, ат.%**
исходный	91,2	<0,2	5,7	2,5	0,3
25°C	91,5	6,4	0,5	1,4	0,2
100°C	91,5	6,4	0,4	1,5	0,2
200°C	91,6	6,3	0,4	1,5	0,2
300°C	88,3	8,8	0,5	2,2	0,2

Анализ C1s пика спектров РФЭС обнаруживает сильную асимметричную линию sp^2-углерода для всех образцов (Рисунок 140a). Устойчивое красное смещение положения sp^2-пика с 284,6 эВ для исходного образца до 284,2 эВ для образца, обработанного при 300°С, указывает на перенос заряда от ОУНТ (легирование) [332]. В то же время наблюдается небольшое увеличение интенсивности высокоэнергетического "хвоста", обусловленного окислением углерода и присутствием кислородсодержащих функциональных групп (таких как C-O, C=O и т.д.). Однако их вклад в результирующие спектры ограничен несколькими процентами, что подтверждается содержанием углерода ~90% во всех образцах. Поскольку большая часть сигнала кислорода поступает от подложки, спектры области O1s определены компонентами Si-O/O-SiO (Рисунок 140b). Тем не менее, рост интенсивности высокоэнергетической части спектров, наблюдаемый для обработанных образцов, указывает на присутствие NO_x групп, связанных с поверхностью углеродных нанотрубок [333].

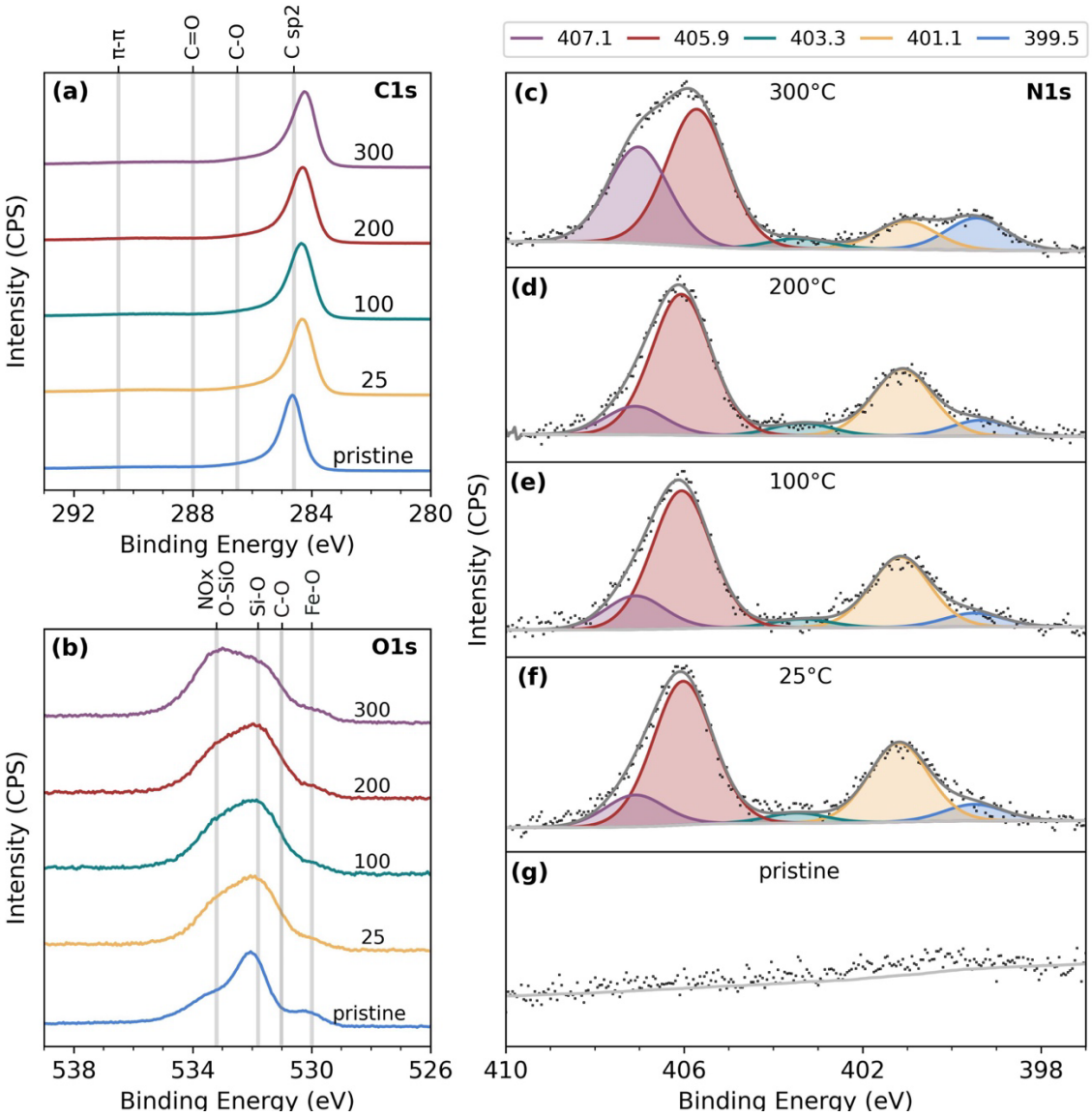


Рисунок 140. РФЭС-анализ ОУНТ, обработанных NO_2 при разных температурах: эволюция областей C1s (a) и O1s (b), разложение области N1s (c)-(g). Вертикальные серые линии и соответствующие метки в верхней части a) и b) указывают возможные химические связи.

Анализ N1s выявил присутствие форм азота с разных форм на поверхности обработанных ОУНТ (Рисунок 140c-g). Учитывая ранее опубликованные результаты РФЭС для адсорбции NO_2 на поверхности ОУНТ при низких температурах (150-200 K) [334,335], а также для адсорбции на поверхности оксидов металлов [336] но пять различных спектральных компонент со следующими энергиями связи: 407,1, 405,9, 403,3, 401,1 и 399,5 эВ. Компонента с наивысшей энергией, как полагается, связана с функциональной группой NO_3^-, соответствующей высшей степени окисления азота (+5).

Пик при 405,9 эВ может быть связан с NO_2, стабилизированным на углеродной поверхности и/или функциональной группой NO_3^{2-} со степенью окисления +4. Компоненты при 403,3 и 401,1 эВ предположительно соответствуют NO в димеризованной (N_2O_2) и стабилизированной на поверхности (NO^-) формах соответственно. Низкоэнергетический пик, наблюдаемый в основном в образце, обработанном при 300°C и связанный с почти нулевой степенью окисления азота, может быть связан с включением азота в дефектную решетку ОУНТ в пиррольной форме [337].

Обнаруживается довольно схожая картина N1s с двумя сильными компонентами (Рисунок 140c-g) при 405,9 и 401,1 эВ соответственно, что согласуется с ранее опубликованными результатами для ОУНТ, отсортированных по металличности, при 100 K [335]. Незначительное изменение распределения пиков наблюдается для образцов, обработанных в диапазоне от 25 до 200°C, ограничиваясь небольшим уменьшением интенсивности компоненты 401,1 эВ и увеличением интенсивности компоненты 407,1 эВ (Таблица 9). В отличие от этого, ОУНТ, обработанные при 300°C, демонстрируют резкое увеличение компонент 407,1 и 399,5 эВ, связанных с NO_3^- и включением азота соответственно, а также уменьшение вклада NO^- (401,1 эВ) и небольшое красное смещение компоненты NO_2 (405,9 эВ). Появление сильной высокоэнергетической компоненты при 407,1 эВ свидетельствует в пользу более высокой стабильности легирования образцов, обработанных при 300°C, так как NO_3^- считается одним из самых долгоживущих адсорбатов на поверхности нанотрубок [338,339]. Одним из вероятных путей его образования является следующая поверхностная реакция: $2NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$ [340], и температура 300°C может быть достаточной для преодоления ее энергетического барьера. В этом случае сопутствующее уменьшение компоненты NO^- в РФЭС может показаться неожиданным результатом. Однако дальнейшая эволюция NO^- через реакцию с NO_2 и/или десорбцию все еще возможна, что отчасти может объяснить наблюдаемое несоответствие. Таким образом, анализ РФЭС ОУНТ, обработанных NO_2, выявил присутствие сильно связанных азотсодержащих соединений на поверхности. Резкое увеличение содержания азота, сопровождаемое ростом интенсивности компоненты NO_3^- при обработке при 300°C предложено в качестве основного «источника» сильной адсорбции.

Таблица 9. Разложение сигнала N1s РФЭС на компоненты для ОУНТ, обработанных NO_2.

$T_{обработки\ NO2}$	Доля компонента, %				
	NO_3^-	NO_2, NO_3^{2-}	N_2O_2	NO^-	*Пиррольный N*
25°C	11,0	51,5	3,6	28,1	5,8
100°C	11,5	53,2	3,2	26,8	5,2
200°C	13,6	50,6	4,8	24,7	6,3
300°C	28,2	48,5	3,5	9,1	10,7

Важно отметить, что разработанная технология вносит важный вклад в преодоление компромисса между стабильностью, эффективностью и прозрачностью при легировании нанотрубок (Рисунок 141) с помощью новой технологии ОУНТ, сочетающей высокую эффективность и стабильность и использующей высокотемпературную обработку аэрозоля или пленки ОУНТ в атмосфере, содержащей NO_2. Важно подчеркнуть технологическую эффективность текущего подхода, поскольку он тандемно соединяется с методом аэрозольного CVD, обеспечивая быстрый, непрерывный и масштабируемый синтез ОУНТ с последующим легированием в аэрозольной фазе. Процесс может быть организован безотходно (NO_2 легко отделяется от выхлопных газов вымораживанием ($T_{кипения}$=21 °C) и используется повторно), что значительно снижает не только стоимость, но и воздействие технологии на окружающую среду.

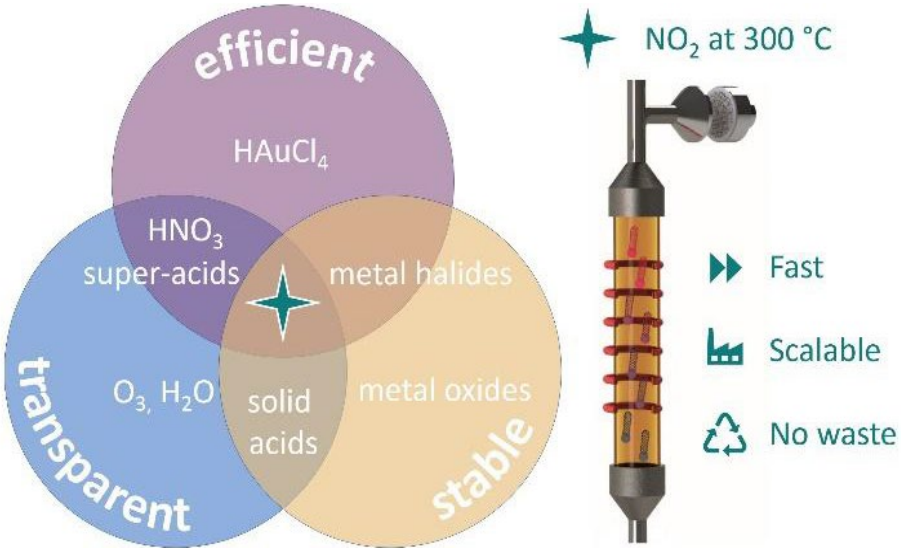


Рисунок 141. Сравнение разработанного метода с другими легирующими агентами.

5.1.3 Распределения однослойных углеродных нанотрубок в другой фазе тандемным методом

В качестве метода тандемной функционализации аэрозоля нанотрубок был также развит способ внедрения другой фазы с последующим образованием распределенного композиционного материала, закрывая тем самым триаду воздействия на аэрозольные частицы: окисление, модификация, смешение. В рамках работы аэрозоль ОУНТ смешивался со взвешенными частицами катодного материала литий-ионных батарей ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NMC622)), осаждаясь затем на поверхность заранее подготовленной пленки нанотрубок (Рисунок 142). Подобная процедура позволяла получить готовый к последующим технологическим операциям катодный элемент без использования жидкостей (включая, например, токсичный N-метилпирролидон) и полимерных связующих (байндеров), обеспечивая при этом близкие и даже несколько превосходящие значения стабильности и емкости.

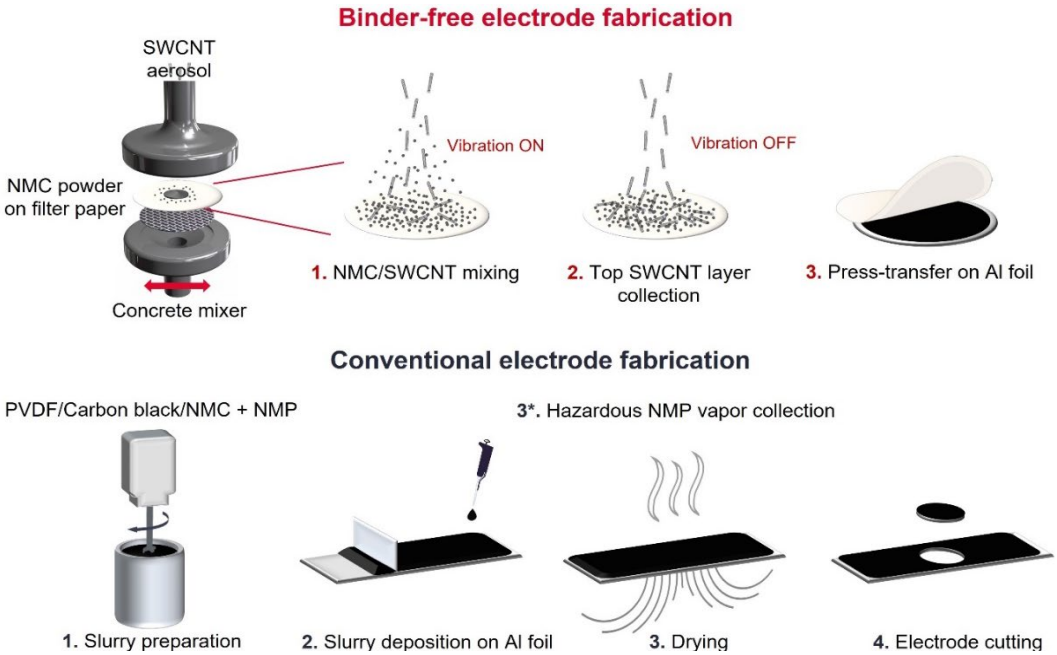


Рисунок 142. Схемы изготовления катодов без связующего (этот раздел), классическим методом.

Рисунок 143 содержит снимки РЭМ NMC622, использованного в настоящей работе, и морфологию электродов, приготовленных разными методами. Сравнение снимков РЭМ не обнаруживает существенных различий между двумя образцами. Это ожидаемо, так как для обоих подходов использованы одни и те же частицы NMC622, в то время как проводящие добавки ОУНТ и сажа (< 50 нм) едва различимы при таком малом увеличении. Тем не

менее, электрические измерения четырехконтактным методом показали, что композитный электрод NMC с ОУНТ имеет высокую электрическую проводимость $\sim 5 \cdot 10^3$ См/м по сравнению с 17 См/м для традиционного электрода.

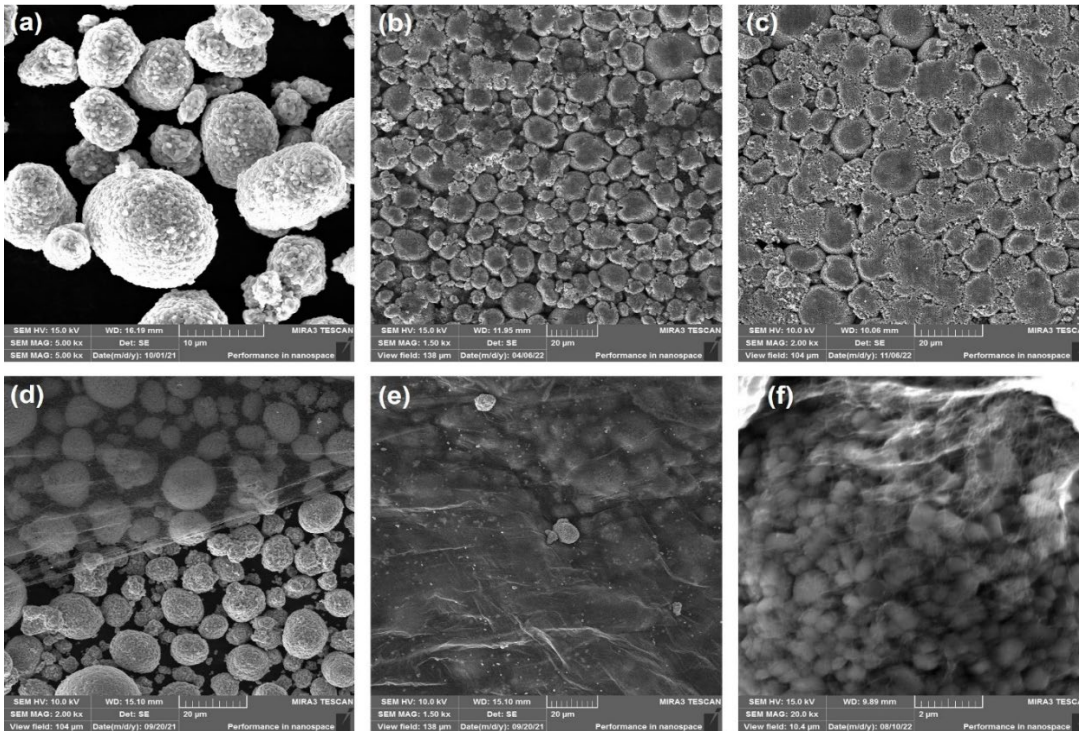


Рисунок 143. Снимки РЭМ :(а) частиц NMC622, композитный электрод с NMC622 с (б) связующим PVDF и (в) ОУНТ. Морфология композитного электрода ОУНТ/NMC622 с (d) отсутствием вибрации, (e) слабой вибрацией и (f) сильной вибрацией.

Равномерное покрытие частиц NMC нанотрубками является ключевым для стабильности и высокой производительности электрода. В данной работе это достигнуто за счет интенсивной вибрации порошка NMC в потоке аэрозоля ОУНТ. Фактически, интенсивность вибрации резко влияет на морфологию композита ОУНТ/NMC. Образцы, изготовленные без вибрации, показывают очень компактный и прозрачный слой ОУНТ, сформированный поверх частиц NMC622 (Рисунок 143d) с очень слабой связью между ОУНТ и частицами. Частицы NMC622 отделяются от композита при обращении с электродами, что подтверждает слабую связь между нанотрубками и NMC622. Слабая вибрация (Рисунок 143e) держателя фильтра улучшает перепутывание частиц, но проблемы с отслоением порошка при обращении все еще сохраняются. Использование мощного вибратора для бетона значительно изменило морфологию электрода, при этом

ОУНТ равномерно покрыли все частицы NMC622 (Рисунок 143f) за счет успешного «витания» (флюидизации) частиц NMC622 на аэрозольном фильтре.

Для оценки электрохимических характеристик электродов ОУНТ/NMC были проведены измерения скоростных характеристик как для электродов ОУНТ/NMC, так и для эталонных электродов NMC (Рисунок 144a). Работы проводились совместно с командой Проф. Т. Каллио (Финляндия). Общие результаты по скоростным характеристикам и циклированию показывают, что производительность электрода без связующего ОУНТ/NMC аналогична производительности эталонного электрода NMC. Следует отметить, что доля проводящего углерода в эталонном электроде NMC в два раза выше, чем содержание ОУНТ в электроде ОУНТ/NMC, тогда как ранее сообщалось, что ОУНТ не могут полностью заменить проводящий углерод в электродах батарей при использовании процесса изготовления электродов на основе суспензии [22]. Эти измерения скоростных характеристик предполагают, что ОУНТ могут удовлетворительно функционировать как проводящая добавка в композитном электроде, полностью заменяя традиционный проводящий углерод. Эталонный NMC и электроды ОУНТ/NMC обеспечивают емкость 173 и 178 мАч/г при скорости 0,2C (1C соответствует разрядке устройства за 1 час, 0,2C – 5 ч), соответственно, то есть при низких скоростях разрядки ОУНТ эффективно обеспечивают электропроводность. Увеличение скоростей меняет тенденцию, и для референса емкость 140 мАч/г при 5C, в то время как электрод ОУНТ/NMC может обеспечить только 135 мАч/г при этой скорости. Оба этих значения находятся в хорошем диапазоне емкости для разряда при высокой скорости [22, 24, 25].

Рисунок 144b иллюстрирует циклическое поведение обоих типов исследуемых структур электродов в полуэлементах при скорости 1C в диапазоне потенциалов 3,0-4,4 В по протоколу гальваностатического заряда-разряда. Удельная емкость электрода ОУНТ/NMC составляет 146 мАч/г в первом цикле, что выше по сравнению с емкостью 141 мАч/г эталонного электрода NMC. Сохранение емкости после циклирования показывает, что электрод без связующего ОУНТ/NMC достигает более высокого сохранения 97% по сравнению с эталонным NMC с 95%. Эти значения емкости незначительно отличаются от значений, полученных при измерениях скоростных характеристик, что объясняется

разницей в программах заряда. Ячейки заряжаются с использованием постоянного тока — постоянного напряжения во время теста на скоростные характеристики, но в режиме постоянного тока при измерении 50 циклов заряда-разряда. Сохранение емкости электрода ОУНТ/NMC после измерений скоростных характеристик ниже, чем сохранение емкости после 50 циклов при 1C, что объясняется различным протоколом заряда во время измерений скоростных характеристик. Постоянное напряжение при 4,4 В могло частично окислить ОУНТ и спровоцировать быстрое разрушение электрода ОУНТ/NMC.

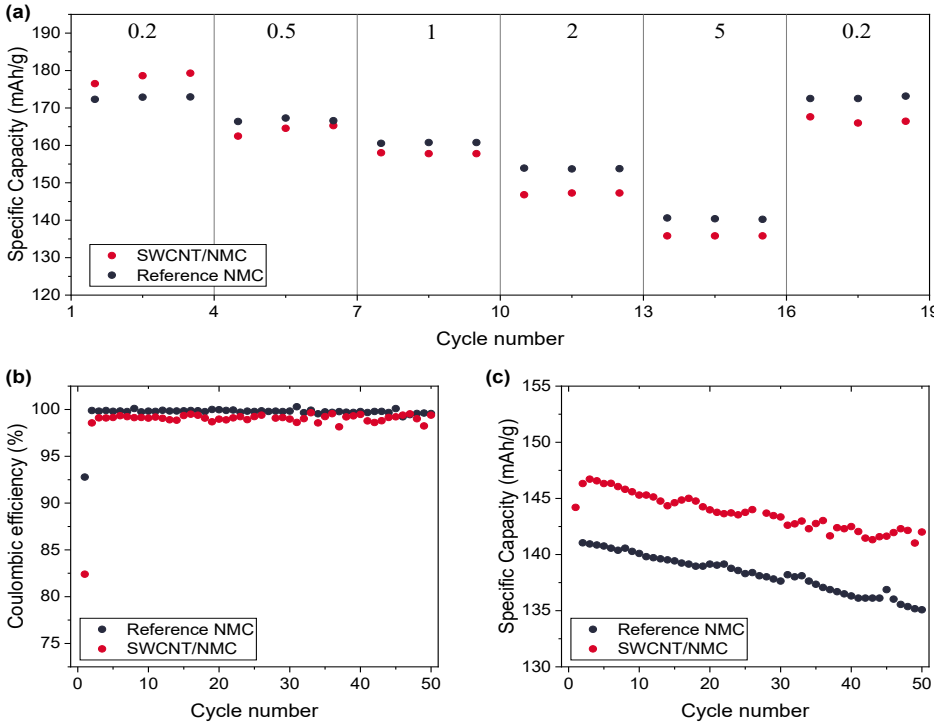


Рисунок 144. Разрядная емкость полуэлемента положительного электрода NMC622 с традиционным связующим PVDF (Эталонный NMC) и без связующего полимера ОУНТ/NMC622. (a) измерения емкости при 0,2, 0,5, 1, 2 и 5 C в диапазоне потенциалов 3,0-4,4 В; эволюция кулоновской эффективности (b) и удельной емкости (c) при циклировании.

Таким образом, замена связующего и проводящих углеродных добавок небольшим количеством высококачественных ОУНТ не только упрощает процесс изготовления, но и, как минимум, не снижает характеристики по сравнению с традиционными катодами на основе суспензии. С точки зрения устойчивости, устранение связующего и мокрой обработки облегчает изготовление электродов и готовность к рециклингу. Эти особенности не только снижают потребление природных ресурсов, но и способствуют экологически чистой экономике для батарей.

5.2. Модификация нанотрубок при осаждении

5.2.1 Термофоретическое осаждение ориентированных пленок нанотрубок

Осаждение аэрозоля нанотрубок с целью формирования тонкой пленки или индивидуальных ОУНТ на подложке, как правило, производится с помощью фильтрации на нитроцеллюлозной мембране или диффузионно на твердую подложку, соответственно. Известны процессы осаждения нанодисперных аэрозолей во внешних полях, например, под действием электростатических сил. Явление термофореза хорошо известно в аэрозольной науке [341,342]. Кратко, когда аэрозольные частицы находятся в поле градиента температуры, возникает дополнительная сила (так называемая термофоретическая сила), упрощенно, из-за более высокой кинетической энергии окружающего газа, приходящей с более горячей стороны [343]. Это, в свою очередь, приводит к дополнительной компоненте движения аэрозольных частиц в направлении, обратном градиенту, т.е. к осаждению на холодной стороне. Теоретическая база также хорошо разработана для свободномолекулярного ($Kn = \lambda/d_{\text{част}} >> 1$; Kn — число Кнудсена; λ — средняя длина свободного пробега молекул газа (~60 нм для чистого CO при стандартных условиях); $d_{\text{част}}$ — диаметр частицы) и квазиконтинуального режимов ($Kn << 1$) для сферических частиц [341–343]. Что касается аэрозолей, содержащих цилиндрические частицы, было опубликовано несколько моделей и экспериментов, описывающих их поведение [344–348]; эти модели обычно предоставляют феноменологические или полуфеноменологические коэффициенты для конкретных режимов. Для повышения точности оценок градиента температуры ($\nabla T = (T_{\text{гор}} - T_{\text{хол}})/L$) и чтобы убедиться в отсутствии градиента температуры внутри подложки, расположенной на холодной пластине, выполняллось моделирование методами вычислительной гидродинамики (Рисунок 145). Обнаружено, что T газа вблизи подложки аналогична T холодной пластины, в то время как кварцевая подложка изотермична в зоне осаждения (здесь не показано). Распределение потока с изолиниями является ламинарным в зоне осаждения (Рисунок 145c). Ожидаемая линейна скорость 10 м/с (поток 3 л/мин через канал с сечением 0,05 см^2) ниже наблюдаемой из-за заметного нагрева газа. Таким образом, использование измеренного на обкладках ∇T обосновано для анализа данных.

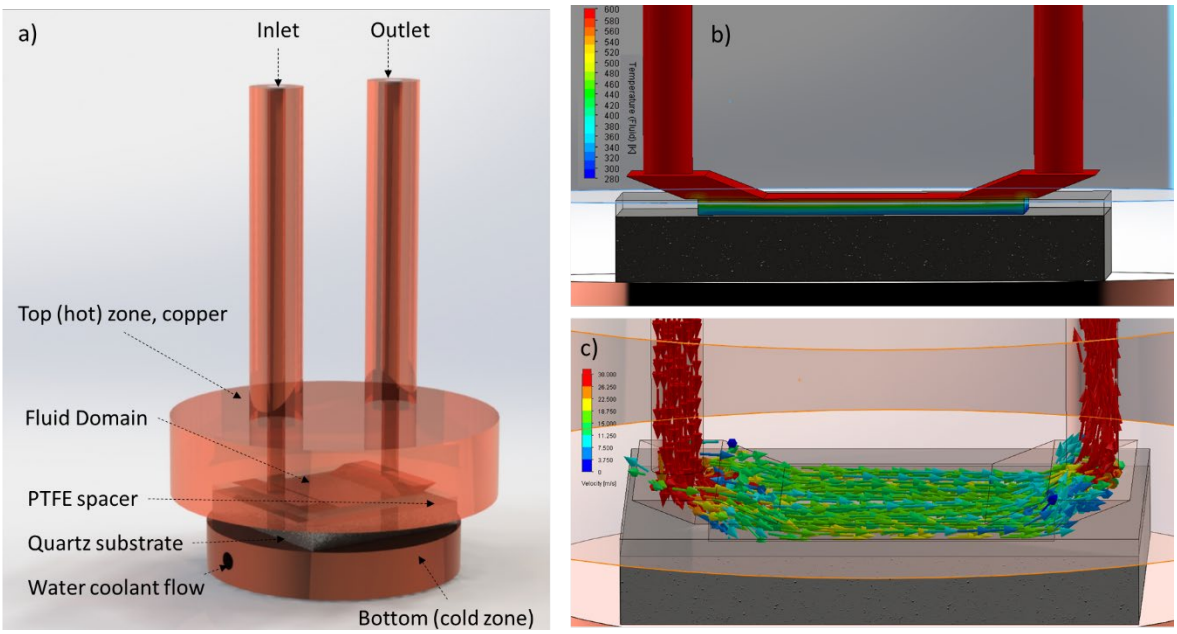


Рисунок 145. Общий вид (a), распределение температуры (b) и потока (c) в жидкой среде термофоретической камеры (температура горячей и холодной зон – 283 и 600 K, соответственно; расстояние между квадратными горячей и холодной пластинами (1 см^2) составляет 0,5 мм; входной поток 3 л/мин, давление на выходе 1 атм; автоматическая сетка).

Рисунок 146 содержит результаты исследования осаждения аэрозоля ОУНТ в термофоретической камере при различных градиентах температуры и скоростях потока. Наблюдалась интуитивная зависимость: более высокие скорости потока через камеру приводили к более высоким концентрациям аэрозольных частиц, измеренным анализатором дифференциальной подвижности на выходе (Рисунок 146a). Действительно, естественно ожидать, что чем дольше аэрозольные частицы находятся в камере (время контакта), тем выше шансы осаждения. Использованные ОУНТ представляли собой индивидуальные цилиндрические объекты диаметром ~1,5–5 нм (отдельные нанотрубки или небольшие агломераты) со средней длиной около 10 мкм. Тем не менее, как аэрозоль, нанотрубки проявляют себя подобно жестким сферам диаметром около 60 нм (Kn ~1), попадая в переходный режим между свободномолекулярным и квазиконтинуальным. Переходный режим слабо изучен теоретически наукой об аэрозолях в настоящий момент. Интересно, что результаты четко показывают (Рисунок 146a) отсутствие влияния термофоретического осаждения на распределение частиц по размерам. Действительно, по мере того как общая концентрация частиц постепенно уменьшается с уменьшением

скорости потока (что соответствует более длительному времени контакта внутри камеры), распределение частиц по размерам остается практически неизменным (Рисунок 146a). Таким образом, термофоретическая камера подходит для различных аэрозолей УНТ и в основном сохраняет распределение частиц по размерам. Тем не менее, влияние градиента температуры и скорости потока совпадает с теоретическими предсказаниями (Рисунок 146): прямая зависимость степени осаждения от ∇T и обратная от скорости потока.

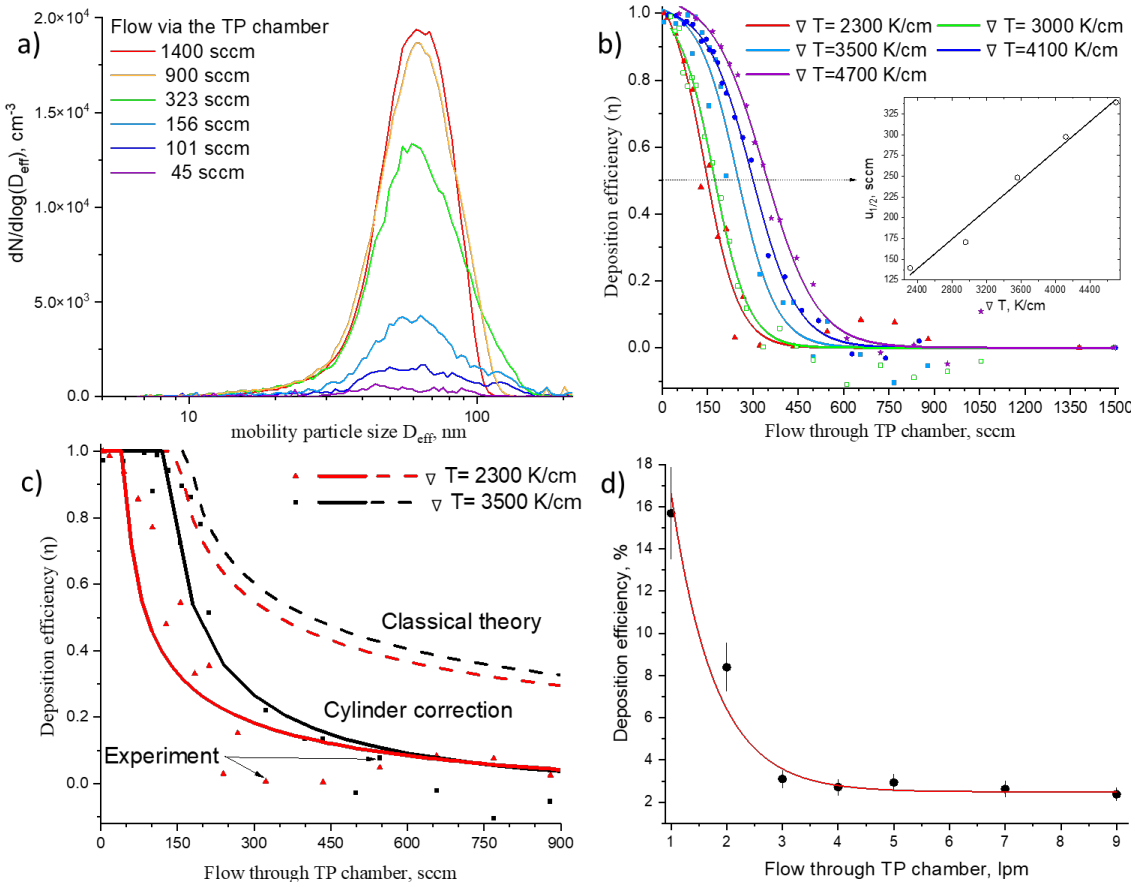


Рисунок 146. a) – распределения аэрозолей ОУНТ по эффективному размеру частиц, измеренные после частичного осаждения в термофоретической камере (3 500 К/см) при различных скоростях потока; b) зависимость эффективности осаждения от различных скоростей потока и градиентов температуры; скорость потока, необходимая для осаждения половины аэрозольных частиц ($u_{1/2}$) для разных градиентов температуры (врезка); c) сравнение экспериментальных (точки) и теоретических (пунктирные линии для сферических частиц; сплошные линии с цилиндрической поправкой) значений эффективности осаждения для двух градиентов температуры; d) эффективность осаждения, измеренная при экстремально высоком градиенте температуры (20 000 К/см) и высоких скоростях потока (до 9 л/мин).

Немногие работы описывали ориентацию индивидуальных цилиндрических аэрозольных частиц под действием силы сдвига, индуцированной потоком. В 1994 году Бернштейн и Шапиро изучали аэрозоль стеклянных микростержней, наблюдая ориентацию в ламинарном потоке при числах Рейнольдса (Re) выше ~500 [349]. Действительно, при низких Re сила свдига потока относительно слаба по сравнению с броуновским движением аэрозолей, в то время как при высоких Re сила доминирует над пространственной ориентацией цилиндрических аэрозольных частиц. Десять лет спустя Jianzhong и соавторы объединили упомянутый эксперимент с численным моделированием, подтверждающим ключевую роль высоких чисел Рейнольдса (> ~1000) для достижения ориентации в ламинарном режиме ($0 < Re < 2300$) [350]. Следует отметить, что силы сдвига и термофореза ортогональны, что позволяет рассматривать их влияние как независимые.

Упомянутые выше эксперименты (Рисунок 146) включали скорости потока, соответствующие $Re < 100$ (расстояние между холодной и горячей пластиной составляет 0,5 мм). Чтобы увеличить кажущуюся скорость потока и одновременно сохранить определенную эффективность осаждения, мы уменьшили расстояние между пластинами до 0,15 мм (что соответствует градиенту температуры до 20 000 К/см) и увеличили скорость потока. Здесь число Рейнольдса определяется как [342]:

$$Re = \frac{\rho v D_{hydr}}{\mu} \qquad (20)\,,$$

где μ — динамическая вязкость (~$1{,}7 \cdot 10^{-5}$ Па·с для CO), ρ — плотность газа (1,25 кг/м^3 для CO), v — скорость потока через камеру (пропорциональная объемной скорости) в м/с, а D_{hydr} — гидравлический диаметр (для прямоугольных щелей это $2ab/(a+b)$, где a и b — длина и ширина). При таких условиях объемная скорость через камеру 5 л/мин примерно соответствует Re ~ 1100. Рисунок 146d показывает, что даже для экстремально высоких градиентов температуры (20 000 К/см) основное соотношение остается тем же, и эффективность осаждения не пренебрежимо мала. Важно подчеркнуть, что низкая эффективность осаждения <10% также может быть полезна, поскольку она обеспечивает однородность пленки вдоль пути потока. Рисунок 147 содержит результаты РЭМ, соответствующие различным скоростям потока до 7 л/мин. Мы использовали случайно

ориентированные пленки ОУНТ на фильтре в качестве нижнего ориентира (Рисунок 147a), в то время как ориентированные "леса" углеродных нанотрубок служили в качестве эталона (100%). Результаты коррелируют с предыдущими исследованиями микрометровых цилиндров [349,350] и позволяют предположить, что сила сдвига – ключевой фактор, ответственный за ориентацию ОУНТ в аэрозольном состоянии.

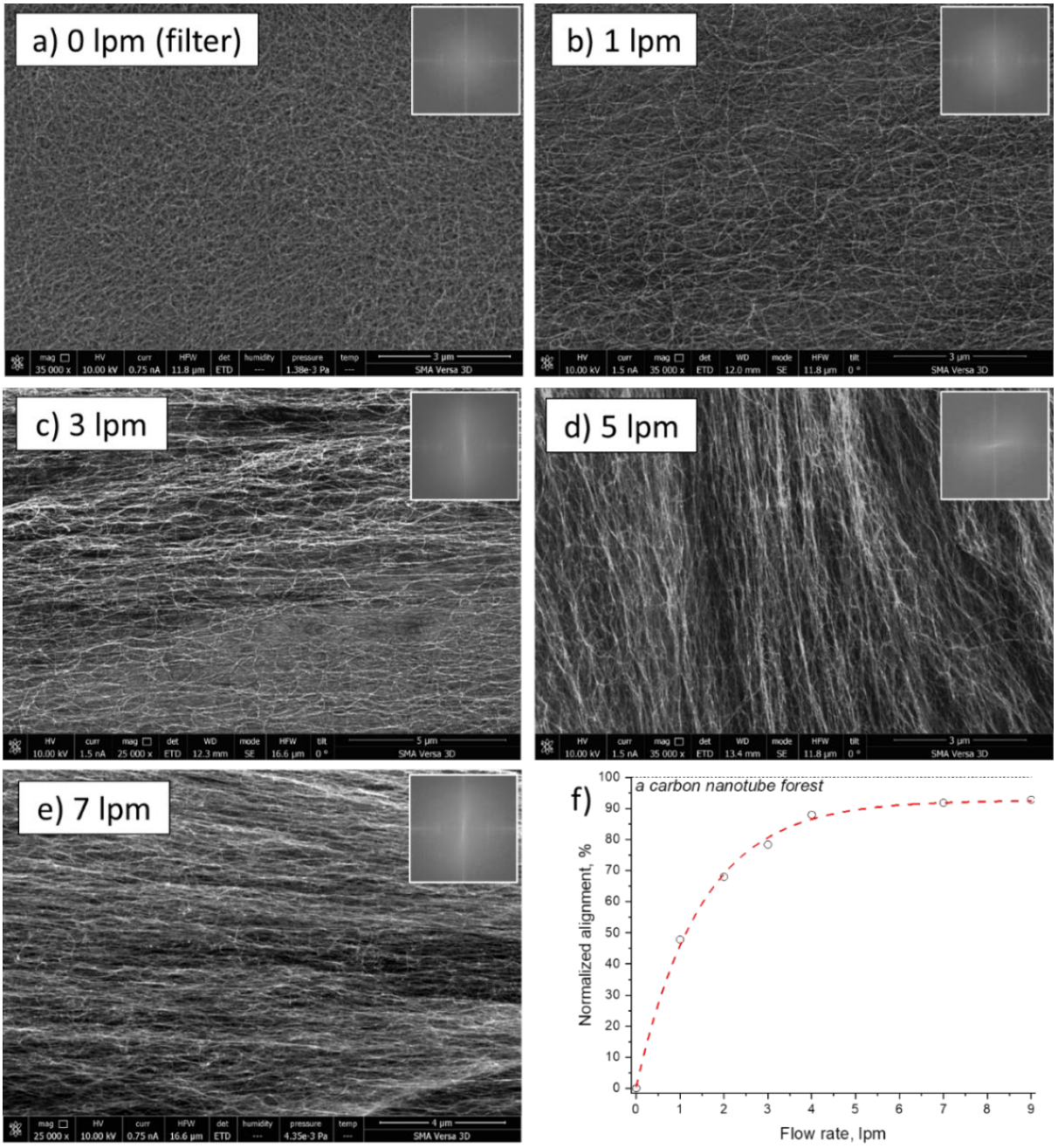


Рисунок 147. Типичные снимки РЭМ тонких пленок ОУНТ, полученных при различных скоростях потока в термофоретической камере (a – 0 л/мин (осаждение на фильтр); b – 1 л/мин; c – 3 л/мин; d – 5 л/мин; e – 7 л/мин) и зависимость нормированной ориентации от потока в камере.

Зависимость поляризации исследовалась на длине волны 550 нм (Рисунок 148a). Наблюдается определенное увеличение степени поляризации (пропорциональна разнице между максимальным и минимальным пропусканием; $(T_{max}-T_{min})/(T_{max}+T_{min})$), что косвенно подтверждает данные РЭМ. Небольшая степень поляризации, наблюдаемая для фильтрованного случайно ориентированного образца, может быть вызвана неоднородностями материала фильтра [81]. Угловая зависимость R_{90} исследовалась с помощью четырехконтактного метода. В отличие от случайно ориентированных пленок ОУНТ, собранных на фильтрах, демонстрирующих высокую степень однородности (Рисунок 148b), пленки, осажденные с использованием термофореза при высоких скоростях потока, демонстрируют высокую степень анизотропии. Полученное значение (1,9) близко к литературным, но ниже, чем для композитов на основе ориентированных нанотрубок [351,352], что может быть связано с разницей в перколяционных проводящих путях. Более того, полученное значение R_{90} в 260 Ом/кв является одним из самых низких для нелегированных пленок ОУНТ [79], открывая перспективы для применений пленок (прозрачные электроды [353], болометры [354,355], Тгц актюаторы [356] и т.д.) и индивидуальных ОУНТ (однофотонные источники [357], фотодетекторы [358], транзисторы [359]).

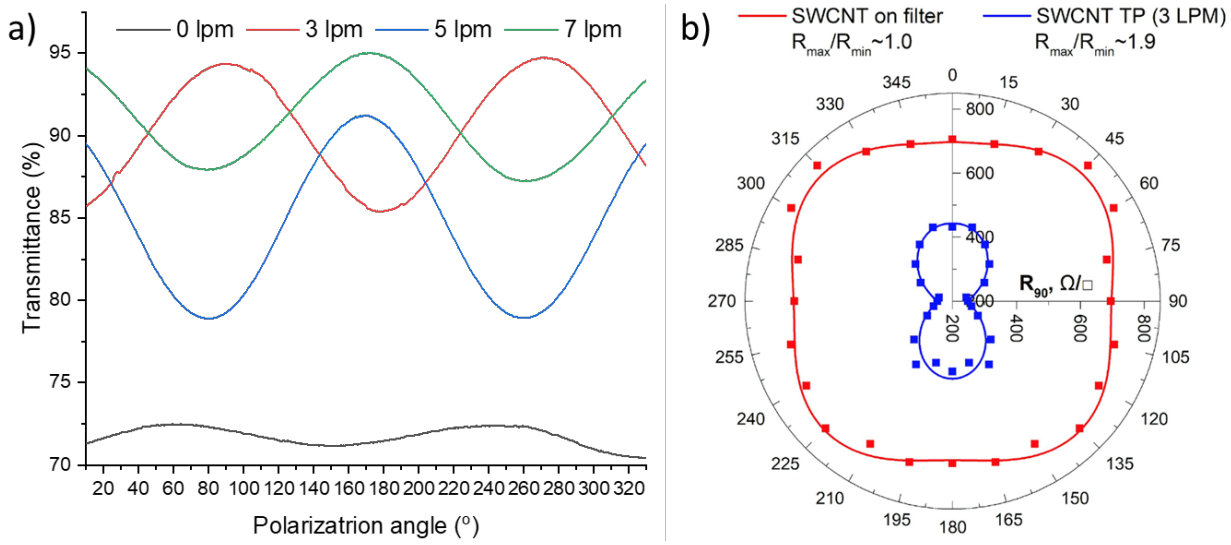


Рисунок 148. a) поляризационная зависимость пропускания на длине волны 550 нм пленок ОУНТ, полученных при различных скоростях потока в камере (0 л/мин относится к осаждению на фильтр); b) зависимость эквивалентного поверхностного сопротивления в полярных координатах для пленок, осажденных на фильтр (красный) и в камере (синий).

5.2.2 Фотофоретическое осаждение индивидуальных нанотрубок

Другим способом осаждения взвешенных частиц является фотофоретическое осаждение, происходящее под действием силы света или неравномерного нагрева, что является частным случаем термофореза. Следует отметить, что фотофоретическое осаждение аэрозольных частиц встречается значительно реже осаждения дисперсий ввиду высокой подвижности частиц, взвешенных в газовой среде. Тем не менее, наличие у ОУНТ специфических оптических переходов между сингулярностями ван Хова позволяло ожидать возможность селективного осаждения частиц. Следует отметить, что фотофоретические силы являются намного более слабыми, нежели термофоретические, и моделирование ячейки показало, что для достижения эффективности осаждения хотя бы в несколько десятков процентов необходимы времена контакта, соответствующие потокам в единицы мл/мин, и мощности излучения не менее 5 Вт (Рисунок 149).

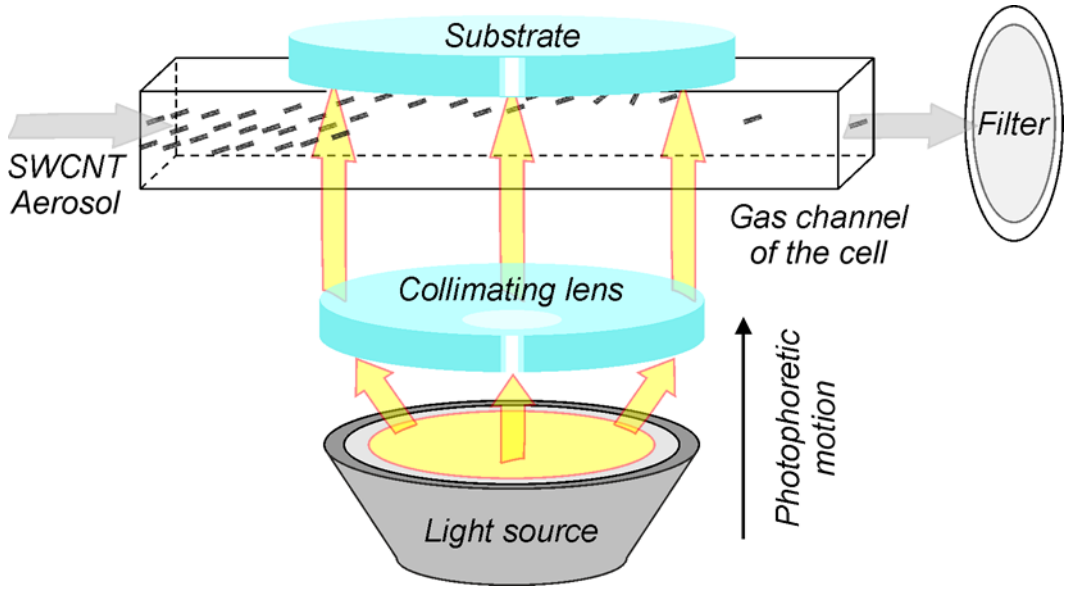


Рисунок 149. Принципиальная схема установки для фотофоретического осаждения ОУНТ.

Для конструирования ячейки для осаждения ОУНТ оценивалась величина фотофоретической скорости и, следовательно, эффективность процесса. Поскольку механизм фотофоретического движения для индивидуальных нанотрубок все еще не до конца изучен, мы рассматривали агломераты ОУНТ. В первом приближении мы оценили скорость движения для сферической частицы с эффективным диаметром $a = 14$ нм, что соответствует переходному режиму ($10^{-1} < Kn < 10$) согласно [360]. Основываясь на

фотофоретической силе, фотофоретическую скорость сферической частицы U_{sp} можно рассчитать согласно Mackowski (1988) [361]:

$$U_{sp} = -\frac{2C_s J_1 \eta I}{3k_p \rho T_\infty} \cdot \frac{1 + 2l/a(1.2 + 0.41e^{-0.88a/2l})}{(1 + 3C_m^*)(1 + 2C_t^* + 2k/k_p)} \qquad (21)\,,$$

где C_s — коэффициент теплового скольжения, C_m — коэффициент фрикционного скольжения, C_t — коэффициент скачка температуры, [362] C_m^* и C_t^* I — интенсивность облучения, P — мощность источника облучения, S — площадь облучаемого пятна, ρ — плотность CO при 298 K, T_∞ — температура газа.

В качестве второго подхода для определения фотофоретической скорости агломерат ОУНТ рассматривался как бесконечно длинный цилиндр цилиндрических частиц. Модель для цилиндрических частиц в континуальном режиме была описана Keh и Tu в 2002 году [363] и затем расширена на более мелкие частицы в 2017 году [364]:

$$U_{cyl} = -\frac{(C_s + 2C_h C_m^*)J_1}{2(1 + 2C_m^*)(1 + k^* + k^* C_t^*)} \cdot \frac{\eta I}{k\rho T_\infty} \qquad (22),$$

где U_{cyl} — фотофоретическая скорость цилиндрической частицы, k^* — отношение теплопроводностей между частицей и CO, C_h — коэффициент скольжения от теплового напряжения. Поскольку ОУНТ является светопоглощающей частицей, J_1 имеет отрицательный знак, поэтому скорость должна иметь положительное значение, что означает, что ожидается сонаправленное фотофоретическое движение с вектором распространения света (положительный фотофорез). Мы должны отметить, что ОУНТ с разными хиральностями должны иметь разные значения J_1, поэтому для моделирования мы используем предельное значение -0.5, дающее наибольшую скорость. Все соответствующие значения суммированы в [365]. Эффективность фотофоретического осаждения E можно определить как:

$$E(\%) = 1 - \frac{N_{\text{УНТ вход}}}{N_{\text{УНТ выход}}} = \left(1 - \exp\left(-\frac{U}{h}t\right)\right) \cdot 100\% \qquad (23),$$

где h – толщина зазора в газовом канале ячейки (выбрана как 1 мм). Рисунок 150 иллюстрирует рассчитанные эффективности осаждения для сферических и цилиндрических частиц.

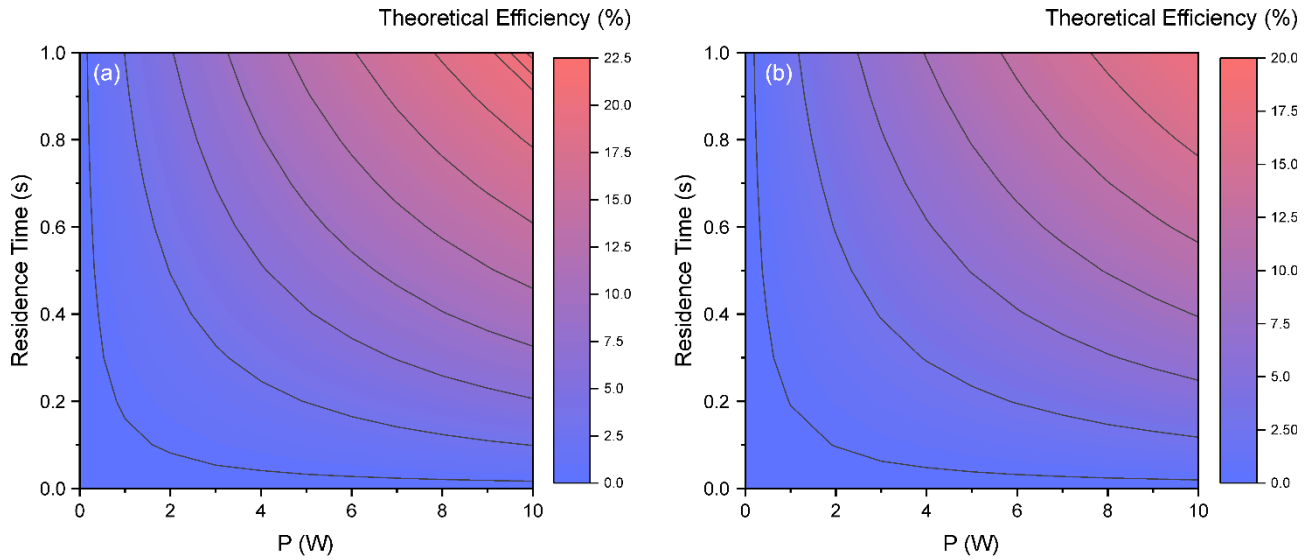


Рисунок 150. Результаты моделирования эффективности осаждения ОУНТ фотофорезом для (a) сферических и (b) цилиндрических частиц.

Наибольшая эффективность осаждения, естественно, наблюдается для наибольшего значения времени контакта и максимальной мощности облучения. Использовался светодиодный источник с мощность 6,0 Вт. Скорость потока через фотофоретическую ячейку поддерживалась на уровне 5 мл/мин, чтобы обеспечить время контакта 0,3 с при выбранной геометрии ячейки: прямоугольный канал осаждения размером 1 x 5 мм^2 и толщиной 1 мм. Для обоих модельных объектов — сферического и цилиндрического — значения эффективности практически одинаковы: 5,3% и 4,2% соответственно, что достаточно для принципиального доказательства концепции.

С помощью АСМ была произведена оценка экспериментальной эффективности осаждения для образцов ОУНТ, собранных на подложку образцы в течение 15, 30, 45 и 60 минут с облучением светом и без него (по 10 экспериментов для каждого времени сбора). Рисунок 151 иллюстрирует топографию образцов, полученных после облучения; наблюдался постепенный рост количества осажденных ОУНТ. Результаты измерений эффективности показаны иллюстрирует Рисунок 151f. Стоит отметить, что в дополнение к явлению фотофореза, аэрозоль ОУНТ может осаждаться благодаря диффузии, что может влиять на результаты. Для оценки вклада процесса диффузии мы измерили эффективность осаждения в тех же условиях без лазерного облучения и обнаружили, что осаждение за счет броуновской диффузии составляло около 3%. В целом, эффективность

фотофоретического осаждения ОУНТ из аэрозольной фазы с использованием светодиодной лампы составила 10 ± 2%, что хорошо согласуется с теоретически рассчитанными значениями.

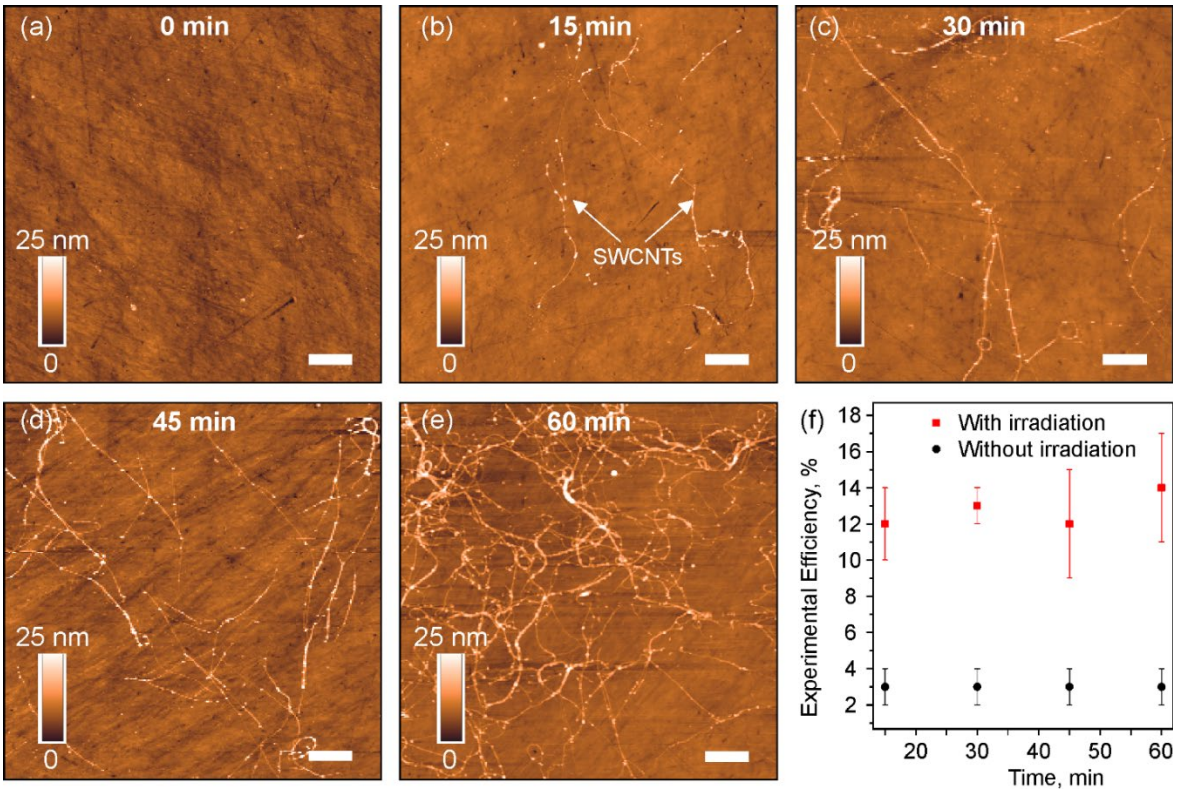


Рисунок 151. АСМ снимки кварцевой подложки после (a) 0, (b) 15, (c) 30, (d) 45, (e) 60 минут экспозиции в фотофоретической ячейке со светодиодным облучением (масштаб 1 мкм); (f) эффективность осаждения ОУНТ в фотофоретической ячейке, вызванная диффузией (черные точки) и диффузией + фотофорезом (красные точки).

Чтобы оценить влияние светового облучения на свойства ОУНТ, мы провели измерения методом КР спектроскопии (Рисунок 152). В случае сбора в отсутствие облучения образцы, осажденные на подложке и собранные на фильтре, демонстрируют практически одинаковое отношение интенсивностей мод G и D (~20). Однако светодиодное облучение вызывает перераспределение интенсивности пиков: отношение I_G/I_D уменьшилось для ОУНТ, осажденных на фотофоретическую подложку, и увеличилось для ОУНТ, собранных фильтром. Предполагается, что неактивные аэрозольные наночастицы катализатора могут иметь сильное фотофоретическое движение, приводящее к их осаждению на подложке. Поскольку частицы могут содержать дефектные

углеродные оболочки [366], их присутствие снижает отношение I_G/I_D для осажденных фотофорезом ОУНТ и увеличивает его для неосажденной фракции. Таким образом, процесс облучения можно рассматривать и как процедуру очистки для ОУНТ, собранных на фильтре.

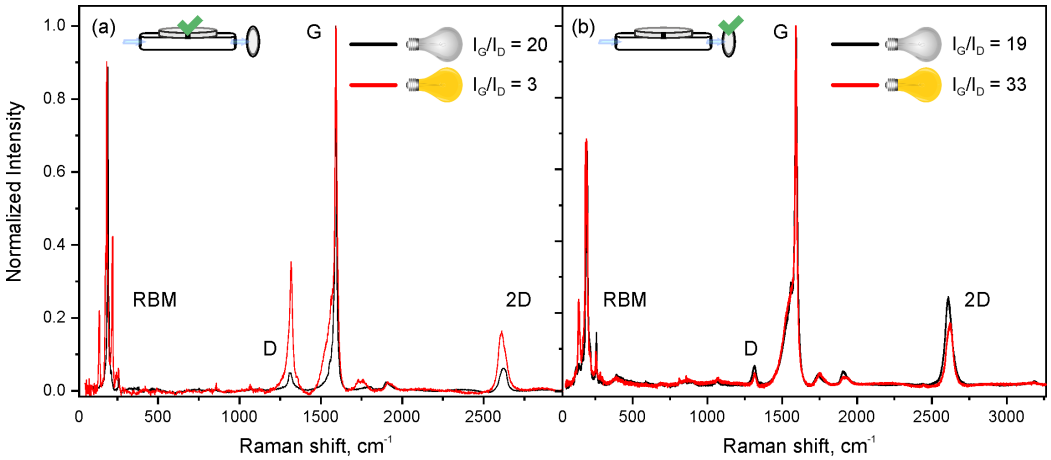


Рисунок 152. КР спектры образцов ОУНТ, осажденных на подложке (a), и неосажденной фракции (b) с (красная линия) и без (черная линия) облучения светом.

Рисунок 153 отображает область радиальных дыхательных мод КР спектров при возбуждении лазером с длиной волны 633 нм (среднее из 5 спектров) для углеродных нанотрубок, осажденных на подложке в присутствии и отсутствии облучения. Наблюдается незначительное перераспределение интенсивности пиков, что позволяет ожидать некоторую селективность осаждения под действием светового облучения.

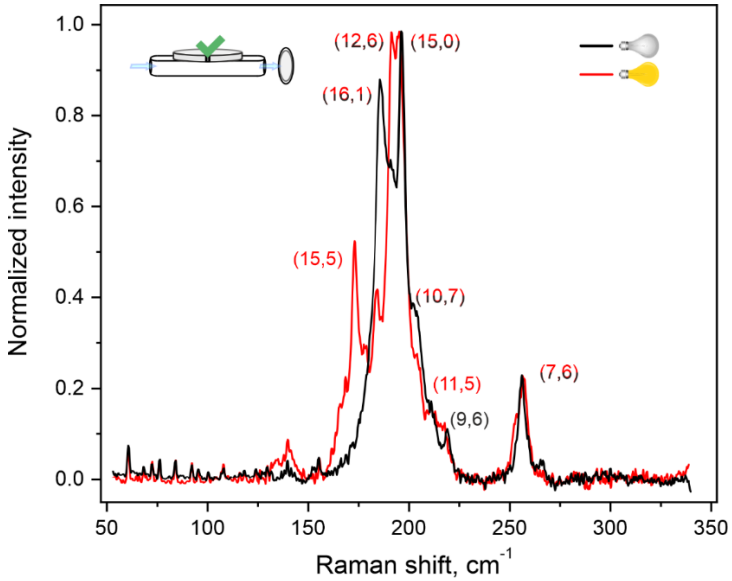


Рисунок 153. Область дыхательных мод КР спектров пленки ОУНТ, осажденных на подложку с (красная линия) и без (черная линия) облучения светом.

Поскольку фотофоретическое осаждение светодиодом показало частичную селективность, источник света заменили на волоконный источник лазер с длиной волны 1550 нм, чтобы адресовать энергию меньшему числу хиральностей ОУНТ. Более того, крупные агломераты состоят из ОУНТ с различными хиральностями, что снижает потенциал селективного осаждения, поэтому условия синтеза скорректировали для получения индивидуальных аэрозольных ОУНТ, уменьшив количество катализатора, поступающего в реактор, и общий выход ОУНТ. Одновременно количество CO_2 изменили, чтобы пик поглощения S_{11} совпадал с длиной волны лазера 1550 нм.

КР спектроскопия при фиксированной длине волны возбуждения, даже в случае очень разреженных сетей углеродных нанотрубок, не может служить точным методом для анализа всего набора хиральностей. Для этой цели использовали фотолюминесцентную спектроскопию, которая применялась для исследования образцов, осажденных лазерным облучением 1550 нм. [367,368] Чтобы достичь репрезентативного набора данных в широком диапазоне диаметров нанотрубок, были выбраны 3 длины волны для возбуждения фотолюминесценции: 910, 595 и 467 нм (Рисунок 154). Исходные ОУНТ, использованные для осаждения лазером, демонстрировали довольно широкое распределение по диаметрам с пиками оптического поглощения, частично перекрывающимися с длиной волны лазера 1550 нм. Для всех длин волн возбуждения распределение излучения ОУНТ обнаруживает насыщение в области 1500-1600 нм. Этот диапазон длин волн коррелирует со спектром лазера облучения и может быть приписан осаждению ОУНТ с соответствующими пиками поглощения. Действительно, статистика максимумов пиков фотолюминесценции при 1550 нм незначительно варьируется в зависимости от длины волны возбуждения, что можно объяснить тем, что исходное распределение ОУНТ в реакторе должно приводить к разным значениям максимумов пиков фотолюминесценции в зависимости от длины волны возбуждения. Для длин волн 467 нм и 595 нм возбуждение не специфично соответствует переходу S_{22}, тем не менее, для всех использованных длин волн возбуждения мы обнаруживаем доминирующее ФЛ-излучение около 1550 нм, доказывая, что лазерное излучение привело к селективности

осаждения. Наличие же пиков фотолюминесценции вне области облучения может указывать на осаждение ОУНТ за счет диффузии.

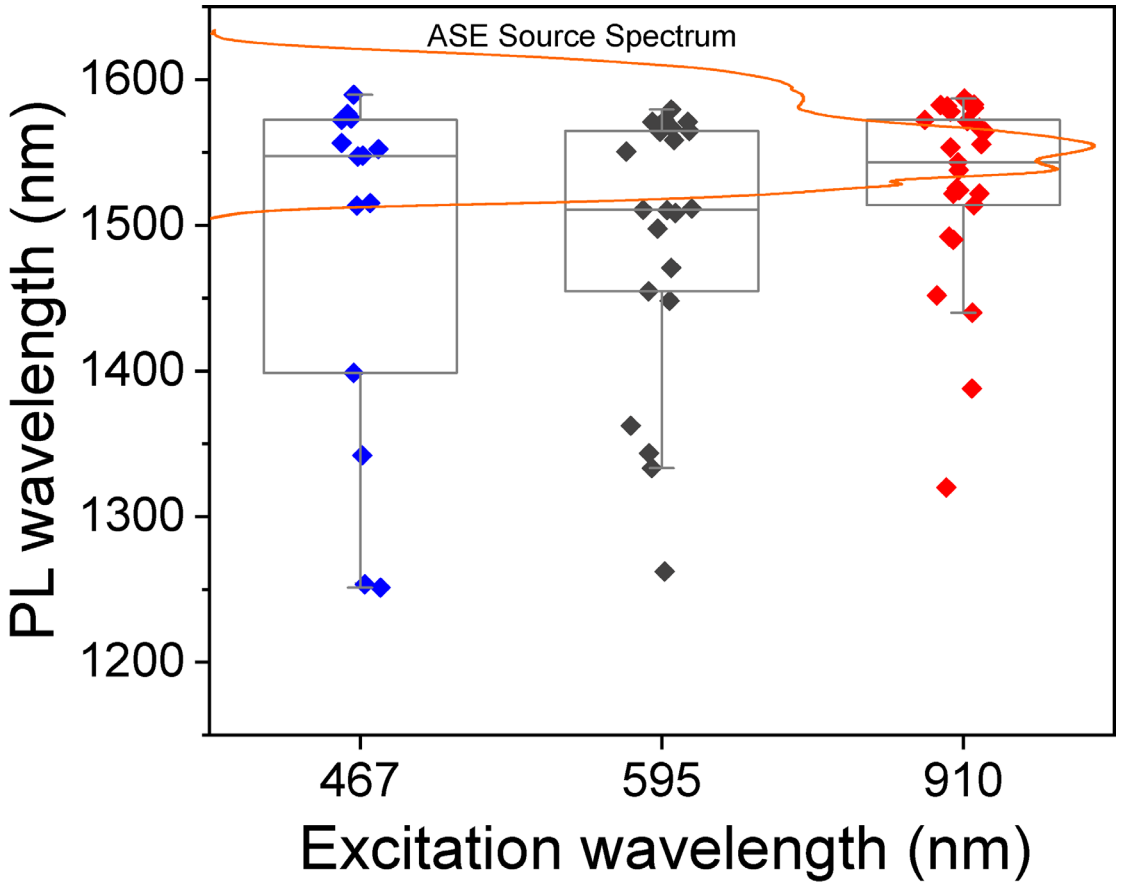


Рисунок 154. Статистика максимумов пиков ФЛ, полученная в 20 различных точках образца ОУНТ, осажденного широкополосным лазером (1550 нм), при возбуждении на длинах волн 910, 595 и 467 нм. Оранжевая линия — спектр лазерного источника.

Таким образом, мы впервые показали прямой метод осаждения ОУНТ из аэрозольного потока, основанный на фотофоретическом движении, вызванном облучением различными источниками света. Полученные результаты открывают возможности для прямого хирального осаждения углеродных нанотрубок из аэрозольного потока с помощью светового облучения при оптимизации эффективности осаждения с правильной подготовкой аэрозоля. Подобные осажденные фотофорезом ОУНТ определенной металличности/хиральности могут быть применены в полевых транзисторах с модулированной шириной запрещенной зоны [369,370], оптических сенсорах [371,372], и однофотонных источниках [373,374].

5.3. Создание узоров из тонких пленок нанотрубок

Настоящий раздел посвящен созданию узоров из тонких пленок однослойных углеродных нанотрубок (паттернинг) при фильтрации. Получаемые с помощью фильтрации нитроцеллюлозной мембраной тонкие пленки случайно ориентированных углеродных нанотрубок обладают высокой равномерностью. Однако, для ряда задач в оптике и электронике необходимо создание тонких пленок с заранее заданным узором (паттерном). Методы, описанные в литературе, как правило, предлагали селективное удаление нанотрубок (лазером или травлением, совмещённым с литографией), что не представляется рациональным подходом. В серии работ, выполненных в настоящей диссертации, были предложены методы по модификации нитроцеллюлозной мембраны. В частности, показано, что при напылении медного слоя на поверхность фильтра через маску, а также при пространственно-разрешенном прессовании, достигается закупоривание определенных областей фильтра, позволяющее одностадийно получать узор, аналогичный маске.

5.3.1 Технология напыления меди через маску для создания узоров

Эффективный метод для надежного изготовления структурированных композиций на основе ОУНТ может быть основан на селективной фильтрации аэрозоля нанотрубок. Соответственно, необходим простой, надежный и желательно дешевый метод для блокировки аэрозольного потока и осаждения частиц согласно заданной структуре. В данном разделе развита технология напыление металла для нанесения маски непосредственно на фильтр. Было применено термическое напыление, так как этот метод является быстрым и энергоэффективным по сравнению с, например, литографией, предложенной ранее для структурирования мембраны осаждения аэрозоля ОУНТ [375].

Эффективность технологии ожидаемо зависит от толщины напыленного медного слоя и пористости фильтра. Напыленная маска должна быть достаточно толстой, чтобы блокировать поток газа. Уменьшение среднего размера пор фильтра также повышает эффективность напыленного слоя. Хотя, в отличие от типичных подложек, используемых для напыления, пористые фильтры не позволяют точно оценить толщину напыленного

слоя, установлено, что его толщина превышала размер пор фильтра как минимум на порядок, чтобы избежать утечки потока через потоковую маску. В итоге, были выбраны фильтры из ПВДФ (поливинилиденфторид) с размером пор 0,22 мкм и толщиной напыляемого металла ~4,5 мкм. Заключительный этап— сбор ОУНТ фильтром с напыленной потоковой маской (далее «фильтр-маска») с последующим сухим переносом на подложку. Сухой перенос узорчатых пленок ОУНТ выполнялся аналогично переносу обычных сплошных пленок. Будучи гидрофобными, пленки ОУНТ (как в сплошной, так и в узорчатой конфигурациях) легко отделяются от гидрофильного фильтра с низкой адгезией и переносятся на стеклянную или эластомерную (ПДМС) подложку без каких-либо дополнительных предварительных обработок путем прижатия маски с подложкой к носителю вместе с помощью самодельного штамповочного устройства при давлении ~10^4 Па. Возможны два варианта сбора ОУНТ: когда маска находится на фильтре (когда аэрозольный поток с ОУНТ сталкивается с медной сеткой; далее «маска-на-фильтре») и когда маска находится под фильтром («маска-под-фильтром»). Рисунок 155 иллюстрирует все этапы изготовления структурированных ОУНТ.

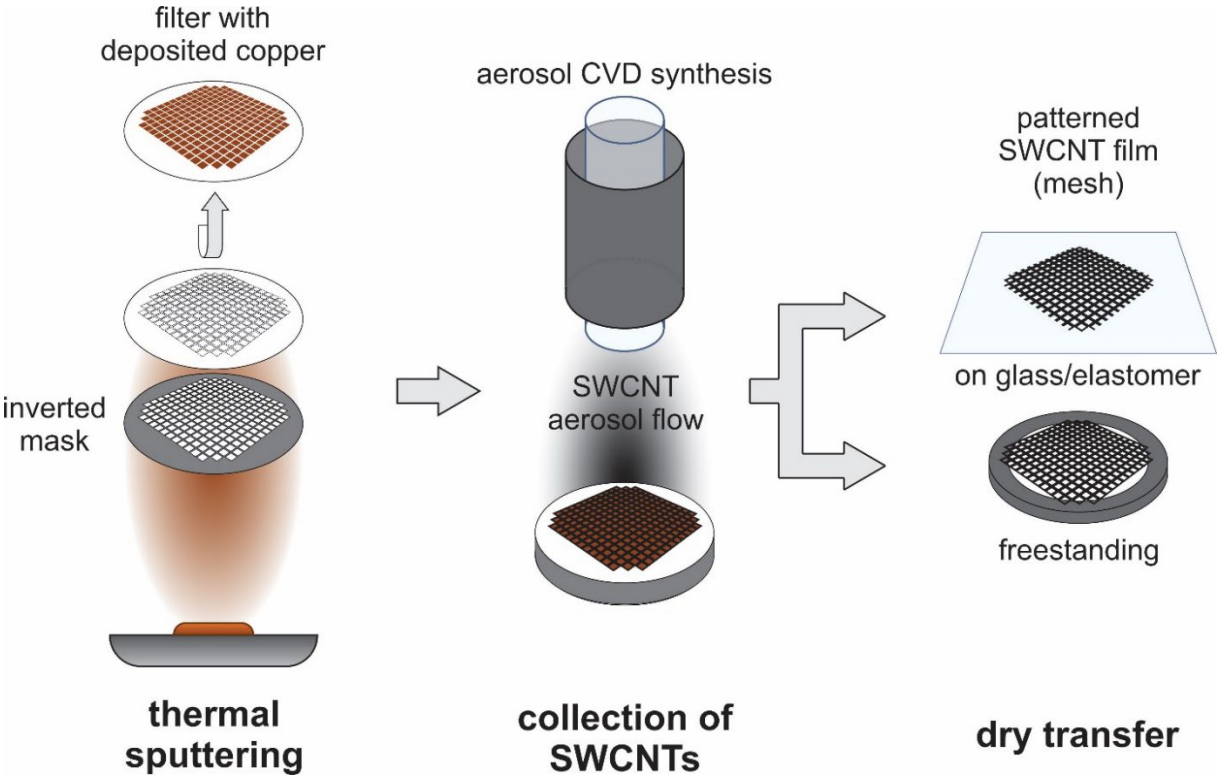


Рисунок 155. Схема метода изготовления 2D-структур ОУНТ с заданным рисунком на подложке или в свободно стоящей форме.

Для использования структурированных ОУНТ в прозрачных проводящих и терагерцовых (ТГц) оптических приложениях мы исследовали узоры сетчатой геометрии. (рисунок, представляющий собой квадратную сетку с зазором 0,1 мм между медными квадратами (предполагается, что этот зазор соответствует ширине линии сетки) и периодами сетки 1 мм и 2 мм). Кроме того, использовались два варианта сбора ОУНТ: «маска-на-фильтре» и «маска-под-фильтром» (Рисунок 156). «Маска-под-фильтром» привела к сильному размытию линий сетки ОУНТ (Рисунок 156a-b и a_1-b_1). Предполагаемая толщина линий Cu сетки увеличилась для ОУНТ до 3-4 раз. В то же время, «маска-на-фильтре» позволила избежать размытия (Рисунок 156c-d и c_1-d_1). Рисунок 156e и f демонстрирует РЭМ краевых областей линий сетки ОУНТ («маска-на-фильтре»). Краевая область не превышает 10-15 мкм, поэтому эффект размытия значительно менее выражен. Таблица 10 содержит результаты измерений толщины линий сетки. Стоит отметить, что в случае «маска-на-фильтре» сухой перенос не был осложнен наличием Cu.

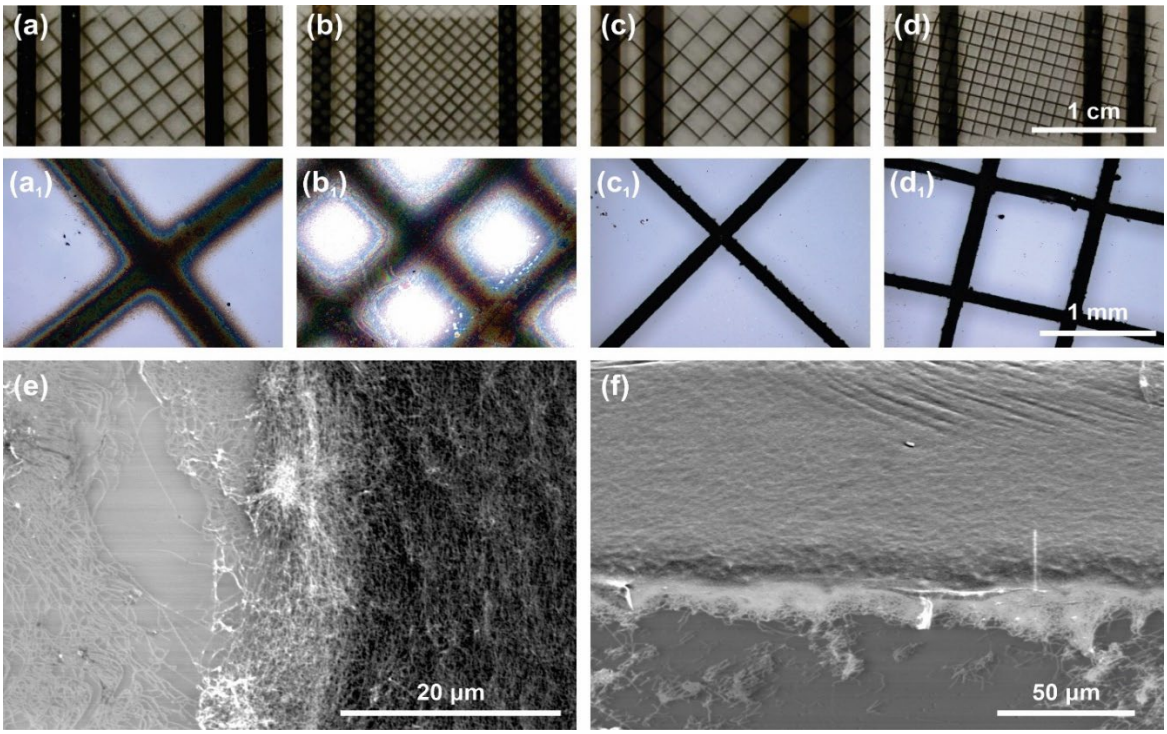


Рисунок 156. (a)-(d) фотографии сетчатых пленок ОУНТ (нанесенных на золотые электроды для последующего четырехконтактного измерения):(a) 2 мм, (b) 1 мм – оба «маска-под-фильтром»; (c) 2 мм и (d) 1 мм – оба «маска-на-фильтре» (a_1)-(d_1) изображения тех же сеток, полученные с помощью оптического микроскопа. (e)-(f) снимки РЭМ сетки ОУНТ (1 мм, «маска-на-фильтре»), представляющие краевую область линий сетки ОУНТ.

Будучи естественно гибкими и имея высокие перспективы крупномасштабного и недорогого производства, тонкие пленки ОУНТ считаются одними из основных кандидатов для замены используемого в настоящее время ITO (оксида индия-олова) в прозрачной электронике [376,377]. Тем не менее, R_{90} пленок ОУНТ все еще не соответствует промышленным требованиям. Несмотря на значительный прогресс в легировании и оптимизации, структурирование пленок принципиально отличается и может быть скомбинировано с упомянутыми выше процессами. Эффективность этого подхода обусловлена преодолением компромисса между проводимостью пленки и прозрачностью, достигаемого одновременным присутствием непрозрачных или слабопрозрачных, но в то же время высокопроводящих путей и пустых пространств, что приводит к снижению общей прозрачности при сохранении проводимости:

$$T = e^{-\frac{\alpha\rho}{R_s}} = 10^{-\frac{R_{90}}{\log^{10}/_{9}\cdot R_s}} \qquad (24),$$

где T, R_s, α, и ρ – соответственно, пропускание пленки, поверхностное сопротивление, коэффициент поглощения и удельное сопротивление [375]. Компромисс проводимость/прозрачность в сетчатых структурах ОУНТ зависит от пропускания T_0 линий сетки из нанотрубок (или их толщины [378]) и коэффициента заполнения:

$$f = \frac{S_{occupied}}{S_{total}} = 1 - \frac{(p-w)^2}{p^2} \qquad (25),$$

где w – ширина линии сетки, а p – период сетки (Рисунок 157a). Согласно простым теоретическим оценкам [379], снижение эквивалентного сопротивления, выраженное соотношением R_{90}/R_{90}^0, может быть выражено следующим образом (Рисунок 157b):

$$\frac{R_{90}}{R_{90}^0} = \frac{1}{1-\sqrt{1-f}} \cdot \frac{\log(1-f+fT_0)}{\log T_0} \qquad (26).$$

Таким образом, для достижения улучшенных характеристик прозрачных электродов на основе сетчатых пленок ОУНТ необходимо создавать толстые (проводящие), но узкие слои ОУНТ, которые напоминали бы волокна из нанотрубок.

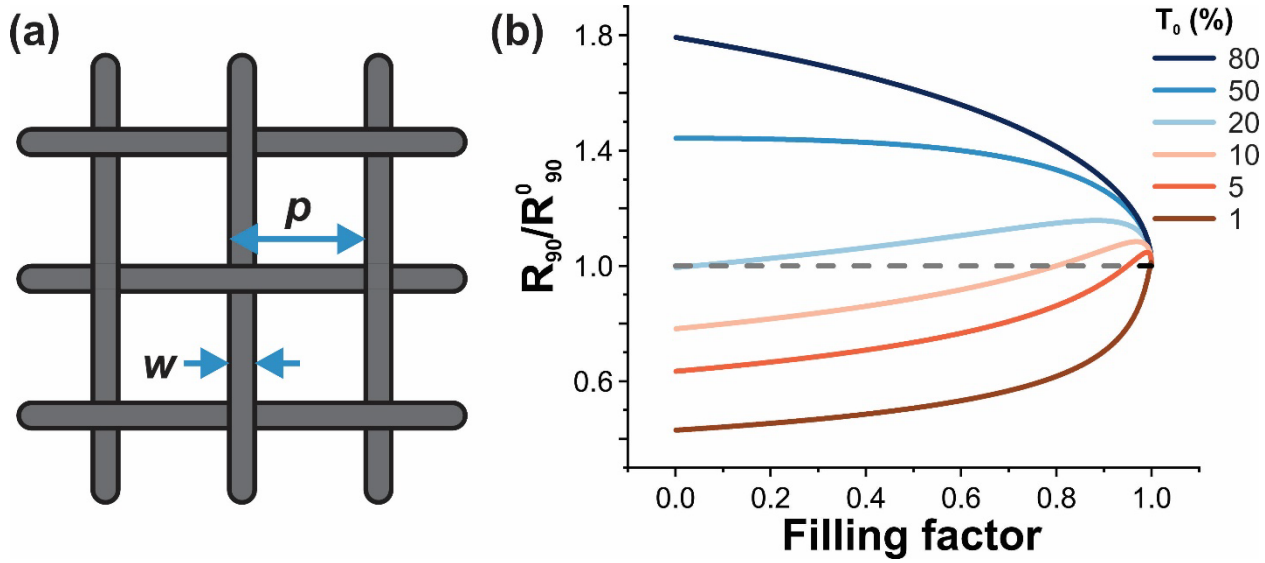


Рисунок 157. (a) схема сетчатых пленок ОУНТ с указанным периодом сетки p и шириной линии w, определяющими коэффициент заполнения f; (b) теоретические зависимости R_{90}/R_{90}^0 от f.

Таблица 10 содержит экспериментальные результаты измерений сопротивления. Обнаружено значительное снижение (до 3 раз) R_{90} для сетчатых пленок по сравнению со сплошными. Тем не менее, вопреки теоретическим предсказаниям, влияние коэффициента заполнения неочевидно. Согласно теории, при коэффициенте заполнения 0,3 – 0,6, полученном для сеток "маска под фильтром", следовало бы ожидать снижение R_{90} на 30–40% даже при низких значениях пропускания линий, в то время как наблюдается двух-трехкратное снижение, что может быть вызвано ограничениями оценок. Действительно, уравнение, описывающее отношение сопротивления структурированной пленки к сопротивлению сплошной пленки, работает в приближении бесконечной сетки. Число линий и пересечений в сетке с периодом 1 или 2 мм вполне конечно, что означает, что теорию можно использовать только для указания тенденций.

Чтобы усилить этот эффект, подход структурирования скомбинировали с легированием. Для этого сетки на золотых подложках подвергались воздействию атмосферы NO_2 при 250 °C. В результате R_{90} снизилось на порядок для сплошной пленки и в 4-5 раз для сеток с периодом 1 мм. Любопытно, что не наблюдается значительной разницы в значениях эквивалентного сопротивления сплошных и структурированных пленок после легирования NO_2. Мы связываем этот феномен с поверхностным эффектом адсорбции NO_2 на ОУНТ. Поскольку локальная толщина линий сетки ОУНТ значительно

выше по сравнению со сплошной пленкой (при одинаковой общей прозрачности), эффективно может быть легирована только определенная часть ОУНТ, расположенная на поверхности линий сетки. Кроме того, из-за частичного травления ОУНТ в NO_2, пропускание пленки ОУНТ немного увеличивается для сплошной пленки, что не актуально для толстых линий в сетке ОУНТ. В итоге, показана перспективность структурирования пленки ОУНТ для повышения электропроводности при фиксированной прозрачности (снижение R_{90}). Скомбинировав структурирование с легированием NO_2, мы достигли почти двенадцатикратного снижения R_{90} по сравнению с исходным образцом и 30% - 300 % улучшения за счет создания узора.

Таблица 10. Данные электрических и оптических измерений сетчатых и обычных пленок ОУНТ.

Легирование	Положение маски	Период сетки (мм)	T (%)	R_{90} (Ω/□)	Ширина сетки(мкм)	Фактор заполнения	R^0_{90}/R_{90}
Нет	-	сплошная	74	1050	-	1	**1**
	«маска-под-фильтром»	2	85	370	330 ± 30	0.30 ± 0.03	**2,81**
	«маска-под-фильтром»	1	67	590	390 ± 30	0.63 ± 0.04	**1,79**
	«маска-на-фильтре»	2	89	450	122 ± 17	0.12 ± 0.02	**2,34**
	«маска-на-фильтре»	1	81	340	119 ± 14	0.22 ± 0.03	**3,13**
Да	-	сплошная	79	126	-	1	**8,3**
	«маска-под-фильтром»	1	67	115	390 ± 30	0.63 ± 0.04	**9,1**
	«маска-на-фильтре»	1	79	90	119 ± 14	0.22 ± 0.03	**11,7**

Сетки ОУНТ, как и пленки, могут быть перенесены не только на стекло, но и на эластомерную подложку, что открывает большие возможности для гибких и эластичных электронных и оптических приложений. В последнее время большое внимание уделяется потенциалу пленок ОУНТ в терагерцовых (ТГц) оптических приложениях [380–383]. Будучи гибкими и сильно поглощающими электромагнитные поля в ТГц диапазоне, пленки и композиты ОУНТ являются идеальным кандидатом для экранирования [384–386] и детектирования электромагнитного излучения [383] в ТГц диапазоне, в то время как ансамбли на основе ориентированных ОУНТ могут действовать как эффективный поляризатор [387]. Сетчатые пленки ОУНТ применялись в качестве устройств ТГц оптики. Исследования проводились совместно с Проф. Б.П. Горшуновым (МФТИ). Сначала изучались дифракционные свойства свободностоящей пленки ОУНТ. Рисунок 158 иллюстрирует ТГц спектр коэффициента пропускания свободностоящей сетки ОУНТ с периодом 1 мм. Дифракционные пики 1-го, 2-го и 3-го порядков четко различимы. Пики (аномалии Вуда [388]) соответствуют появлению новых распространяющихся пространственных гармоник $\lambda = {}^{d}/_{m}, (m = 1, 2, \dots)$, возникающих из-за перераспределения энергии между распространяющимися гармониками. Чем выше номер гармоники, m_i, тем слабее выражена соответствующая аномалия в спектре. Это можно объяснить следующим образом, чем выше m вновь возникающей гармоники, тем меньшую долю энергии она забирает от энергии излучения, падающего на сетку. Кроме того, поскольку 4-я гармоника практически отсутствует в спектре, не следует исключать и роль несовершенства геометрии сетки (нерегулярность периода, шероховатость полос и т.п.). Пространственный масштаб такого несовершенства можно оценить как $\approx 1/40$ см$^{-1}$=0,25 мм.

ТГц спектры аналогичной (период 1 мм) сетки ОУНТ, перенесенной на эластомер подвергались циклическому растяжению (до 50% деформации) с одновременным измерением их Т для двух поляризаций падающего ТГц излучения: для излучения с вектором Е, параллельным (Рисунок 159a) и перпендикулярным (Рисунок 159b) направлению растяжения. В обоих случаях дифракционные пики выражены не так четко, как в случае свободностоящей сетки (Рисунок 158), что означает, что эластомерный слой

ухудшает условия для появления дифракционных гармоник, например, из-за большого числа вторичных гармоник, возникающих в ближней зоне из-за слоя эластомера.

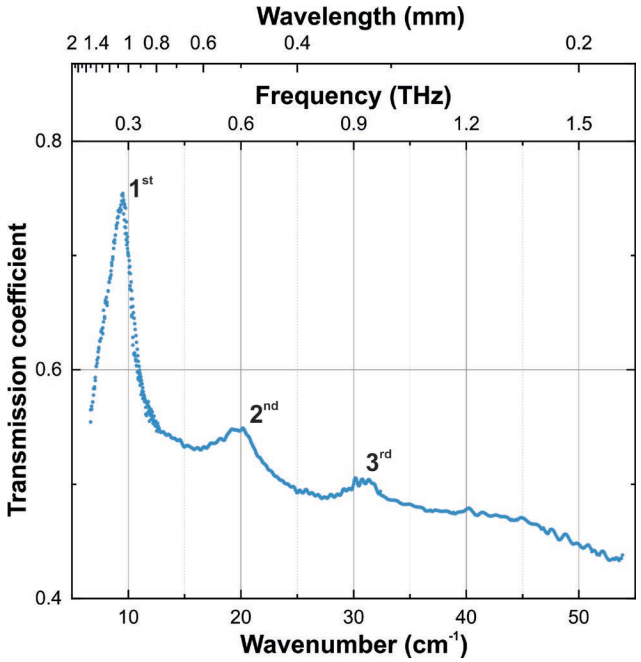


Рисунок 158. ТГц спектр коэффициента пропускания свободностоящей сетчатой пленки ОУНТ (периодом 1 мм; ширина полос 0,1 мм. Наблюдаются дифракционные пики разных порядков.

Сдвиги первого дифракционного пика достигают 30% для вектора E ТГц излучения, параллельного направлению растяжения, и 70% для перпендикулярного направления вектора E (Рисунок 160b). После самого первого цикла растяжения/расслабления амплитуды и положения пиков не возвращаются к своим начальным значениям (отмечены звездочками на Рисунок 160a, b), но сохраняются после каждого последующего цикла растяжения/расслабления. Это является следствием индуцированной растяжением структурной релаксации элементов ОУНТ сетки. Таким образом, поскольку амплитуду первого дифракционного пика можно рассматривать как дифракционную эффективность, циклы растяжения/расслабления не приводят к ее потере. Воспроизводимость сдвигов в дифракционных картинах указывает на стабильность сетки во время циклических тестов, что может быть выгодным отличием ОУНТ сеток по сравнению с металлическими. Таким образом, при переносе на эластичную подложку подобная сетка ОУНТ может использоваться в качестве ТГц дифракционной решетки с настраиваемым периодом. Оптические применения таких сеток ОУНТ могут не ограничиваться только ТГц оптикой. На низких частотах (ГГц диапазон) такие сетки могут быть эффективным материалом для

экранирования. В то же время использование сеток должно быть заметно более экономически выгодным, ввиду значительно меньшего расхода ОУНТ.

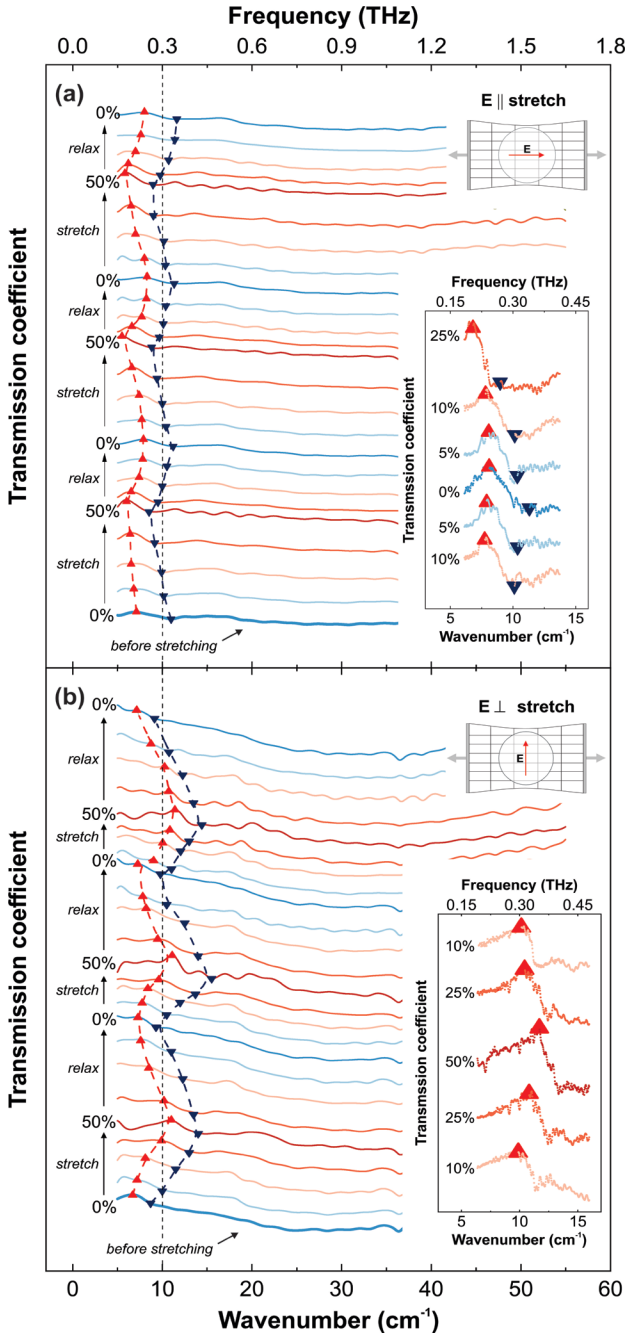


Рисунок 159. Серии спектров коэффициента ТГц пропускания сетки ОУНТ с периодом 1 мм на эластомере, записанные при различных деформациях во время циклов растяжения. Вектор E излучения (a) параллелен и (b перпендикулярен направлению растяжения. Закрашенные треугольники указывают дифракционные максимумы и минимумы первого порядка. Вставка демонстрируют дифракционную картину более подробно. Слабая широкая модуляция на верхних кривых с минимумом ~1 ТГц вызвана интерференцией излучения в эластомере.

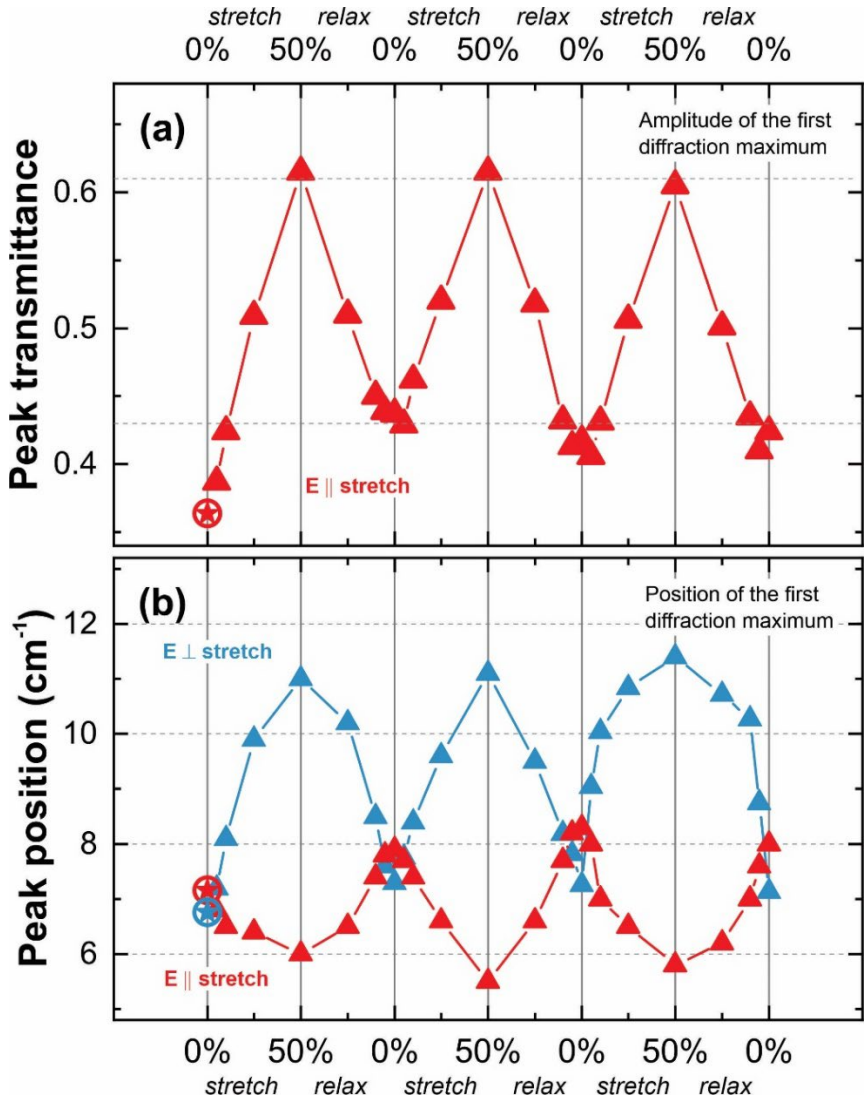


Рисунок 160. a) амплитуда первого дифракционного пика в ТГц спектрах коэффициента пропускания сетки ОУНТ с периодом 1 мм. Начальная амплитуда пика и волновое число показаны символами звездочки. Вектор E излучения параллелен направлению растяжения. (b) частотное положение дифракционного пика первого порядка в ТГц спектрах коэффициента пропускания для сетки ОУНТ с периодом 1 мм. Два набора экспериментальных точек представляют данные для вектора E излучения, параллельного и перпендикулярного направлению растяжения.

Развитая технология представляет собой простое решение для изготовления 2D узоров из тонких пленок ОУНТ с заданным дизайном, которое может быть применено в различных технологических областях, включая гибкую и эластичную электронику, терагерцовую оптику, телекоммуникации и др. Среди недостатков метода стоит выделить лишь прилипание очень толстых сеток к меди, необходимость использовать фильтры с низкой производительностью, а также ограничения в размере напыляемых элементов.

5.3.2 Технология пространственно-разрешенного прессования для создания узоров

С целью повышения разрешения доступного для узоров, а также обхода недостатков нанесения меди была развита технология пространственно-разрешенного прессования для создания узоров. В качестве приложения была выбрана особая и важная группа оптических элементов – генераторы вихревых пучков (спиральные зонные пластины), которые привлекательны для применения в детектировании магнитных свойств[389], управлении квантовыми конденсатами, беспроводной связи [390], ТГц визуализации и фантомной визуализации [391].

Спиральные зонные пластины были изготовлены из тонких пленок ОУНТ, полученных с помощью реакции Будуара на поверхности аэрозольных частиц железосодержащего катализатора. Представленная здесь конфигурация использует пленки ОУНТ в качестве непрозрачных областей и эластомер толщиной 0,1 мм в качестве прозрачной растяжимой подложки. Рисунок 161 отображает основные этапы изготовления. На первом этапе заданный рисунок спиральной зонной пластины (Рисунок 161a) гравировался на стальной пластине с помощью импульсной лазерной абляции для получения жесткого трафарета с перепадом высот 150-200 мкм (Рисунок 161b). Для этого использовался волоконный лазер на иттербии, работающий в диапазоне 1060-1070 нм (длительность импульса 100 нс, частота повторения 20 кГц и энергия импульса около 1 мДж). Лазерный луч перемещался по поверхности мишени с помощью гальванометрической сканирующей системы. В качестве фокусирующей оптики использовалась F-Theta линза с фокусным расстоянием 207 мм, обеспечивающая однородность плотности энергии лазерного излучения по всей облучаемой поверхности. На следующем этапе рисунок отпечатывался на нитроцеллюлозном фильтре (HAWP, Merck Millipore, с размером пор 0,45 мкм) путем протягивания фильтра с прикрепленным металлическим трафаретом через валки для сжатия пор в определенных областях, чтобы «закупорить» их. Области на трафарете, где нанесена гравировка, оставляют целлюлозный фильтр нетронутым без каких-либо изменений пропускной способности. Затем аэрозоль ОУНТ осаждался на область нитроцеллюлозного фильтра без сжатия пор для формирования тонкой пленки нанотрубок с рисунком, аналогичным геометрии металлического трафарета (Рисунок 161c). Наконец,

полученная пленка была перенесена сухим способом (Рисунок 161d) на эластичную подложку (Рисунок 161e). Полученные пленки характеризуются высокой разрешающей способностью воспроизведенной геометрии с четкими краями и почти полным отсутствием нанотрубок в промежутках между частями рисунка (Рисунок 161f).

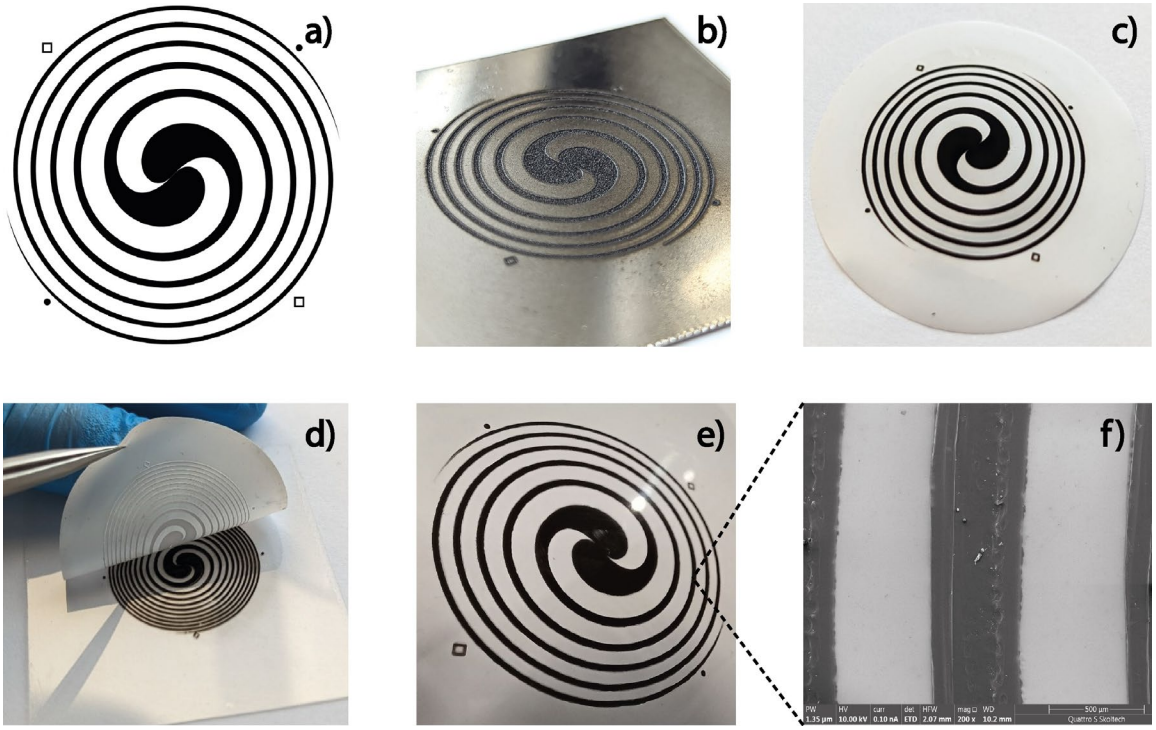


Рисунок 161. Процедура изготовления спиральной зонной пластины (СЗП) на основе ОУНТ. a) исходный макет СЗП; b) стальной трафарет с рисунком, нанесенным импульсной лазерной абляцией; c) тонкая пленка ОУНТ, осажденная на нитроцеллюлозный фильтр с отпечатанным рисунком; d) чухой перенос пленки углеродных нанотрубок с целлюлозного фильтра на растяжимый эластомер; e) СЗП на основе ОУНТ на эластомере; f) снимки РЭМ элемента узора.

Чтобы продемонстрировать перестраиваемость зонных пластин, мы использовали двухслойные модуляторы, состоящие из двух идентичных одиночных спиральных зонных пластин, плотно прикрепленных друг к другу с возможностью вращения. Всего мы изучили четыре комбинации: на основе короткофокусных (Рисунок 162d, f) и длиннофокусных (Рисунок 162a-c) СЗП, сложенных синфазно и повернутых на угол в 45°; на основе двухзарядных короткофокусных СЗП на разные углы. Моделирование производилось совместно с коллегами из ИТМО (команда под руководством д.ф.-м.н. Н.В Петрова), измерения выполнены коллегами из МФТИ (команда под руководством PhD М.Г. Бурдановой) и ИОФ РАН (команда под руководством К.И. Зайцева).

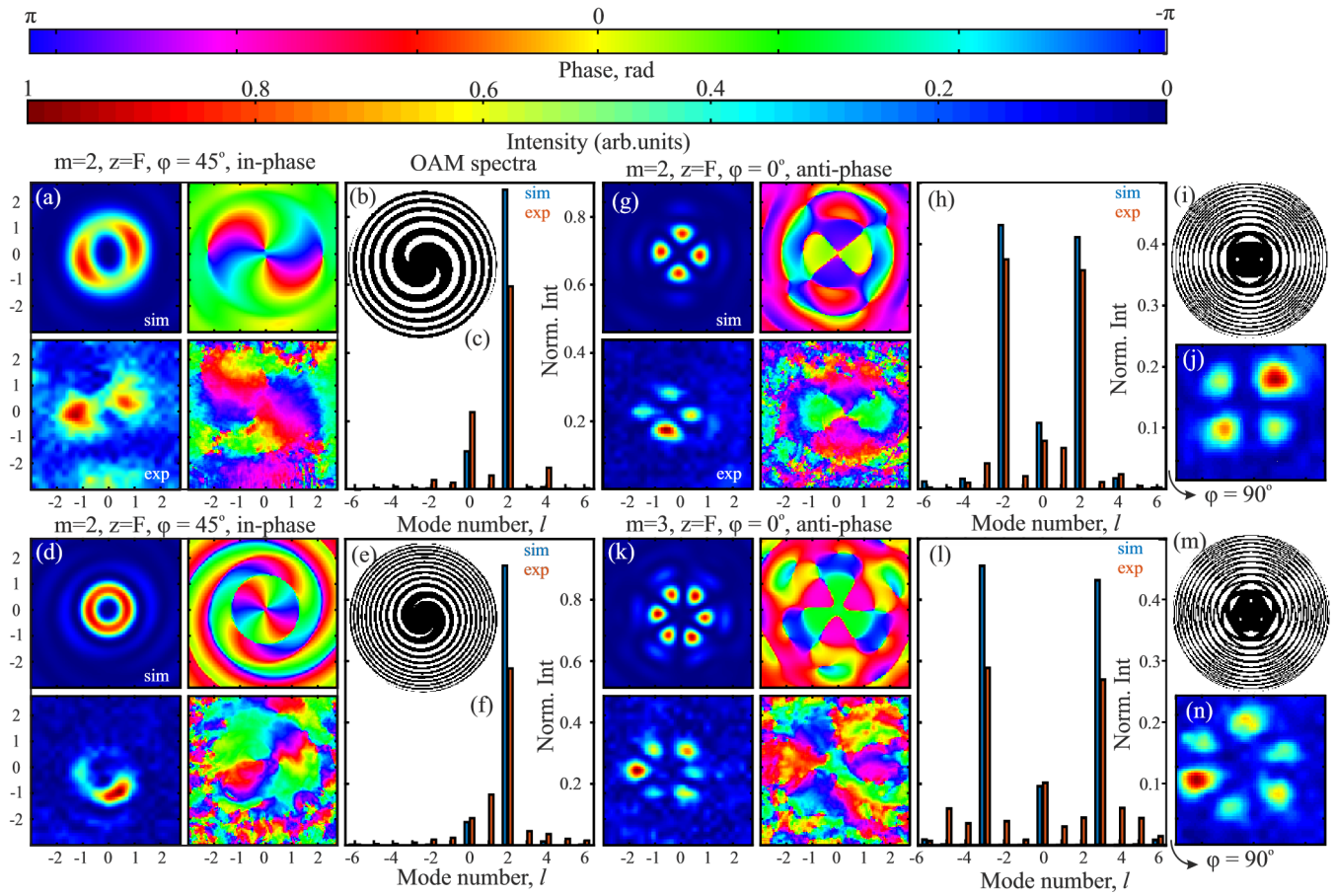


Рисунок 162. Трансформация ТГц пучка двухслойными спиральными зонными пластинами. (a),(b): Сравнение смоделированных и экспериментально полученных интенсивности I, фазы Ф и спектров орбитального углового момента вихревого пучка на фокусном расстоянии для двухзарядной длиннофокусной спиральной зонной пластины (c), сложенной синфазно и скрученной на угол φ=45°. Положение фокуса оптического элемента было экспериментально измерено на 21 мм. Каждое деление на вертикальной и горизонтальной осях соответствует 1 мм. Экспериментальный и теоретический орбитальный угловой моменты построены оранжевым и синим цветом соответственно; (d)-(f): соответствующие данные для двухзарядной короткофокусной спиральной зонной пластины, сложенной синфазно и скрученной на угол φ = 45°. Фокус оптических элементов был экспериментально измерен на 9 мм. (g)-(i) и (k)-(m): соответствующие данные для двухзарядных и трехзарядных короткофокусных спиральных зонных пластин, сложенных в противофазе и скрученных на угол φ = 0°; во врезках (j) и (n) показаны центральные фрагменты распределений интенсивности после поворота элементов на φ = 90° соответственно.

Так как целью настоящей главы является обсуждение технологии создания узоров, то хотелось бы отметить, что построенные модуляторы на основе спиральной зонной пластины могут предсказуемо перераспределять интенсивность между целевой вихревой и безвихревой компонентами этих мод и регулировать фазовый сдвиг между целевыми модами на основе топологических зарядов реализованных пластин. Экспериментально измеренные эффективности одиночной СЗП и шести различных комбинаций многофункциональной СЗП хорошо согласуются с численно ожидаемыми эффективностями для идеальных элементов. Пространственное вращение предлагает дополнительную, но не единственную степень свободы для реализации разнообразных ТГц модальностей.

Предлагаемый подход обладает высокой потенциальной масштабируемостью за счет применения нескольких элементов с управляемой обработкой путем вращения. Кроме того, каскад таких устройств может быть реализован для множественной генерации вихрей и мультиплексирования/демультиплексирования. Дальнейшая настройка свойств ОУНТ с помощью электрического, температурного или оптического контроля указывает четкое направление для будущего развития составной вихревой функциональности.

5.4. Многоуровневая настройка тонких пленок углеродных нанотрубок

На основе выполненных работ была предложена концепция многоуровневой настройки тонких пленок ОУНТ. Основываясь на уровнях структуры, выделены пять уровней организации пленок из углеродных нанотрубок, которые применимы также к другим продуктам, таким как аэрогели и леса. Для полного понимания и раскрытия потенциала продуктов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) крайне важно учитывать их сложную структуру на различных уровнях организации. Ориентируясь на общепринятую классификации иерархической структуры белков, мы предлагаем различать пять уровней организации для пленок нанотрубок, применимых также к другим сборкам, таким как аэрогели и массивы ("леса"). Важным моментом является тот факт, что каждый последующий уровень представляет собой комбинацию структурных единиц предыдущего уровня, обеспечивая новые характеристики или свойства, недоступные для отдельных структурных единиц предыдущего уровня:

i. первичный (primary) – «атомарный/молекулярный» уровень, описывающий организацию материалов на основе нанотрубок на нано- и субнано- порядках величин и включающий такие явления, связанные с нанотрубками, как атомная структура, хиральность, диаметр, дефекты, количество стенок и химическая функционализация.

ii. вторичный (secondary) – «супрамолекулярный», описывающий взаимодействие отдельной нанотрубки в целом с другими наночастицами или фазами и включающий агломерацию, ван дер Ваальсовы взаимодействия, покрытие поверхности и иммобилизацию.

iii. третичный (tertiary) — «морфологический» уровень, описывающий взаимную ориентацию строительных блоков пленки – агломератов нанотрубок. Он включает следующие явления: ориентирование, уплотнение, пористая структура и самосборка.

iv. четвертичный (quaternary) — внутрипленочный уровень, касающийся микроструктуры пленки УНТ как целого и включающий такие особенности пленок нанотрубок, как структурирование (паттернированинг, создание узоров), рациональный дизайн, дифракционные решетки, метаматериалы, микросетки.

v. пятеричный (quinary) — межпленочный уровень, описывающий взаимодействие пленок или других структур УНТ между собой и включающий такие явления, связанные с пленками нанотрубок, как наложение, послойная сборка, сэндвич-структуры, муаровые структуры.

Каждый уровень охватывает определенный диапазон размеров от субнанометрового до микронного масштаба и вносит уникальные особенности. Чтобы раскрыть весь потенциал ОУНТ, критически важно оптимизировать материал для конкретных применений с учетом всей организационной иерархии. Рисунок 163 иллюстрирует масштаб взаимодействия для разных уровней организации пленок ОУНТ и анализирует распределение публикаций в данной области. Более высокие уровни организации, как правило, соответствуют меньшему числу публикаций, вероятно, из-за возросших ресурсов, необходимых для передовых методов синтеза. Стоит отметить, что исследования на третьем уровне доминируют, что может быть объяснено стратегическим использованием коммерческих пленок или дисперсий, позволяющим обойти необходимость исследований на атомном и супрамолекулярном уровнях.

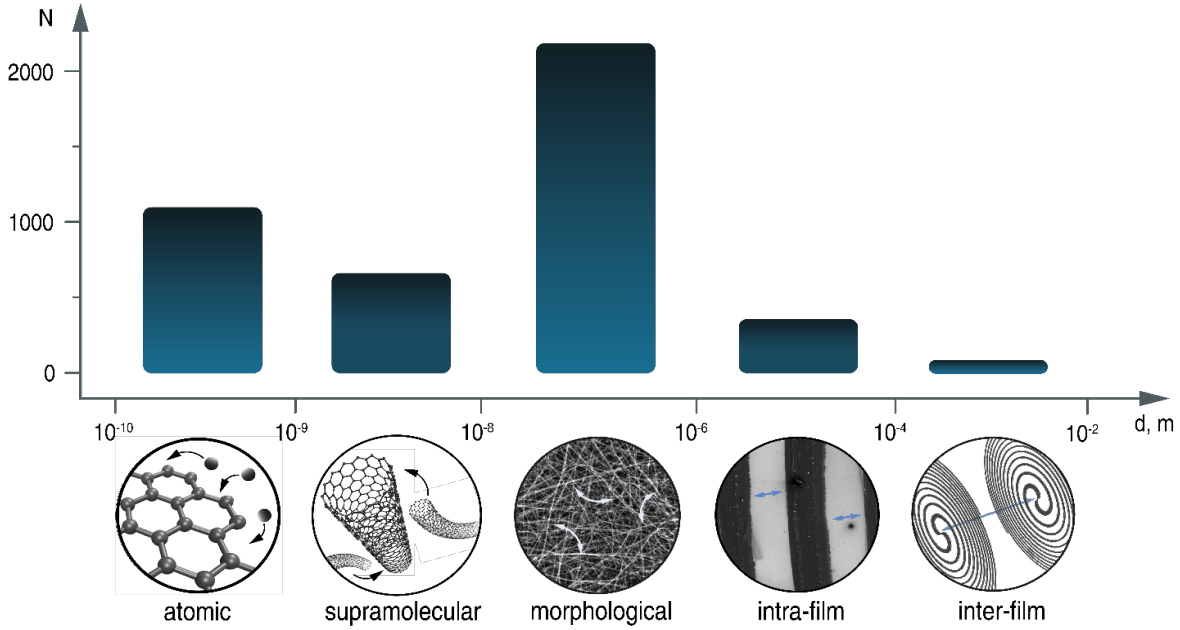


Рисунок 163. Многоуровневая организация пленок ОУНТ с указанием характерных и количеством проиндексированных на начало 2025 года статей в базе данных Scopus (N).

Подробные механизмы роста нанотрубок и использование машинного обучения для оптимизации пленок УНТ на первых трех уровнях организации были так или иначе

рассмотрены выше. В данном разделе будут обсуждаться возможные достижения, которые могут быть обеспечены внутрипленочной и межпленочной организацией устройств на основе пленок УНТ.

Четвертый (внутрипленочный) уровень организации материалов на основе нанотрубок обсуждает вопросы структурирования, создания узоров (паттернинга) нанотрубок, которое может быть достигнуто различными способами. Важно отметить значительные успехи в паттернировании суспензий нанотрубок или в процессе CVD синтеза, со ссылкой на соответствующие обзоры [392–395]. В целом, для структурирования пленок УНТ могут использоваться две стратегии: *ex situ* (т.е., путем частичного удаления уже существующей пленки) или *in situ* (специфическая пространственно-заданная сборка пленки на этапе осаждения в процессе аэрозольного CVD). Первая стратегия обычно применяется с использованием лазерной обработки [396] или литографии [397] в сочетании, например, с плазменным травлением [379] или окислением. [398] Лазерная обработка проста, в то время как удаление на основе литографии может обеспечить экстремально высокое разрешение паттерна. [399] Однако эти методы вступают в противоречия с принципами устойчивого развития и экономическими проблемами, поскольку значительная часть пленки идет в отходы, образуются сточные воды и требуются дополнительные технологические узлы, которые также загрязняют пленку нанотрубок продуктами разрушения нанотрубок или остатками обработки (например, резистом). [399] Для *in situ* создания узлов мембранный фильтр может быть модифицирован для сбора пленки УНТ не только в виде однородного равномерного объекта, но и в структурированном виде. Так как структурированные сетчатые пленки УНТ могут преодолеть компромисс между прозрачностью и проводимостью пленки, в работе [400] группа Ohno предложила метод структурирования мембраны с помощью плазмы на основе CF_4 с последующей литографической обработкой для одностадийного сбора сетки УНТ на фильтре, который, однако, не получил развития, и который нам не удалось повторить. В других исследованиях [375] эффект был достигнут за счет селективной фильтрации: покрытые фоторезистом части фильтрующей мембраны не пропускали аэрозольный поток, и, таким образом, нанотрубки осаждались только в зонах, свободных от фоторезиста. Позже наша

команда предложила намного более простой подход для одностадийного изготовления 2D сеток нанотрубок путем селективной фильтрации с использованием фильтр-масок, полученных методом термического распыления металла, без использования каких-либо жидкостей. [401] Альтернативные методы селективной фильтрации были разработаны с использованием силиконового герметика и высокого давления для изготовления 2D структур нанотрубок различной формы, таких как линзы и фильтры, для оптических применений. [402,403] Четвертый уровень имеет первостепенное значение для масштабирования технологий и внедрения устройств на основе ОУНТ, поскольку он обеспечивает не только новые устройства (например, дифракционные элементы, [401] решетки, [404] или нагреватели [405]), но и готовые к использованию промышленные компоненты для полевых транзисторов, солнечных элементов, прозрачных электродов, сенсоров и т.д. [406,407]. Следует ожидать роста числа работ в данном направлении при увеличении уровней готовности технологий для приложений на основе ОУНТ.

Пятый уровень организации (касающийся взаимодействия между пленками) является наименее изученным для пленок или аэрогелей УНТ [408]. Немногие опубликованные на данный момент работы описывают взаимодействие для терагерцовых модуляторов [403] экранирование от электромагнитного излучения, [409] антенн, [410] акустических преобразователей, [411] композитов, [412] сенсорики, [413] оптики [414] и биосенсорики [415,416]. Преимущества этих взаимодействий становятся наиболее очевидными в устройствах, работающих в масштабах от микро- до субсантиметровых размеров, улучшая их эксплуатационные характеристики.

В заключение следует отметить, что хотя аэрозольный CVD обеспечивает контроль и высокое качество УНТ на атомарном, супрамолекулярном и морфологическом уровнях, существует значительный потенциал для дальнейшего усовершенствования на внутрипленочном и межпленочном уровнях за счет передовых методов паттернирования и взаимодействия пленок. Поэтому, следуя знаменитой фразе Ричарда Фейнмана: "внизу много места" ("there is plenty of room at the bottom"), можно утверждать, что в контексте разработки устройств ОУНТ обширное пространство для будущих достижений существует и "наверху".

6. Создание многофункциональных мембран на основе свободностоящих пленок однослойных углеродных нанотрубок

После осаждения аэрозоля на мембрану тонкие пленки углеродных нанотрубок могут быть легко перенесены на заданную поверхность методом сухого переноса. Удивительным качеством материала является возможность переноса на оснастку в форме рамки или даже двух электродов (Рисунок 164). Примечательно, что подобные свободностоящие пленки также представляют собой уникальный класс материалов, сочетающих в себе помимо интересного набора свойств, привнесенных индивидуальными ОУНТ, также и механическую прочность, и электропроводность со сверхмалой толщиной (вплоть до нескольких нм), и оптическую прозрачность. Подобные мембраны также химически инертны (например, выдерживают нагрев на воздухе до 400°C или до ~1500 ºC в вакууме) и прозрачны. В настоящем разделе приведены оригинальные работы по оптимизации использования свободностоящих пленок ОУНТ для специальных приложений.

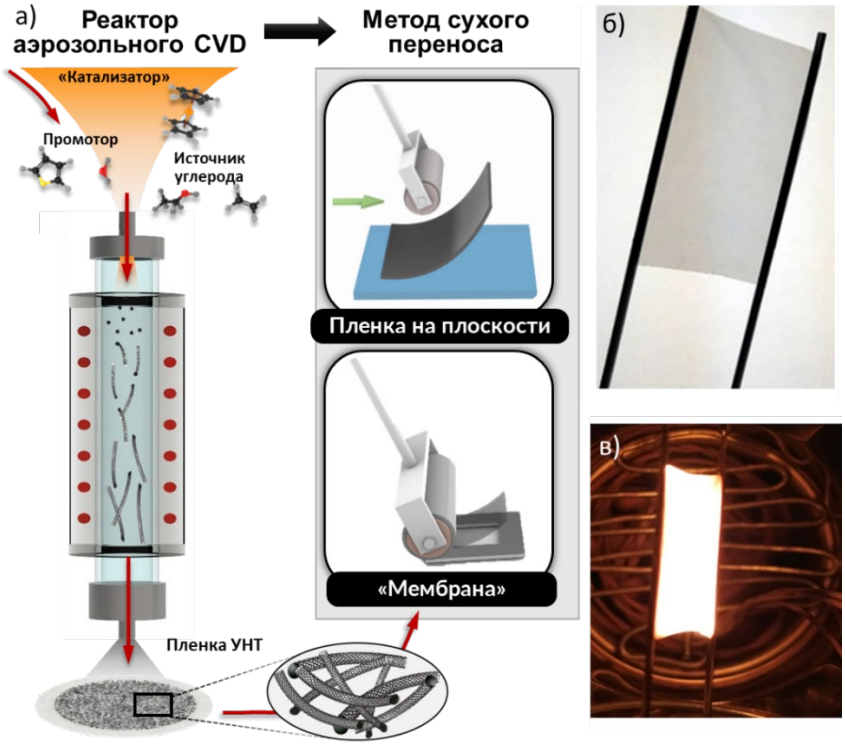


Рисунок 164. (а) принципиальная схема реактора аэрозольного CVD для синтеза УНТ и изготовления тонких пленок на подложке и в виде свободностоящих мембран методом сухого переноса; (б) фотография свободностоящей пленки ОУНТ, закрепленной на двух металлических электродах; (в) фотография аналогичной пленки резистивно нагретой в вакууме до T~1200 ºC.

6.1 Резистивный нагрев для очистки свободностоящих пленок

ОУНТ характеризуются высокой устойчивостью при нагреве, не подвергаясь существенным изменениям до температур порядка 400 ºC на воздухе. Высокотемпературный отжиг порошка нанотрубок в вакууме приводит к испарению металлов (>1500 ºC) и перестройке углеродной решетки (>2100 ºC) [68,417] с сохранением морфологии нанотрубок, и даже с устранением дефектов [418], что очень важно для множества применений. Тем не менее, этот подход требует не только высокотемпературного оборудования и энергозатрат, но и условий высокого вакуума или чрезвычайно чистых газов для предотвращения окисления нанотрубок [419].

Высокие показатели тепло- и электропроводности, а также равномерность нагрева свободностоящих пленок позволили реализовать простой и элегантный метод высокотемпературной очистки ОУНТ от остатков катализатора путем резистивного (Джоулева) нагрева в вакууме ($P \leq 10^{-3}$ Па). Рисунок 165 иллюстрирует снимки ПЭМ пленок ОУНТ до и после очистки методом резистивного нагрева. Всего лишь двух минут при 1600 ℃ достаточно для того, чтобы наблюдать, что остатки Fe исчезают, в то время как общая морфология ОУНТ остается практически неизменной. Однако стоит отметить, что в результате очистки ОУНТ имеют тенденцию к агломерации друг с другом, что увеличивает средний диаметр агломерата с 11 нм (исходный) до 16 нм (2 мин при 1600 ℃).

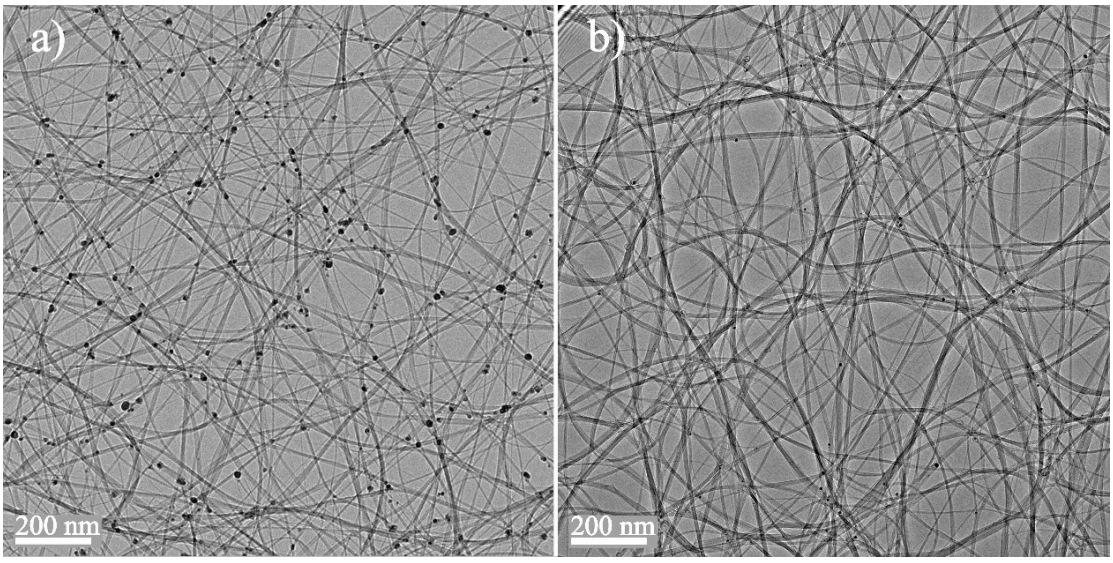


Рисунок 165. Типичные снимки ПЭМ пленок ОУНТ: a) исходных и b) очищенных (2 мин при 1600 °C). Контрастные черные точки соответствуют железным наночастицам.

С учетом необходимости высокотемпературного удаления остатков Fe, существуют два типа перехода из твердой фазы в газовую: прямая сублимация и косвенное испарение через промежуточную жидкую стадию. Скорости как испарения, так и сублимации Fe могут быть описаны модифицированным уравнением Герца-Кнудсена [420]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{a_c(P_m - P_p)}{\rho_p\sqrt{2\pi RT/M}} \qquad (27),$$

где r — радиус частицы, a_c — коэффициент прилипания (1 в нашем случае), P_m и P_p — парциальное давление пара железа над частицей и в окружающей среде, соответственно, ρ_p — плотность железной частицы, R — универсальная газовая постоянная, T — температура частицы, M— молярная масса железа. Благодаря размерному эффекту (уравнение Кельвина-Томсона), мелкие наночастицы Fe в пленках ОУНТ должны испаряться быстрее, что должно приводить к самоускорению процесса испарения. Парциальное давление пара над искривленной поверхностью значительно выше, чем для объемного материала, и зависит от радиуса частицы r в соответствии с уравнением:

$$P_p = P_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right) \qquad (28),$$

где P_∞— равновесное давление пара для объемного материала, γ — поверхностное натяжение, V_m — молярный объем. Зависимость парциального давления пара от радиуса частицы (эффект Кельвина; размерный эффект) существенно влияет на скорость испарения наночастиц (Рисунок 166a). С учетом эффекта Кельвина интегрирование уравнения испарения позволяет оценить влияние T на время испарения наночастиц размером 1–25 нм (Рисунок 166b). Согласно теоретической оценке, большинство обнаруженных Fe наночастиц меньше 25 нм должны испаряться за 1 ч при 1000 °C или за 2 мин при 1200 °C.

Рисунок 167 иллюстрирует эволюцию Fe наночастиц во время очистки. Для достижения быстрой очистки ОУНТ от остатков катализатора частиц время обработки было выбрано равным 2 мин, а T варьировали в диапазоне 800–1600 °C. Согласно полученным результатам, большинство частиц исчезает только при 1600 °C, в отличие от упомянутого выше теоретического прогноза для 1200 °C. Стоит отметить, что некоторые частицы с большим диаметром 16 нм испаряются при 1200 °C. Среди различных эффектов,

которые могли бы привести к подобному феномену выделяются следующие: (1) во время испарения состав частицы изменяется из-за растворимости углерода в железе и возможного фазового перехода сплава Fe-C в Fe_3C, что снижает равновесное давление пара над частицей; (2) парциальное давление железа над частицей внутри ограниченного объема углеродной оболочки, которой покрыты частицы Fe, остается выше, чем снаружи, что также препятствует испарению железа.

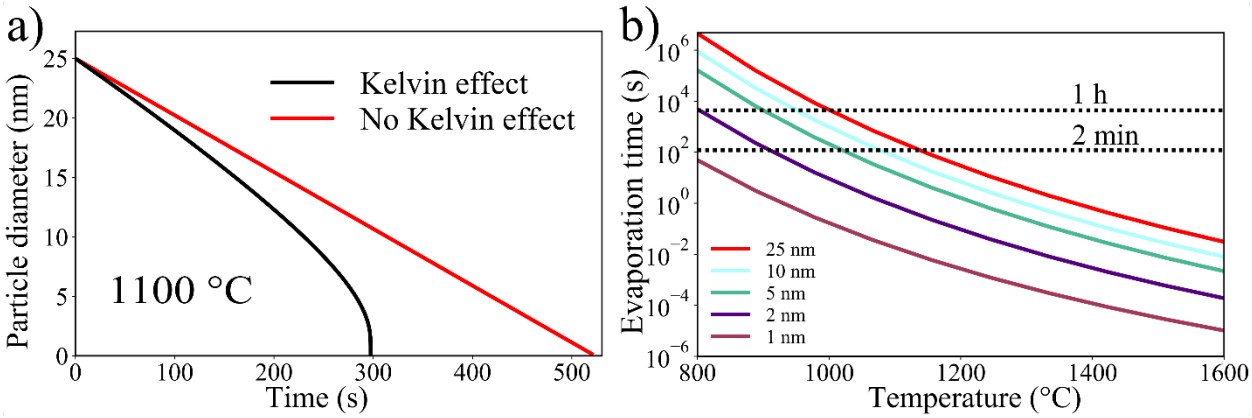


Рисунок 166. а) изменение диаметра наночастицы во времени при 1100 °C: черная линия рассчитана с (черная кривая) и без учета (красная кривая) размерного эффекта (Кельвина); (б) зависимость времени испарения от температуры для наночастиц разного диаметра.

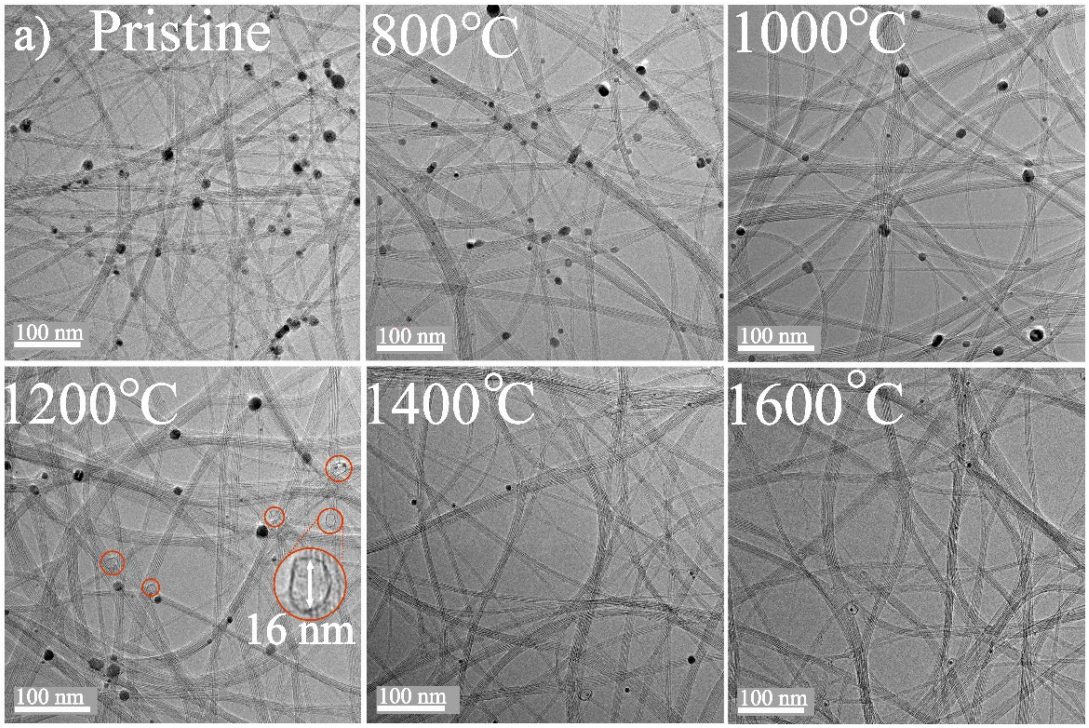


Рисунок 167. а) типичные ex situ снимки ПЭМ пленок ОУНТ после двухминутной обработки в диапазоне температур от 800 °C до 1600 °C.

Обработка может привести к появлению новых дефектов, что выражается в снижении отношения интенсивностей G и D мод КР спектров (Рисунок 168a). Наблюдаемая зависимость I_G/I_D может быть объяснена двумя конкурирующими процессами при высоких температурах: испарением железа и растворением углерода в Fe. Предполагается, что при T<1200 °C процесс растворения углерода достаточно быстр, чтобы увеличить количество дефектов. В то время как при более высоких температурах (>1200°C) доминирует процесс испарения, приводящий к более низкому уровню дефектов. Полученные значения поверхностного сопротивления хорошо коррелируют с дефектностью, демонстрируя снижение сопротивления для ОУНТ с более высоким отношением I_G/I_D, что коррелирует с наблюдениями, обсужденными выше (длина ОУНТ предполагается неизменной).

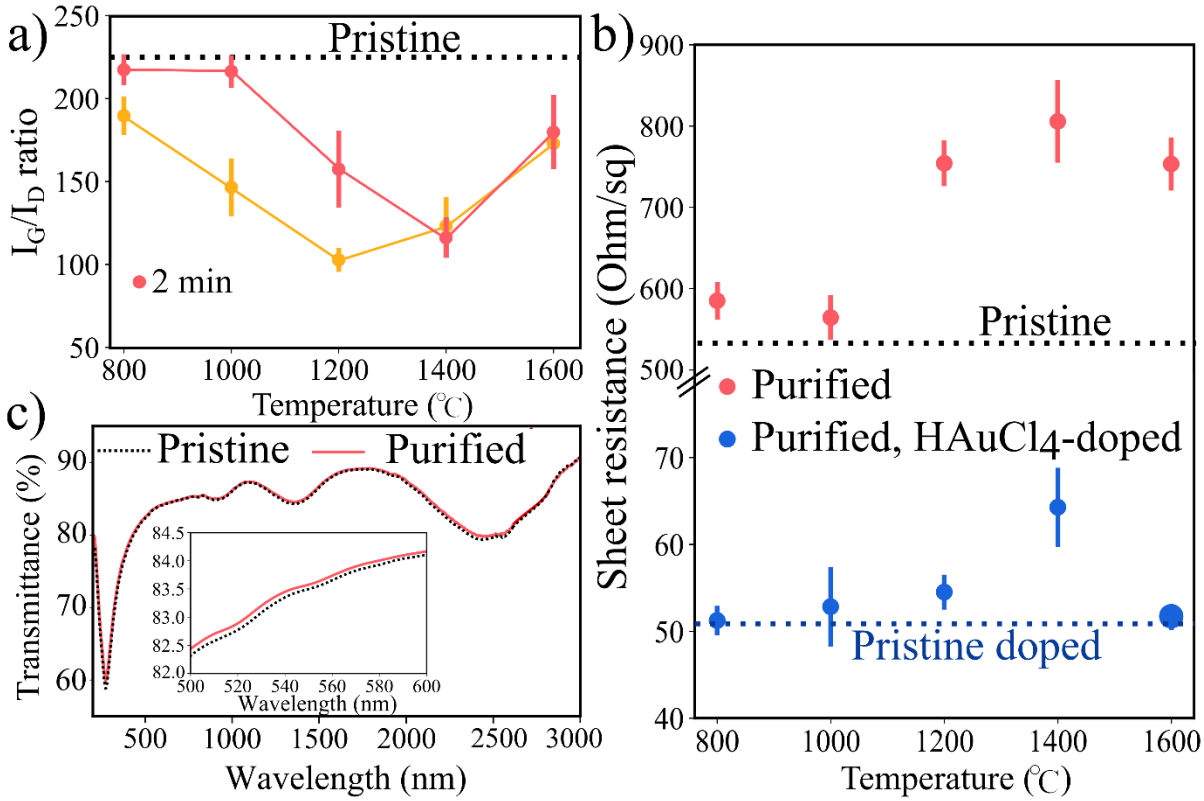


Рисунок 168. a) зависимость I_G/I_D от T обработки: красный цвет соответствует обработке в течение 2 мин, желтый — в течение 1 ч. Черная пунктирная линия - I_G/I_D необработанного исходного образца; b) зависимость поверхностного сопротивления от температуры обработки: красный цвет соответствует образцам, очищенным в течение 2 мин, синий — тем же очищенным образцам, легированным $HAuCl_4$. Черная и синяя пунктирные линии соответствуют исходным и необработанным легированным образцам соответственно; c) оптические спектры исходных (черные точки) и обработанным ОУНТ (1600 °C, 2 мин).

Изменение оптических спектров после обработки пленок ОУНТ пренебрежимо мало: разница в спектрах пропускания образцов, отожженных в течение 2 мин при 1600 °C, и исходных пленок не превышает 1% на длине волны 274 нм, а в видимой области она составляет лишь ~0,2% (Рисунок 168c). Пренебрежимо малая разница позволяет утверждать, что сложный фон оптического спектра (обычно приписываемый π-плазмону углерода и остаткам металла) в основном обусловлен углеродными компонентами. Таким образом, очистка при 1600 °C практически не наносит вреда свойствам пленок ОУНТ.

Литография в экстремальном ультрафиолетовом диапазоне (ЭУФ) считается следующим большим шагом для продолжения закона Мура в ближайшем будущем [421]. Этот метод использует ультрафиолетовый свет длиной волны 13 нм для достижения элементов размером до 5 нм [422]. Одна из ключевых проблем для этой технологии – защита ЭУФ маски от частиц, испускаемых источником света [423], который преобразует инфракрасное излучение от лазера CO_2 в широкополосное ЭУФ излучение путем создания плазмы на микрометровых каплях олова (Sn) [313,424]. Последующее охлаждение плазмы создает, помимо желаемого излучения, аэрозольные наночастицы внутри проекционной машины ЭУФ, которые могут загрязнять маску и тем самым наносить вред литографическому процессу. Среди различных методов защиты ЭУФ маски от аэрозольных загрязнений [425–430] экранирование с помощью пелликлов (мембран с низким поглощением в области около 13 нм, высокой механической и химической стабильностью[431]) считается одним из наиболее эффективных. Многие материалы были предложены в качестве мембраны: графен [432], кремний и нитрид кремния[433], углеродные нанотрубки [434], и другие [435]. Важно отметить, что эффективность мембраны со временем снижается из-за загрязнения частицами на основе олова, что приводит к необходимости частой замены устройств.

Резистивный нагрев был предложен в качестве способа самоочистки мембран. Чтобы исключить побочные эффекты повреждения углеродных нанотрубок, для получения модельных аэрозольных наночастиц Sn использовался генератор искрового разряда, примененный ранее для создания каталитических наночастиц (раздел 3.1), который позволил получить поток Sn аэрозоля с концентрацией порядка 10^8 $см^{-3}$ и средним

геометрическим размером ~ 10 нм. Очистка пленки от частиц Sn осуществлялась резистивным нагревом в вакуумной камере (P < 0,3 Па), образец нагревали в один этап постоянным током, температура пленки контролировалась пирометром в ИК диапазоне от 600 до 2300 °C (Рисунок 169). Важно отметить, что равновесное давление паров Sn [436] превышает давлением вакуумной камере при T > 800 °C (Рисунок 169b). Согласно литературным данным, описывающим системы Fe-C-Sn и Al-C-Sn [437,438], растворимость углерода в Sn составляет менее $2 \cdot 10^{-4}$ % при T < 1500 °C [436], что позволяет предположить отсутствие химических реакций между C и Sn в исследуемом диапазоне.

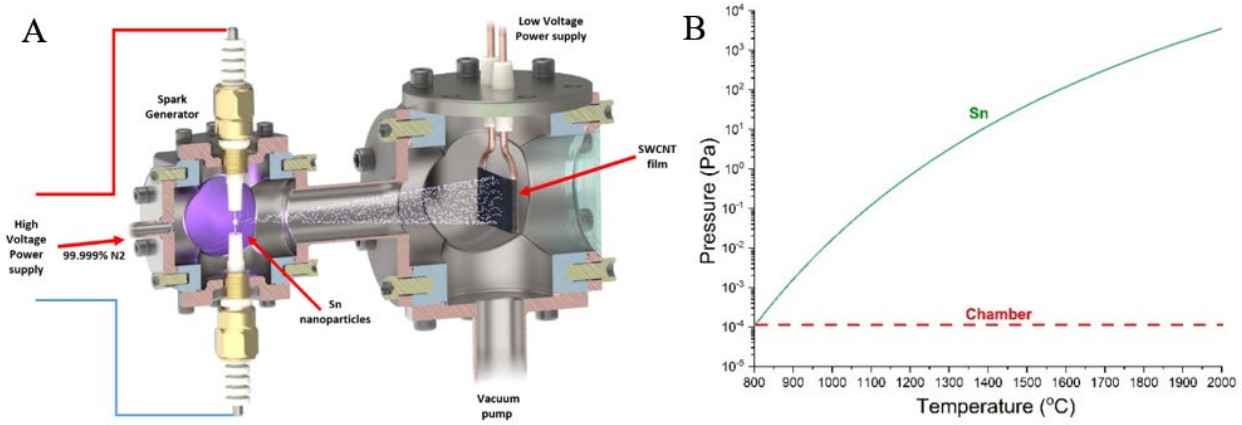


Рисунок 169. a – схематичное представление экспериментальной установки для осаждения Sn; b – температурная зависимость равновесного давления насыщенных паров олова (зеленый цвет)[436]; давление в вакуумной камере обозначено красной линией;

Согласно исследованиям методами ПЭМ (Рисунок 170) и РЭМ-ЭДС (Рисунок 171), олово равномерно покрывает ОУНТ, образуя агломераты размером от нескольких нм до нескольких мкм, что соответствует условиям работы в ЭУФ литографии. Такое равномерное распределение олова также может быть полезным для гибридов Sn/ОУНТ, используемых в качестве анодов для литий-ионных аккумуляторов [439,440]. Подтверждено, что нагрев до 1000 °C при давлении <0,3 Па удаляет большинство наночастиц с поверхности нанотрубок, оставляя только самые крупные частицы Sn размером в несколько микрон (Рисунок 170c; Рисунок 171c), тогда как отжиг при температуре 1400 °C обеспечивает полное удаление Sn (Рисунок 170d; Рисунок 171d). Следует отметить, что из-за высокой теплопроводности и низкой теплоемкости свободностоящей пленки только ОУНТ достигают обсуждаемой температуры, в то время

как держатель и близлежащие части камеры остаются относительно холодными. Среднее количество энергии для обработки мембраны толщиной 40 нм при 1400 °C составляло всего около 20 Вт/см^2.

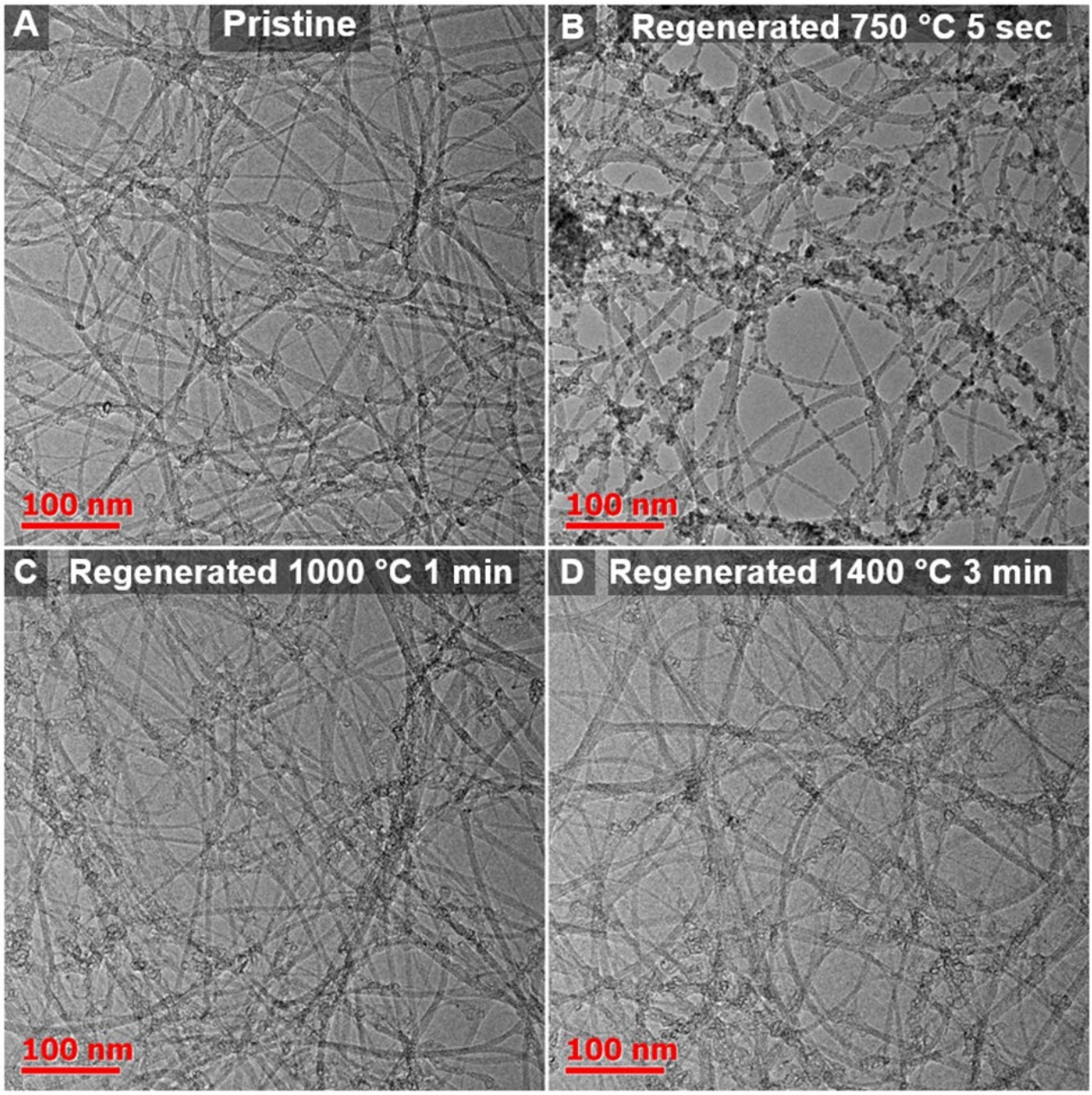


Рисунок 170. Типичные снимки ПЭМ ОУНТ: a – исходная пленка. Осаждение в Sn (4 часа) и затем резистивный нагрев: B – 5 с 750°C; C –30 с 1000 °C; D - 3 мин 1400 °C.

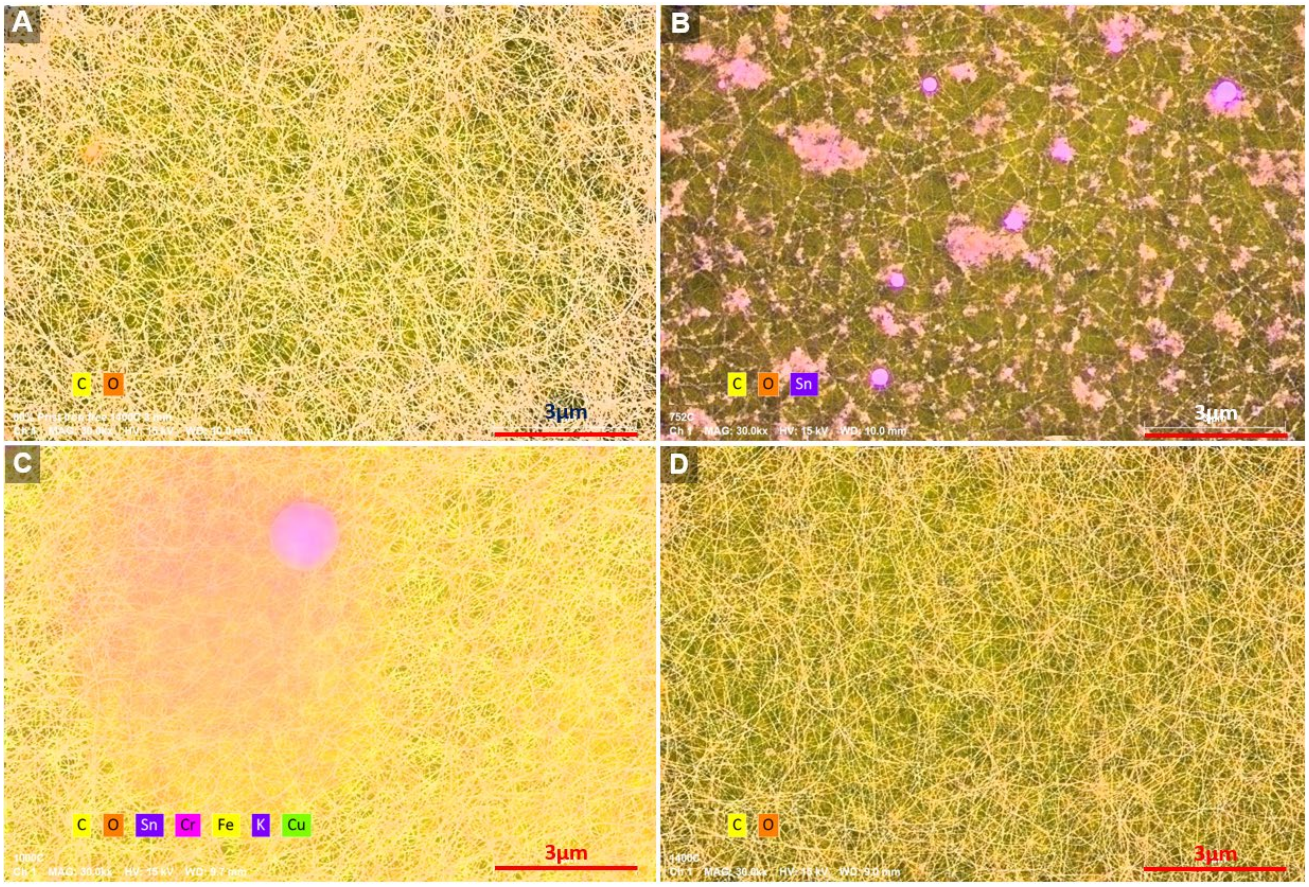


Рисунок 171. Карты РЭМ-ЭДС мембран ОУНТ: A – исходная пленка.; Осаждение в Sn (4 часа) и затем резистивный нагрев: B – 5 с 750°C; C –30 с 1000 °C; D - 3 мин 1400 °C.

Большинство альтернативных методов очистки ОУНТ (обработка кислотой, ультразвуком, травление водородом и т.п. [441–443]) неизбежно приводят к их частичному повреждению, в то время как предложенная технология сохраняет исходную структуру мембран ОУНТ, что подтверждается данными оптической и КР спектроскопий восстановленных мембран (Рисунок 172). Осаждение частиц Sn приводит к росту оптической плотности, однако после 5 и 10 циклов осаждения Sn и восстановления с использованием резистивного нагрева при 1400 °C в течение трех минут спектры остаются практически неизменными. Следовательно, поскольку не наблюдается сдвига или уменьшения пиков, влияние процесса восстановления на свойства ОУНТ незначительно, что открывает путь для подхода к многократной регенерации мембран. Наблюдаются также изменения в дефектной структуре ОУНТ (Рисунок 172b). I_G/I_D увеличивается, возможно ввиду удаления/перестройки С оболочки вокруг Fe.

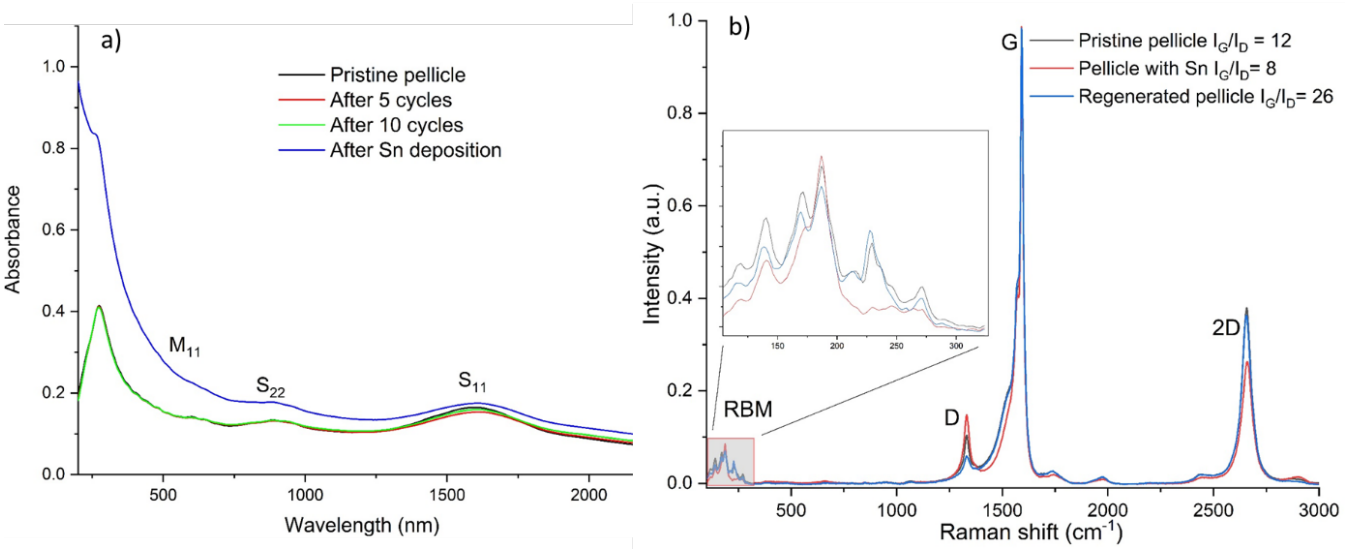


Рисунок 172. a) оптические спектры исходных ОУНТ (черный), с осажденным оловом в течение 24 часов и после восстановления (в течение 3 минут при 1400 °C). Оптические переходы между сингулярностями ван Хова обозначены, чтобы показать, что Sn не вызывает легирования; b) КР спектры мембран (пелликул) на основе ОУНТ: исходные (черный), после осаждения Sn (красный) и после восстановления при 1400 °C в течение 3 минут (синий).

Таким образом, полное восстановление спектра поглощения после восстановления вместе с малым увеличением I_G/I_D демонстрирует, что пленка ОУНТ успешно выдерживает температуру нагрева без травления нанотрубок или снижения их качества. Следует также отметить, что предложенный подход не ограничивается только пленками ОУНТ (т.е., он может быть расширен, например, на волокна или аэрогели ОУНТ) или загрязнителями Sn – другие металлы или сплавы, такие как Pb, Co, In, Sb, и т.д., также могут быть удалены.

Также совместно с коллегами из ИС РАН (Троицк, Москва) были проведены испытания очистки мембран в промышленных источниках ЭУФ. Обнаружено успешное восстановление прозрачности отработавшей мембраны после регенерации. Эта демонстрация открывает путь к разработке устройств на основе пленок ОУНТ для эффективной защиты компонентов литографа и маски, в частности, от известных негативных эффектов осаждения аэрозолей олова на стенках устройства и оптических поверхностях в ЭУФ литографах.

6.2 Проведение химических реакций на свободностоящих пленках

Несмотря на общую однородность пленки ОУНТ на макро- и микроуровнях (речь идет о стандартной пленке без узора, конечно), при рассмотрении на наноуровне пленка состоит из высокопроводящих (в общем бездефектном случае) участков агломератов/индивидуальных нанотрубок и контактов между ними, являющихся основным «источником сопротивления» материала. Исходя из базового курса физики, логично ожидать, что температура этих локальных высокоомных (до сотен кОм [444]) барьеров должна быть выше. Поскольку большинство применений опирается на механические и электронные свойства свободностоящих пленок, прямая обработка соединений нанотрубок – ключевых точек, определяющих общую проводимость и прочность мембраны – интересный путь для развития. С другой стороны, соединения могут быть покрыты внешним адсорбатом (во время легирования) или другим углеродным материалом для обеспечения эффекта склеивания [445,446]. Аналогичные покрытия демонстрировали влияние на механические свойства [447] и проводимость [448,449]. В текущем разделе изучалась возможность прямой модификации соединений между нанотрубками путем проведения реакции при резистивном нагреве для локального осаждения соединений пиролитического углерода в среде, содержащей этилен, пиролиз которого способен модифицировать свойства материала [450]. Для проведения процесса генератор искрового разряда был заменен на регулятор расхода газа, подающий C_2H_4, а мембраны закреплялись на четырех контактах для отслеживания сопротивления.

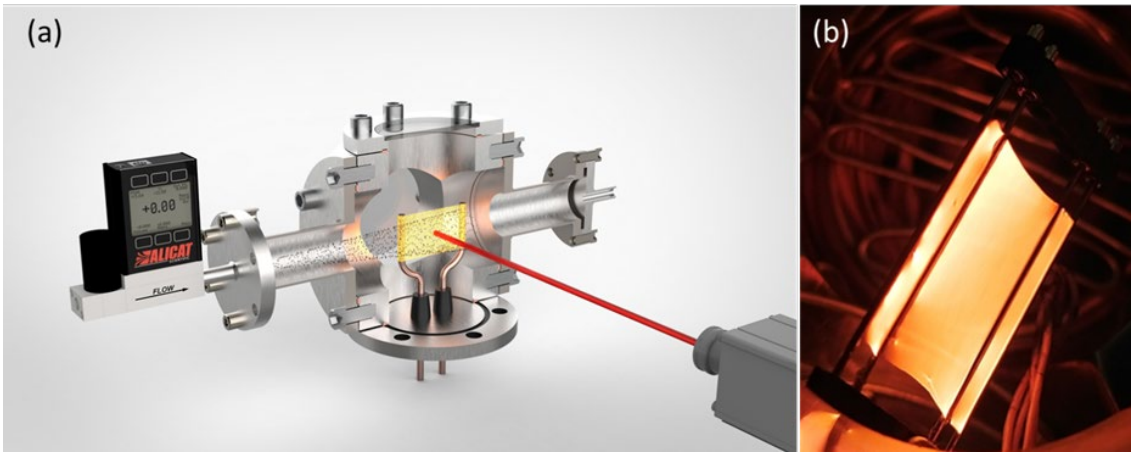


Рисунок 173. Схематическое изображение установки для обработки C_2H_4 (a) и фотография резистивно нагретой свободностоящей пленки ОУНТ при низком давлении (b) ($T > 600^oC$).

Оптическая спектроскопия использовалась для оценки осаждения C на ОУНТ (Рисунок 174a). Хотя раннее обсуждалось, что поверхностное разложение этилена протекает при температурах ~700 ºC [450], активное начало процесса на мембране наблюдалось при более высоких T. При 1100 ºC обнаруживался постепенный рост поглощения (Рисунок 174a), предположительно ввиду осаждения углерода при пиролизе этилена, а также отмечалось постепенное снижение эквивалентного сопротивления пленок (до 5 раз). Аналогично, Jiang и др. наблюдали, что покрытие углеродом преобразует барьеры Шоттки между металлическими и полупроводниковыми нанотрубками в почти омические соединения [448]. Важно, что процесс существенно не влияет (Рисунок 174b) на наблюдаемую дефектность ОУНТ предположительно ввиду малого количества осажденного углерода.

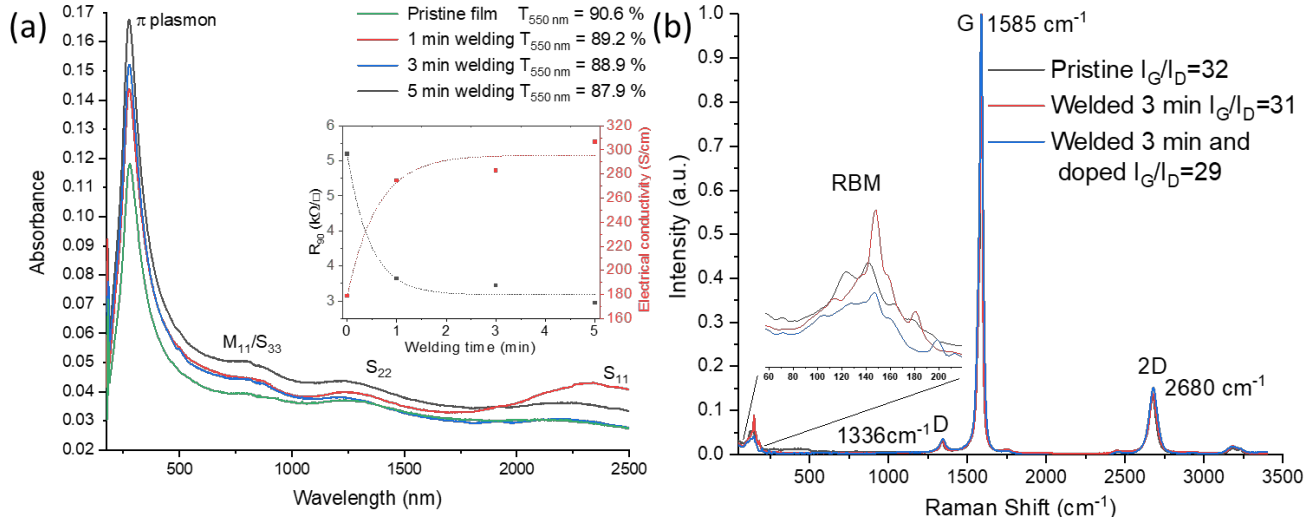


Рисунок 174. Оптические (a) и КР (b) спектры исходных и обработанных этиленом (1100 ºC) свободностоящих пленок; вставка (a) представляет снижение R_{90}, тогда как вставка (b) представляет увеличенную зону радиальных дыхательных мод.

Для оценки предполагаемого поверхностного осаждения латеральных углеродных отложений была использована электронная микроскопия (Рисунок 175), которая не зарегистрировала значительных изменений на поверхности нанотрубок вне контактов после короткого времени обработки. Формирование протяженных отложений незначительно наблюдалось как для 3 мин, так и для 5 мин, в то время как нанотрубки оказались покрыты латеральными углеродными отложениями в течение длительного времени обработки 35 мин. Так как небольшие утолщения агломератов могут быть связаны с воздействие электронного пучка, было произведено исследование РЭМ.

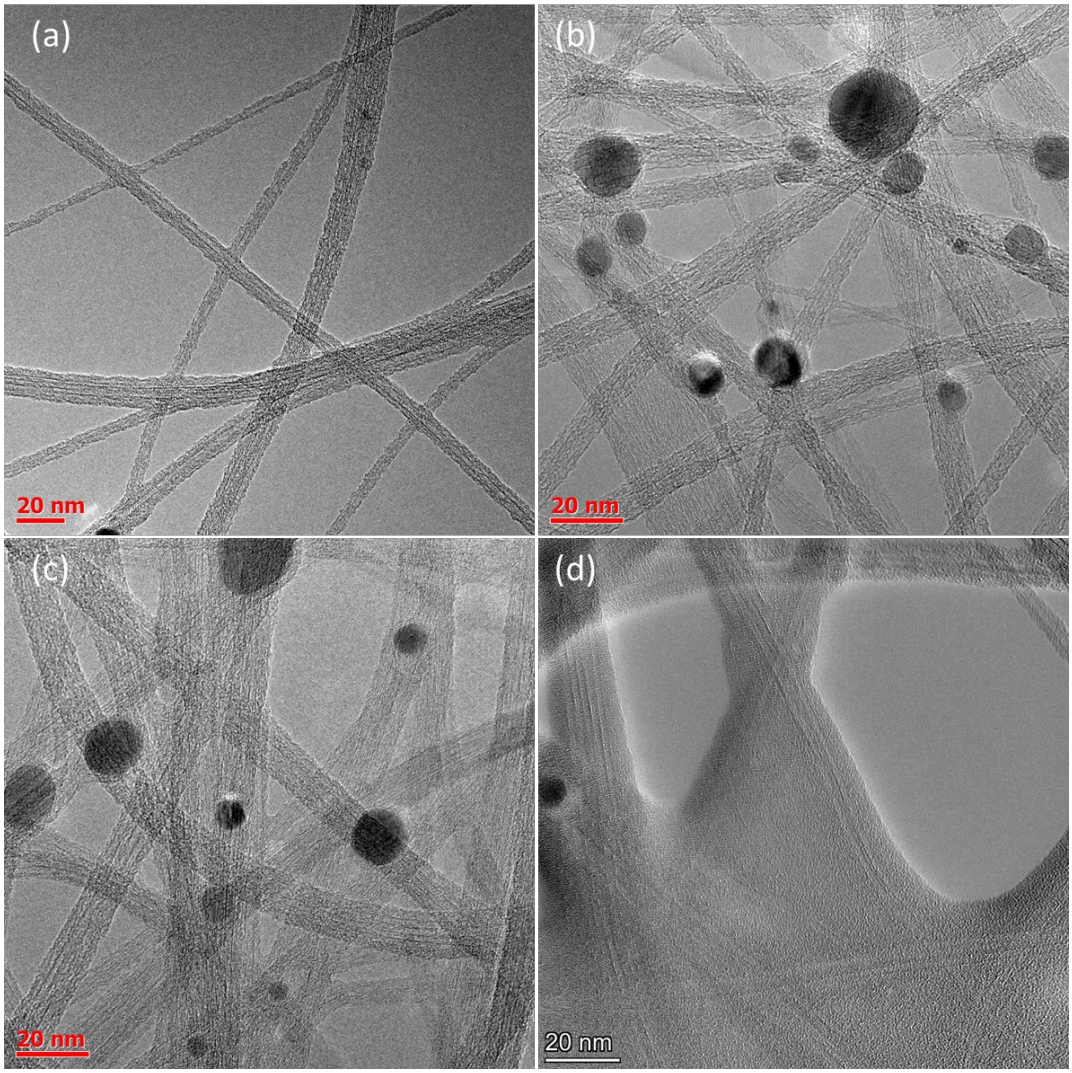


Рисунок 175. Снимки ПЭМ свободностоящих пленок ОУНТ, обработанных этиленом при 1100°C: (a) исходная; (b) C_2H_4 3 мин; (c) C_2H_4 5 мин, показывающая латеральные отложения; (d) C_2H_4 35 мин, показывающая ОУНТ, полностью покрытые отложениями.

Данные РЭМ обнаружили частичное образование отложений после 5 минут обработки (Рисунок 176), а через 10 минут мы наблюдали более равномерное покрытие с явным утолщением нанотрубок (Рисунок 176c), что позволяет предположить, что, хотя в первые моменты контакты между нанотрубками и являются самыми «горячими» частями свободностоящей пленки ОУНТ, то после их покрытия осаждение протекает более равномерно, достигая даже образования протяженных структур (Рисунок 176d).

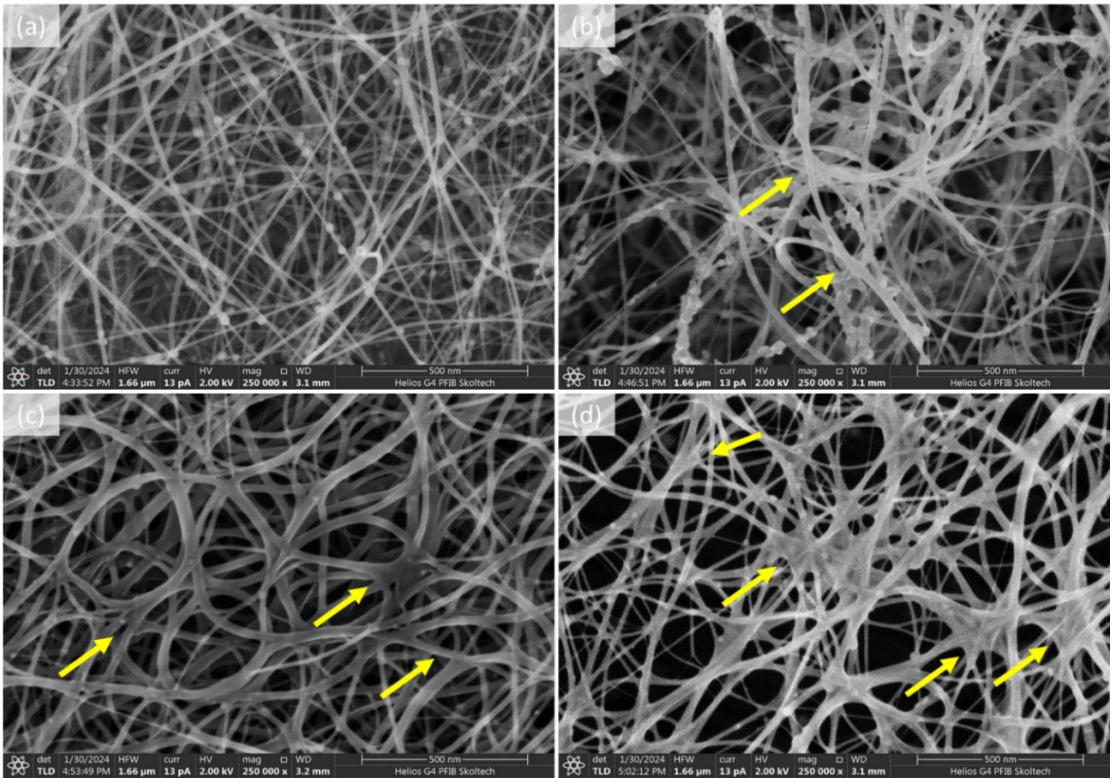


Рисунок 176. Снимки РЭМ при разном времени обработки при 1100°C: (a) исходная пленка; (b) C_2H_4 3 мин(c) C_2H_4 5 мин; (d) C_2H_4 10 мин, показывающая полное покрытие ОУНТ. Желтые стрелки выделяют особенности структуры, которые можно отнести к отложениям.

Предел прочности при растяжении с использованием процедуры, описанной в [451], использовался для оценки влияния на механическую стабильность мембран. Кончик иглы (Рисунок 177a; $d_{кончика}$=2 мм), подключенный к датчику давления, проникает в мембрану ОУНТ на алюминиевом диске с программируемым шаговым двигателем (30 мкм/с). Устройство откалибровали с использованием эталонного груза. Для определения точности измерения мы использовали набор из пяти мембран с отклонением толщины не более 10%. В то же время значения прочности при растяжении варьировались в более широком пределе (около 25%), видимо, из-за неизбежного образования дефектов при переносе пленок на алюминиевые держатели. Тем не менее, исследование эффекта модификации выявило увеличение прочности при растяжении более чем на порядок величины (Рисунок 177b), а также жесткости, что косвенно подтверждает «склеивание» контактов между ОУНТ и, в конечном итоге, определяет механическую стабильность всей мембраны. Полученные значения оказались близки (с дисперсией ~12%) к классическим испытаниям пленок на растяжение/разрыв.

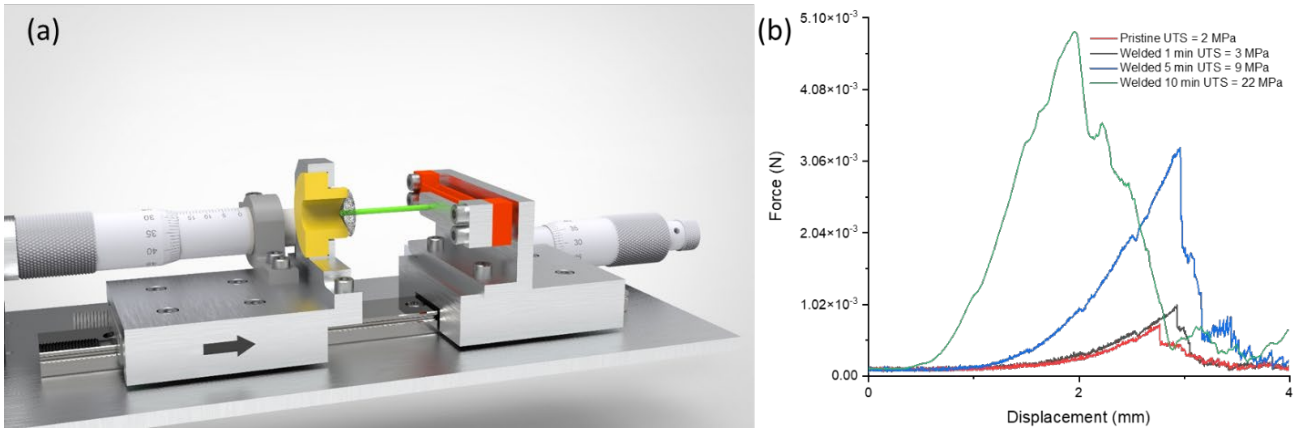


Рисунок 177. (a) схема установки для оценки предела прочности при растяжении: держатель с мембраной (желтый), игла (зеленый), датчик давления (красный); (b) зависимость силы от перемещения для исходных и обработанных этиленом пленок ОУНТ в течение 1 мин при 1100°C.

Рисунок 178 представляет типичную диаграмму Эшби свойств материалов, сравнивающую предельную прочность при растяжении различных классов материалов в зависимости от их плотности. Прочность исходных и обработанных свободностоящих мембран ОУНТ по сравнению с прочностными характеристиками других классов материалов, в зависимости от плотности является высокой (в том же порядке величины, что и у полимеров и других высокопроизводительных мембранных материалов, но при плотности на 2-3 порядка ниже). Следует отметить, что пленки ОУНТ ожидаемо имеют значения предела прочности при растяжении на порядок меньше, чем у последних наработок в области керамики, композитов и металлов. Интересно, что по прочности сваренные пленки уступают ориентированным пленкам УНТ всего на 1-2 порядка величины. Известно, что ориентированные пленки обладают исключительно высокими механическими свойствами при испытаниях параллельно направлению ориентации (Рисунок 178). В ситуации случайно ориентированных пленок эта относительно небольшая разница удивительна, поскольку отсутствует идеальное совпадение ориентации ОУНТ с приложенной испытательной силой. В литературе недавно было также показано, что резистивный нагрев углеродных нанотрубок способствует кристаллизации/фазовому переходу неорганических матриц в композитных материалах, что открывает дополнительные возможности для сваренных пленок [452].

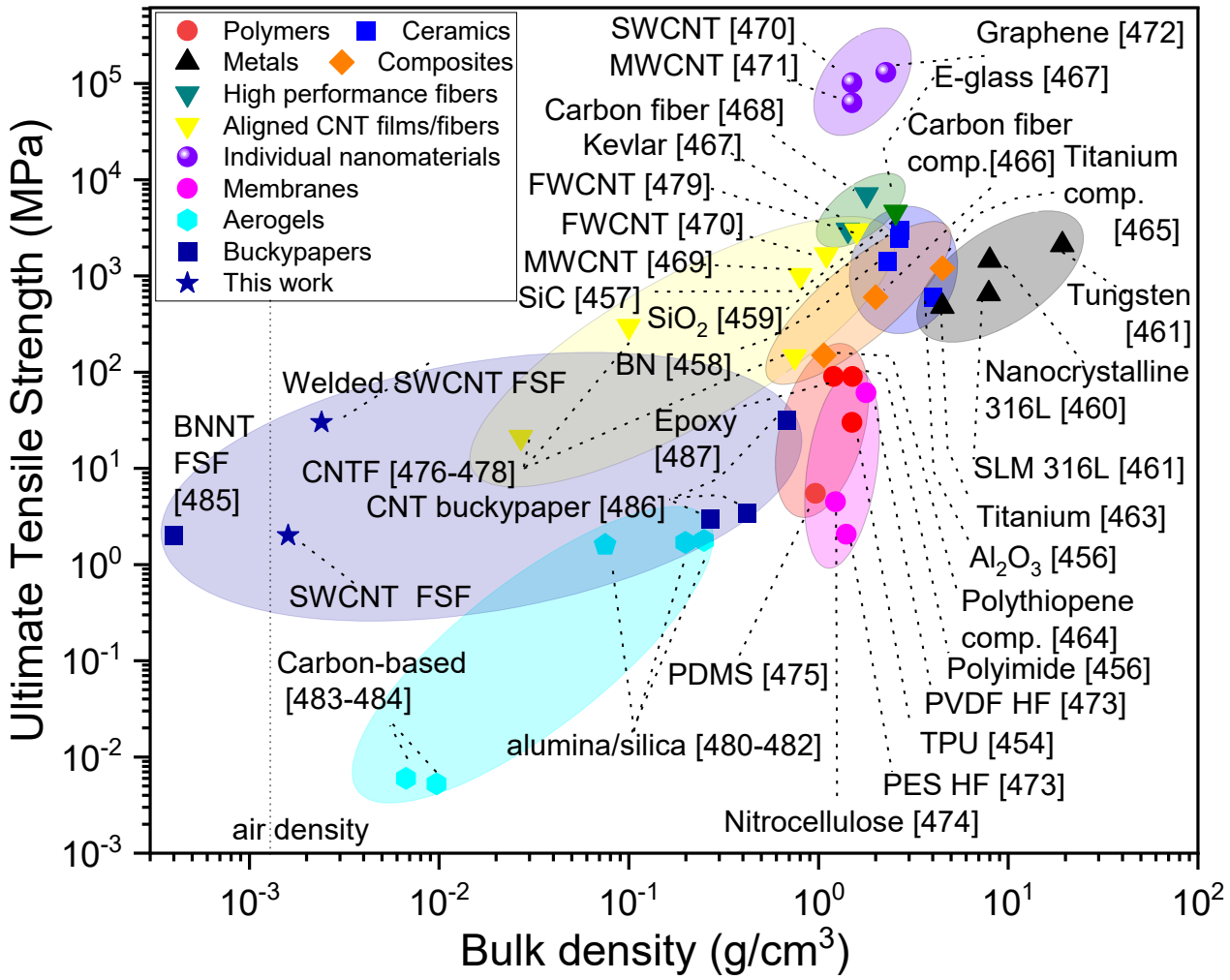


Рисунок 178. Диаграмма Эшби для прочностных характеристик при растяжении различных классов материалов [453–487].

Снижение сопротивления в сочетании с умеренным увеличением оптического поглощения пленок ОУНТ позволяет рассуждать о возможности улучшения характеристик прозрачных проводников. Рисунок 179 иллюстрирует эффект легирования. Мы наблюдаем подавление электронных переходов (характерный признак смещения уровня Ферми) наряду со значительным ростом поглощения из-за легирования $HAuCl_4$, что также проявляется в появлении дополнительного плазмонного пика в ультрафиолетовой области. Таким образом, оптимальное легирование представляет собой баланс между увеличением проводимости (снижает R_{90}) и ростом поглощения (увеличивает R_{90}). В итоге, полученное значение эквивалентного поверхностного сопротивления (30 Ом/кв) соответствует передовым показателям для электродов на основе нанотрубок [79] и может быть также

применимо к высокопроводящим элементам из углеродных нанотрубок [477] (электрическая проводимость ~ 30 000 См/см).

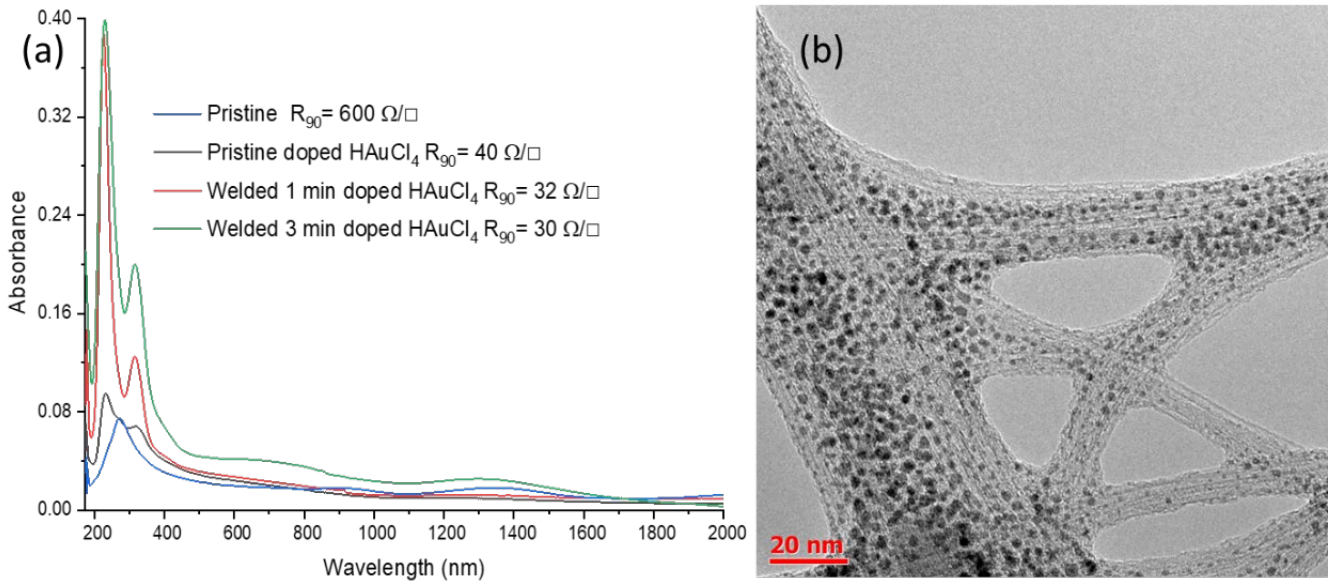


Рисунок 179. Оптические спектры легированных образцов (a) и снимок ПЭМ обработанных этиленом ОУНТ с последующим легированием $HAuCl_4$ (b).

Таким образом, свободностоящие пленки ОУНТ являются перспективным объектом для исследования с уникальными геометрическими (толщина свободностоящей пленки, «аэрогельная» плотность), прочностными и электрофизическими характеристиками. Изделия на основе пленок ОУНТ могут быть использованы как в качестве защитных мембран, так и в ряде других перспективных приложений. Резистивный нагрев подобных структур позволяет очищать их поверхность и/или индуцировать протекание химических реакций.

7. Модификация пленок нанотрубок для создания оптоэлектронных устройств

7.1 Модификация пленок нанотрубок для прозрачных электродов

Прозрачные электроды являются одним из важных элементов электроники, выступая компонентами сенсорных экранов, умных поверхностей, солнечных батарей, дисплеев на светодиодах и т.п. Как правило, R_{90} тонких пленок нанотрубок редко опускается 250 – 300 Ом/кв. Учитывая, что теоретические оценки достигают 14 мкОм/кв (максимально тонкие, бездефектные, бесконечно длинные, металлические ОУНТ, которые не только ориентированы, но «уложены» друг от друга на оптимальном расстоянии) [79] и тот факт, что методы получения исключительно металлических нанотрубок еще не оптимальны [488], то можно утверждать, что модификация тонких пленок путем смещения уровня Ферми (легирование) является перспективной задачей для улучшение эксплуатационных характеристик путем снижения влияния уровня барьеров Шоттки. Данная область ограничена несколькими проблемами: равномерность легирования, стабильность и необходимость перестройки легирования в некоторых случаях. Хотя тандемная технология, развитая в разделе 5.1.2 (легирование «горячим» NO_2) позволяет достичь высокой стабильности и равномерности, легирование оксидами металлов в высших степенях окисления, что обеспечивает зачастую высокую работу выхода, также предлагается в качестве перспективного пути.

7.1.1 Высокостабильное легирование V_2O_5

Ввиду высокой работы выхода V_2O_5 может обеспечить эффективное легирование p-типа для углеродных нанотрубок, способствуя химической и механической стабильности со спектрально однородным оптическим пропусканием [489–491]. Золь-гель осаждение (реакция гидролиза-поликонденсации) является перспективным подходом к формированию оксидов металлов в мягких условиях и имеет несколько преимуществ: процесс обычно происходит при комнатной температуре и атмосферном давлении, позволяя формировать гомогенный слой с заданной толщиной и составом [492–494]. Хотя метод хорошо подходит для осаждения V_2O_5, он никогда не применялся для пленок ОУНТ.

Гидролиз-поликонденсация триизопропоксида ванадила (VTIP) в оксид ванадия (Рисунок 180) комплексно влияет на свойства ОУНТ. Согласно данным оптической спектроскопии (Рисунок 181a), переходы между сингулярностями ван Хова частично исчезают (S_{11}, S_{22}, M_{11}) из-за переноса заряда, индуцированного p легированием V_2O_5. Примечательно, что поглощение пленки ОУНТ не увеличивается значительно при осаждении оксида ванадия. Легирование также проявляется в виде значительного сопротивления пленки. Измерения РФЭС подтверждают исключительное присутствие оксида ванадия(V) на поверхности ОУНТ (Рисунок 181b): характерные пики V^{+5} при 517,2 эВ ($2p_{3/2}$) и 524,5 эВ ($2p_{1/2}$). Пик, соответствующий следовому количеству V^{+4} ($2p_{3/2}$ при 516,0 эВ), увеличивался во время экспозиции и, скорее всего, был обусловлен восстановлением V^{+5} рентгеновским излучением прибора [495].

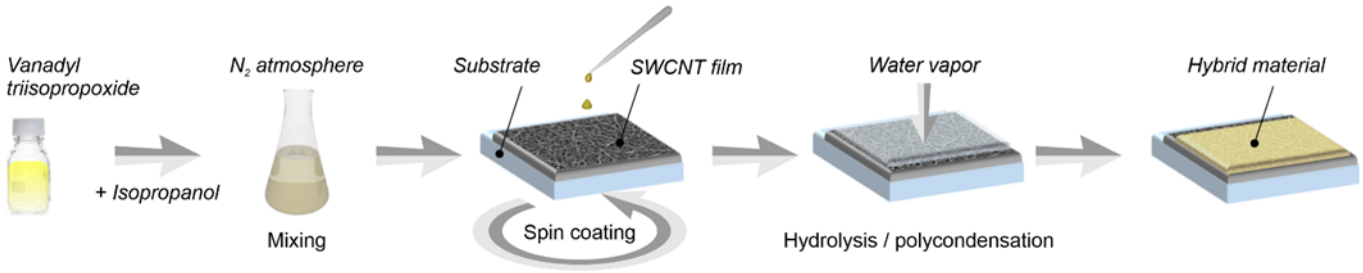


Рисунок 180. Схема покрытия ОУНТ тонким слоем V_2O_5с с VTIP растворенного в изопропаноле.

Исследование полученного композита V_2O_5/ОУНТ с помощью ПЭМ (Рисунок 181c-d) позволило наблюдать равномерное осаждение тонкой пленки оксида ванадия на поверхности ОУНТ, что можно объяснить хорошим смачиванием поверхности ОУНТ изопропанолом, в котором и был растворен VTIP. Слой вокруг ОУНТ мог составлять до ~1 нм и не обнаруживал кристалличности, что согласовывалось с РФА анализом (не приведен), и дифракции электронов на выбранной области композитов V_2O_5/ОУНТ. Толщину слоя V_2O_5 можно варьировать, изменяя концентрацию VTIP.

Для выявления особенностей протекания образования V_2O_5 было исследовано влияние температуры и влажности (источник воды для гидролиза VTIP) с использованем поверхностного сопротивления как удобного неинвазивного параметра для наблюдения. После нанесения VTIP/изопропанола на пленки ОУНТ наблюдалось существенное падение поверхностного сопротивления ввиду легирования (R_0).

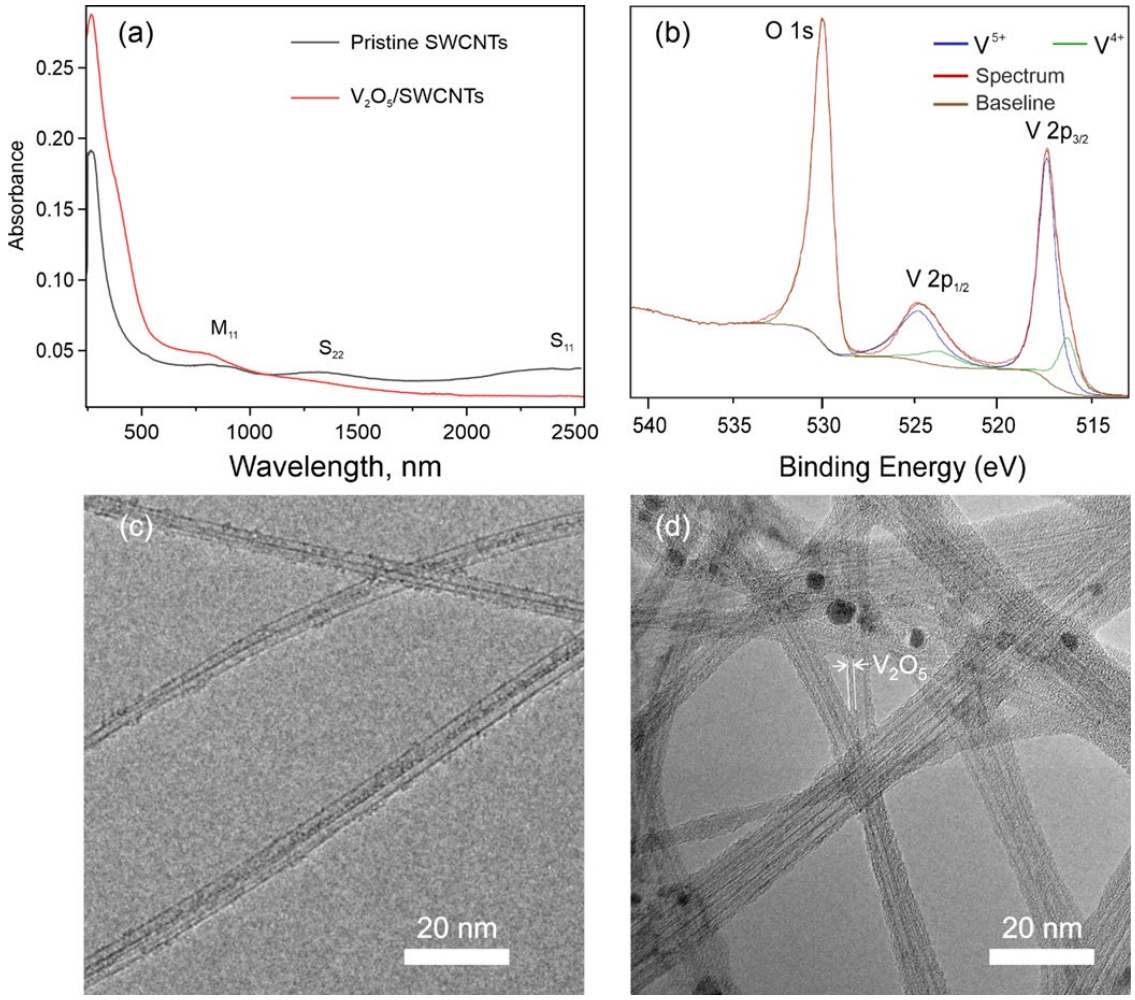


Рисунок 181. Оптические спектры исходных и покрытых V_2O_5 пленок ОУНТ (a); (b) Спектр РФЭС (области O1s V2p) V_2O_5/ОУНТ; снимки ПЭМ исходных (c)и покрытых(d) V_2O_5 ОУНТ.

Обнаружено устойчивое ~30% увеличение удельного поверхностного сопротивления (Рисунок 182a, красная кривая) в течение первого месяца, в то время как последующие наблюдения в течение 2 месяцев не показали дальнейших изменений, что доказывает стабильность легирования во времени. Интересно, что характер эволюции не показывает зависимости от количества оксида ванадия (Рисунок 182a, синяя кривая) или присутствия воды или кислорода при хранении (Рисунок 182a, фиолетовая кривая). Когда температуру повышали до 35°C (Рисунок 182b, зеленая кривая) или до 60°C (Рисунок 182b, голубая кривая), мы наблюдали аналогичный рост значений сопротивления на 30%, но в значительно более короткие периоды, т.е. 60 и 5 минут соответственно; такое изменение скорости химического процесса соответствует кажущейся энергии активации ~190

кДж/моль. Когда пленку ОУНТ покрывали раствором VTIP (9 мкМ) в азотном перчаточном боксе (< 0.1 млн$^{-1}$ воды и кислорода), наблюдалось аналогичное существенное легирование ОУНТ, достигающее R_{90}=130 Ом/кв, по сравнению с эквивалентным поверхностным сопротивлением 330 Ом/кв у нелегированной пленки. Однако характер эволюции поверхностного сопротивления в азоте отличается (Рисунок 182b, оранжевая кривая) — сопротивление растет без выхода на «плато», что можно объяснить испарением жидкого VTIP без какого-либо образования V_2O_5 из-за отсутствия индуцированного водой гидролиза в перчаточном боксе.

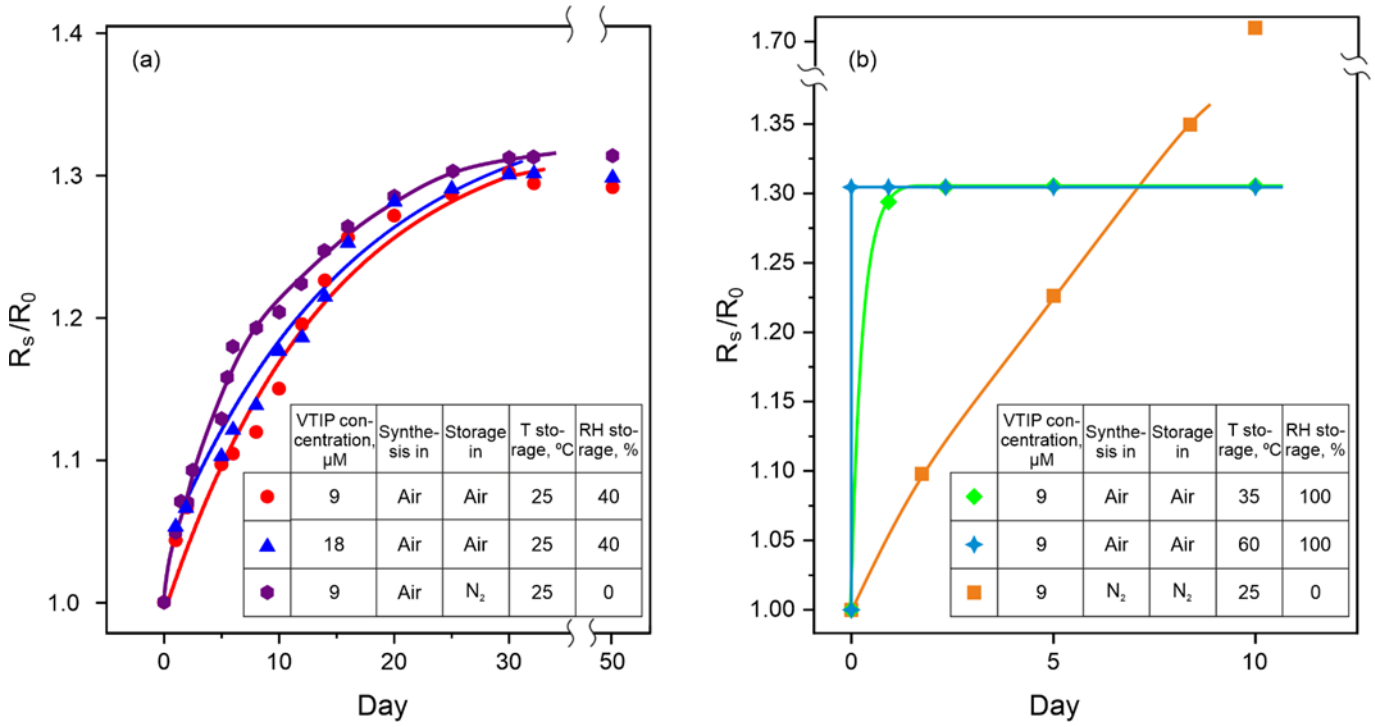


Рисунок 182. Эволюция относительного поверхностного сопротивления V_2O_5/ОУНТ при различных Т и влажности: (a) при 25°C, (b) при повышенной Т, и тест VTIP/ОУНТ в N_2.

Таким образом, раствор VTIP легирует пленки ОУНТ даже сильнее V_2O_5, трансформация в который и наблюдается при изменении поверхностного сопротивления. Скорость реакции гидролиза-поликонденсации сильно зависит от температуры; энергия активации оценивается в 190 кДж/моль. Эта величина, скорее всего, относится к реакции гидролиза как к самому медленному этапу процесса.[493,496] Gauntt и соавторы сообщали вдвое меньшее значение энергией активации при образовании V_2O_5, что может, вероятно, объясняться разными предшественниками и наличием катализатора [496].

Оптимизация концентрации VTIP в пределах от 1 до 60 мкМ обнаружила точку экстремума (Рисунок 183a); при концентрации VTIP 9 мкМ достигается минимальное R_{90} 130 Ом/кв. Сравнительный тест на стабильность ОУНТ, легированных $HAuCl_4$, показал рост на 90% при 25°C и 40% относительно влажности (Рисунок 183b) против 30% для V_2O_5 (легирование с нагревом до 60 °C. Hellstrom и соавторы [497] получили структуры MoO_3/ОУНТ термическим испарением оксида молибдена на подложку с последующим напылением углеродных нанотрубок. После отжига пленки показали R_{90} 154 Ом/кв. В течение 20 дней эквивалентное поверхностное сопротивление пленок увеличилось до 170 Ом/кв, что ниже значений, полученных в данной работе. Полученные композиты V_2O_5/ОУНТ также были протестированы качестве катода для литий-ионных аккумуляторов (данные не приведены), где были обнаружены значения удельной емкости 330 мА·ч/г с сохранением 96% значений после 100 циклов, что является лучшим значением для катодов V_2O_5/ОУНТ.

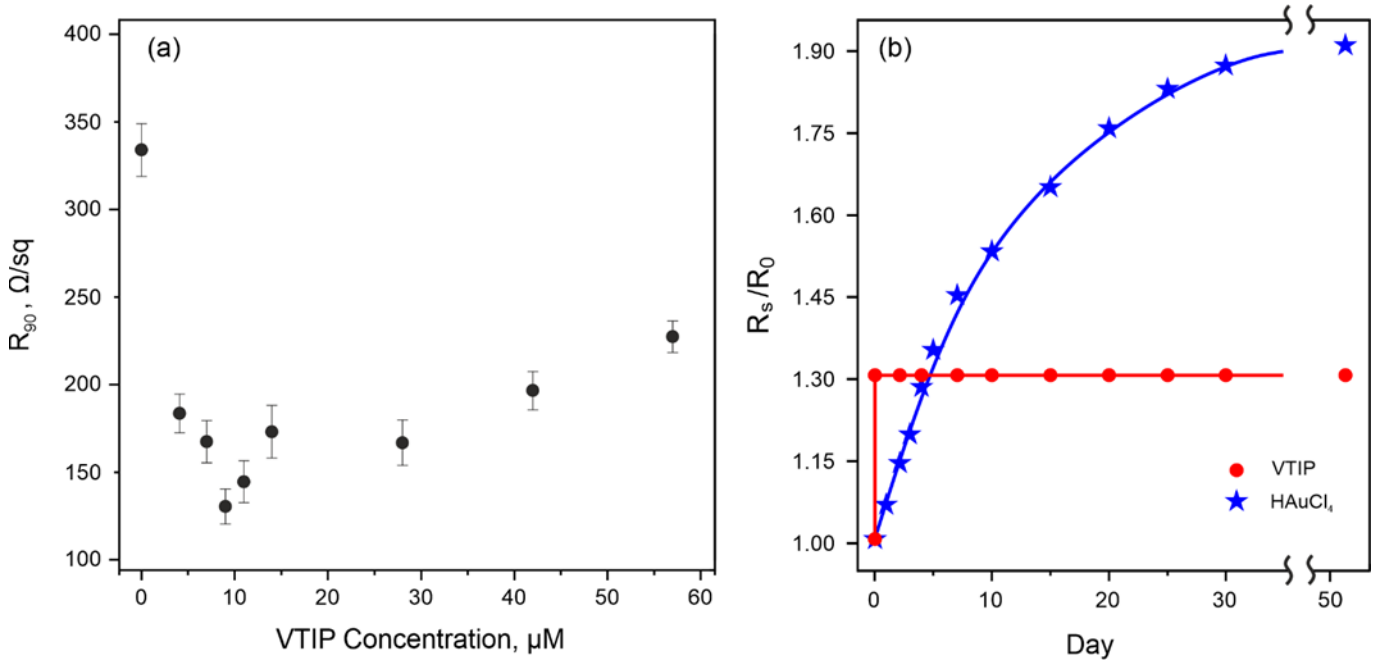


Рисунок 183. Зависимость R_{90} V_2O_5/ОУНТ от концентрации VTIP при нанесении (a); (b) стабильность относительного сопротивления на основе ОУНТ, покрытых V_2O_5 и $HAuCl_4$.

Нанесение методом центрифугирования, развитое для композитов V_2O_5/ОУНТ хорошо подходит для тонких пленок на подложке, но не является применимым для мембран. Более того, значительная часть материала «теряется» при центрифугировании, что неприменимо, например, для легирования $HAuCl_4$. Зачастую $HAuCl_4$ осаждают методом простого «прикапывания» (drop casting), который, однако, обладает ограниченной равномерностью, приводя к эффекту «кофейного кольца». В связи с этим был развит простой метод аэрозольного легирования, который позволяет обеспечить равномерность осаждения и применим к свободностоящим пленкам ОУНТ.

7.1.2 Аэрозольное легирование $HAuCl_4$

Для экспериментов использовали раствор $HAuCl_4$ в безводном этаноле, который был переведен в аэрозоль с помощью компрессорного небулайзера OMRON NE-C801 (Рисунок 184). Капли этанола (размером ~11 мкм) осаждались на поверхность ОУНТ с последующим испарением, оставляя покрытие из $HAuCl_4$ (Рисунок 185). Стоит отметить, что капли раствора легирующей добавки после полного испарения растворителя образуют частицы $HAuCl_4$ аэрозоля диаметром 70 нм с концентрацией 10^7 $см^{-3}$, что определяет не только нижнюю планку концентрации капель со спиртом, но и верхнюю планку частиц $HAuCl_4$, осаждаемых на поверхность.

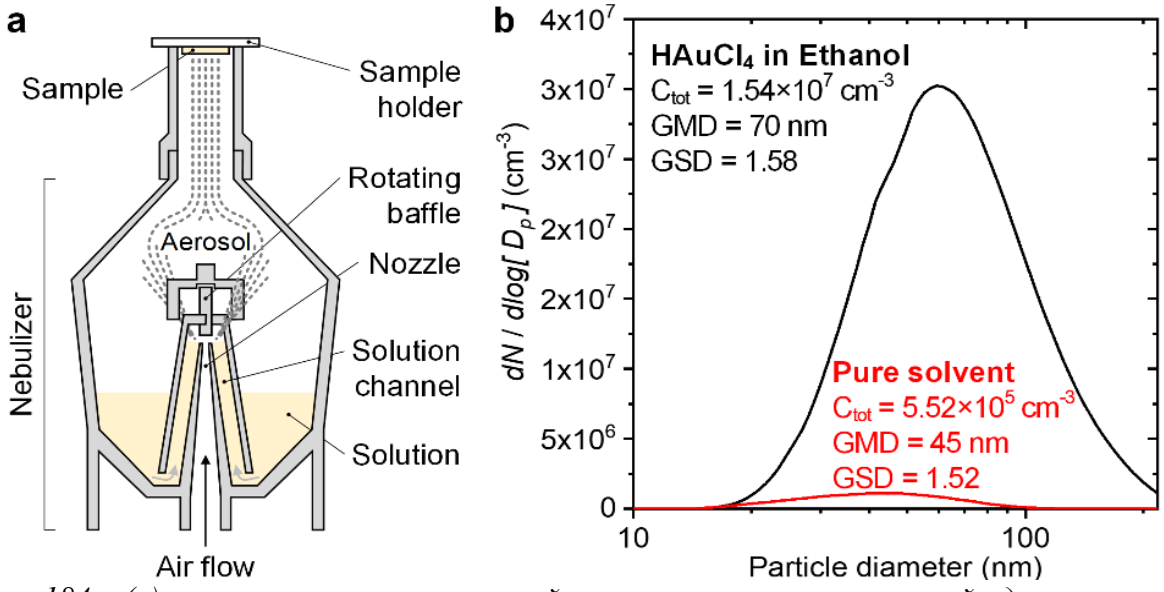


Рисунок 184. (a) схема экспериментальной установки, использованной для аэрозольного легирования пленок ОУНТ (sample); (b) распределение частиц по размерам для частиц $HAuCl_4$ аэрозоля, оставшихся после испарения чистого этанола.

Рисунок 185 содержит снимки РЭМ и ПЭМ исходных и легированных ОУНТ. С помощью РЭМ обнаружено постепенное уплотнение с ростом времени обработки, а также большего покрытия ОУНТ наночастицами золота, что можно объяснить спонтанным восстановлением Au^{3+} до Au^0 ввиду переноса заряда с ОУНТ [498].

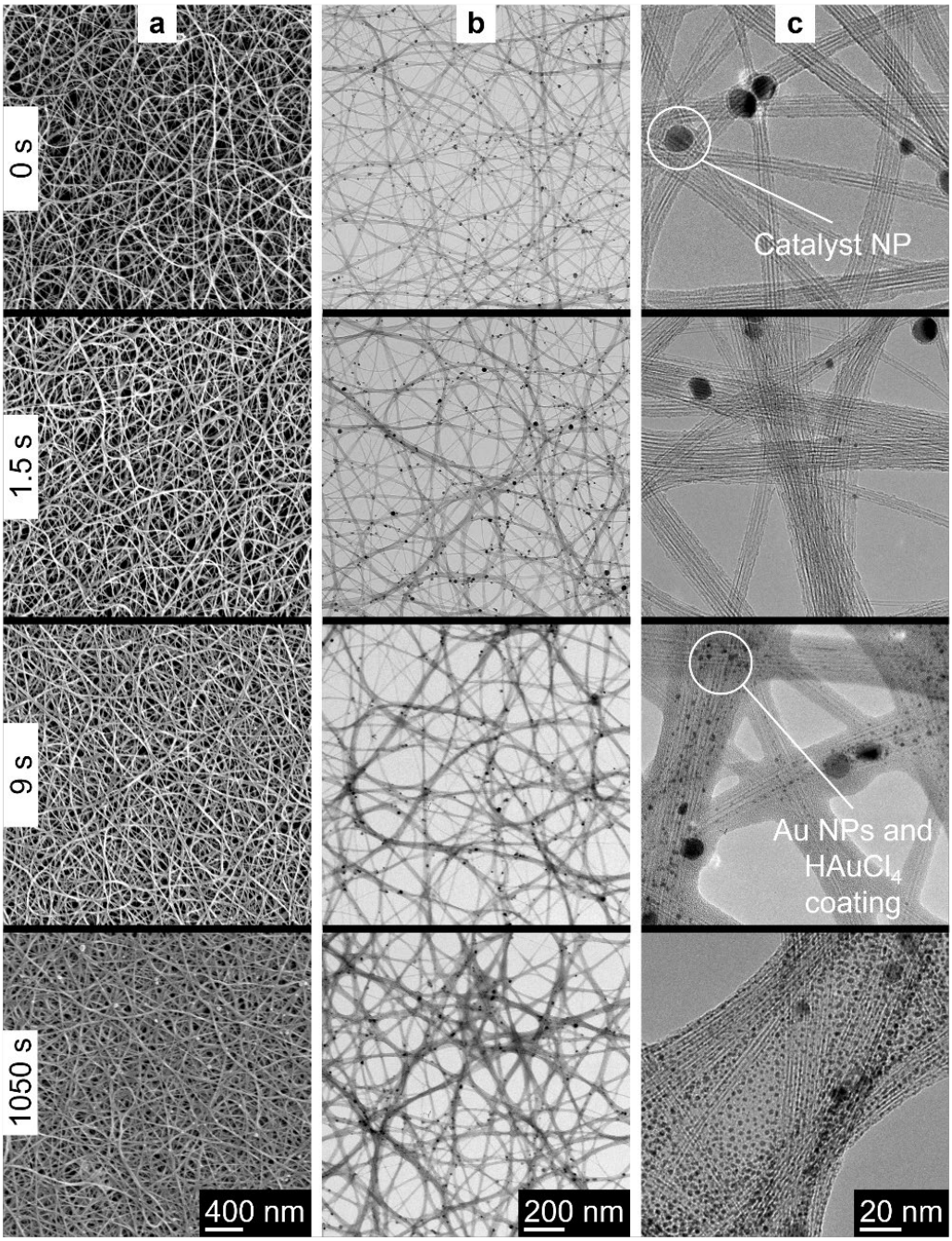


Рисунок 185. Типичные снимки (a) РЭМ и (b, c) ПЭМ исходных (0,0 с) и легированных ОУНТ при времени легирования 1,5, 9,0 и 1050 с. Кругами указаны большие и малые черные пятна, соответствующие остаткам катализатора и наночастицам золота.

$HAuCl_4$ является одним из наиболее эффективных легирующих агентов для ОУНТ, который смещает уровень Ферми в валентную зону [499]. Смещение в основном зависит от концентрации легирующего агента, появившегося на поверхности ОУНТ. Следовательно, увеличение времени осаждения (1,5, 9,0 и 1050 с) приводит к постепенному более высокому уровню легирования ОУНТ, что можно наблюдать в плавном спектральном изменении с легированием в оптических спектрах (Рисунок 186 a-e), измерениях поверхностного сопротивления и работы выхода пленок Рисунок 186 g,h). Увеличение времени легирования приводит к снижению поверхностного сопротивления с 79 до 3,2 Ом/□ для пленок ОУНТ с T 50% (550 нм). Упомянутое увеличение проводимости согласуется с ростом работы выхода с 4,45 эВ для исходных ОУНТ до 5,46 эВ для времени легирования 1050 с (Рисунок 186f). Резкие изменения сопротивления листа (в 24,5 раза ниже по сравнению с исходными значениями) можно объяснить эффективностью метода легирования и приписать как уменьшению барьера Шоттки между металлическими и полупроводниковыми нанотрубками [500], так и увеличению концентрации носителей заряда в ОУНТ [501]. Наблюдается исчезновение всех наблюдаемых характерных переходов между сингулярностями ван Хова в полупроводниковых и в металлических ОУНТ для сильно легированного образца (1050 с), но четко различимы три новых пика с длинами волн 230, 315 и 1318 нм (Рисунок 186b). Происхождение нового пика на большей длине волны может быть отнесено к часто появляющемуся при сильном легировании ОУНТ межподзонному плазмону [502–504]. Пики при 230 и 315 нм, скорее всего, являются плазмонами наночастиц золота. [499]

Работу выхода (Φ) легированных ОУНТ можно рассчитать по аппроксимации пиков спектров поглощения. Поскольку мы имеем дело не с образцом одной хиральности, а с распределением ОУНТ по диаметру, значения положения уровня Ферми можно оценить в определенном диапазоне по исчезновению переходов сингулярности ван Хова. Работа выхода исходных ОУНТ, согласно литературным данным, составляет 4,45 эВ [499]. Для образца, обработанного в течение 1.5 с, работа выхода смещается до ~ 4,82 эВ ввиду того, что исчезает S_{11} (~4.71 эВ), в то время как переход S_{22} (4,92 эВ) все еще присутствует. Работа выхода растет вплоть до ~ 5.46 эВ. Минимальное R_{90} составило 36 Ом/□.

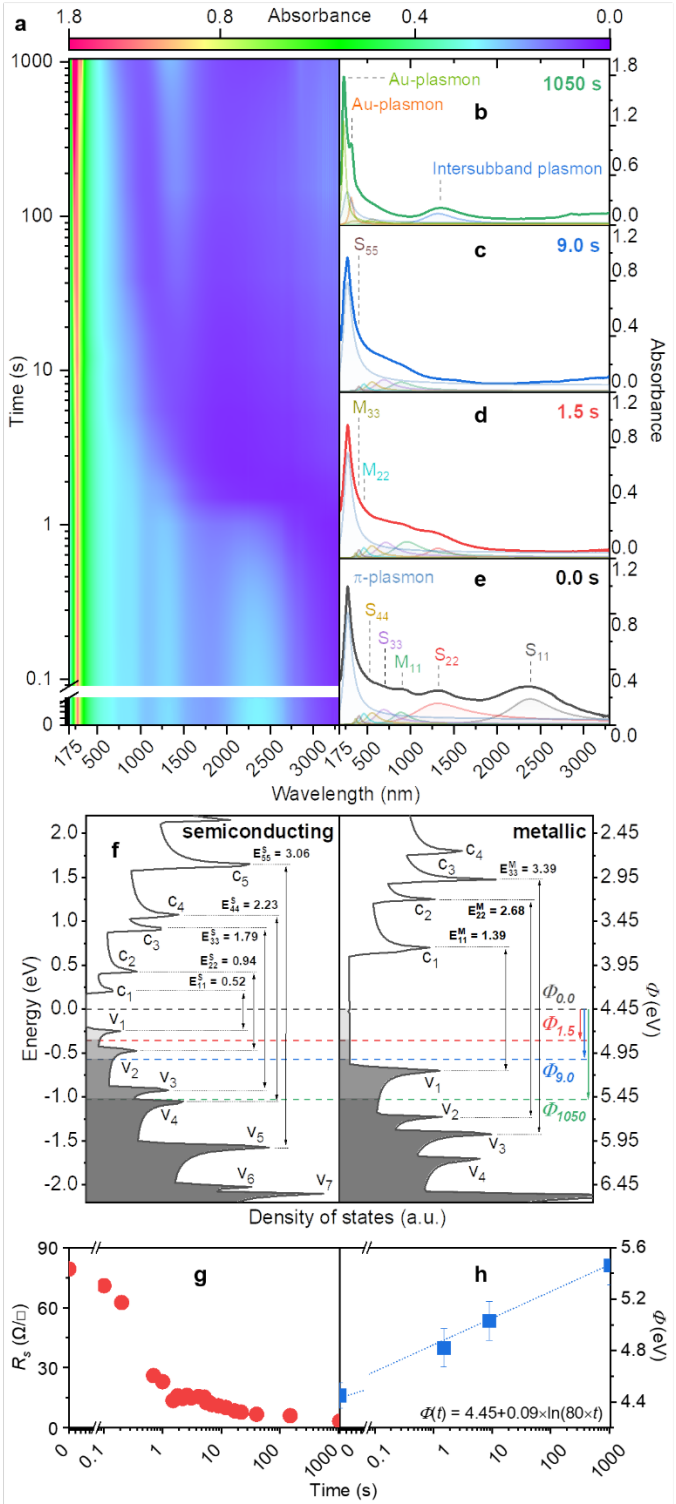


Рисунок 186. a) контурная карта оптического поглощения и соответствующие спектры образцов при разном времени легирования: (b) 1050; (c) 9,0; (d) 1,5; (e) 0,0 с. (f) Плотность состояний для полупроводниковой (20,9) (слева) и металлической (25,1) (справа) ОУНТ и оценка уровня Ферми для разных времен легирования: 1050 (зеленый); 9.0 (синий); 1.5 (красный); 0.0 с (черный); эволюция (g) поверхностного сопротивления; (h) оценка работы выхода.

7.1.3 Электрохимическое легирование ОУНТ

Возможность настройки степени легирования, а также необходимость для некоторых задач перестройки уровня легирования (электронные [505,506], электрохромные [507,508], волоконные ИК лазеры и другие применения [506,509]) обусловила развитие электрохимических методов легирования тонких пленок ОУНТ. Ячейка была выполнена в виде слоистой структуры (Рисунок 187), состоящей из двух кварцевых подложек размером 3x2 см², трех электродов (ОУНТ (рабочий), Ag (электрод сравнения) и Au (вспомогательный)) и 35 мкл ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат, BMIM-PF_6), которая была выбрана в качестве электролита благодаря широкому окну электрохимической (-2,2 В – 2,5 В) [510] и температурной стабильности >300°C [511]. Однако ионная жидкость чувствительна к влаге и кислороду, поэтому приготовление образцов проводилось в перчаточном боксе (N_2), а для проведения оптических и электрических измерений образец инкапсулировали эпоксидной смолой.

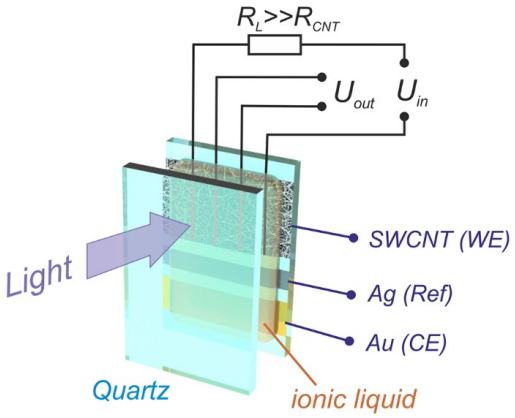


Рисунок 187. Экспериментальная схема для измерения R_{90} ОУНТ при электрохимическом легировании. Поверхностное сопротивление измерялось стандартным четырехконтактным методом, а кварцевые обкладки обеспечивали изучение прозрачности.

Прикладывая отрицательный (или положительный) потенциал к рабочему электроду, мы вводим отрицательные (или положительные) носители заряда в ОУНТ (поляризация электрода), что приводит к формированию двойного электрического слоя на границе раздела ионная жидкость/нанотрубка, который действует как плоский конденсатор. По мере смещения уровня Ферми у ОУНТ увеличивается проводимость. В отличие от адсорбционного легирования, в данном случае нет определенного материала,

действующего как легирующий агент, а потенциал выступает в качестве внешней силы, смещающей уровень Ферми. Благодаря широкому электрохимическому окну ионной жидкости, на рабочем электроде может быть накоплен высокий электрический заряд.

Рисунок 188a иллюстрирует зависимость поверхностного сопротивления от приложенного потенциала (от -2 до +2 В); сопротивление резко падает (с 1520 до 79 Ом/кв при ±2В) как при отрицательном, так и при положительном приложенном потенциале. Падение симметрично относительно 0 В, что доказывает как стабильность подхода, так и обратимость легирования. Стоит отметить, что максимальное значение сопротивления не равнозначно и несколько различается во всех трёх измерениях. Расхождение между кривыми можно объяснить параметрами развертки (направлением, а также скоростью), т.е. инертностью системы. Поскольку поведение сопротивления одинаково при приложении положительного и отрицательного потенциалов, то далее обсуждаются только положительные потенциалы. Оптические спектры электрохимически легированных ОУНТ обнаруживают постепенное исчезновение характерных межзонных переходов между сингулярностями ван Хова (Рисунок 188b). Более того, при высоких положительных потенциалах мы наблюдаем новый широкий пик примерно на 900 нм, связанный с межподзонным плазмоном [502–504]. Исходя из эволюции оптических спектров можно предположить, что максимальный приложенный потенциал 3,1 В приводит к сдвигу уровня Ферми ~1,4 эВ, что сопоставимо с легированием $HAuCl_4$ (Рисунок 186). Аналогично сопоставимо и значение минимального полученного R_{90} в 53 Ом/кв (+2,5 В).

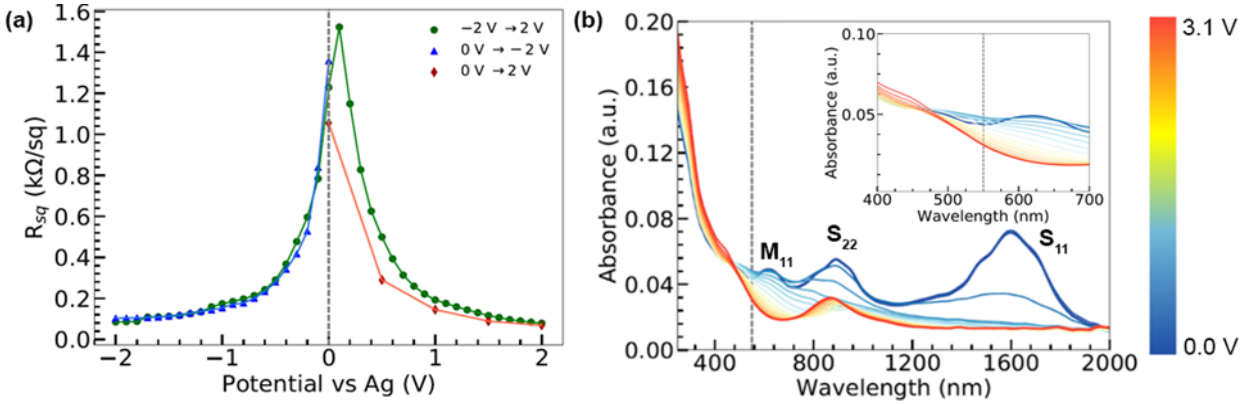


Рисунок 188. (a) зависимость поверхностного сопротивления пленки ОУНТ от приложенного потенциала (от 0 до -2 В, от 0 до +2 В и от -2 до +2 В). (b) Оптические спектры пленок ОУНТ в зависимости от приложенного потенциала (во вставке показан видимый диапазон).

7.2 Модификация пленок нанотрубок для термоэлектрических генераторов

Идеальный термоэлектрический материал должен обладать высокой электрической (σ) и низкой теплопроводностью (κ), а также высоким коэффициентом Зеебека (S). Эти три параметра объединены в так называемую добротность материала: $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где T — температура. Для быстрой оценки различных материалов используется фактор мощности (power factor; $S^2\sigma$), так как его зависимость от плотности носителей близка к таковой для ZT. Высокая проводимость ОУНТ, а также амбивалентность в плане возможности p- и n-легирования, обуславливают актуальность их изучения в качестве низкотемпературных термоэлектрических генераторов, которые могут быть перспективным компонентом носимых устройств с «автономным» питанием, получаемым за счет тепла человеческого тела [512]. Среди кандидатов для использования при низких перепадах температур предложены различные материалы: графен, углеродные нанотрубки, дихалькогениды, максены, PEDOT:PSS, органические полимеры и другие [513–515]. В случае ОУНТ одной из основных проблем является изначальный компромисс между электрической (а также тепловой) проводимостью и коэффициентом Зеебека, поскольку все эти параметры нелинейно зависят от плотности носителей заряда [516]. В настоящем разделе оптимизировались свойства ОУНТ, а также процедура p- и n-легирования. Измерения термоэлектрических характеристик проводились для свободностоящих пленок ОУНТ (Рисунок 1), чтобы убрать эффект подложки.

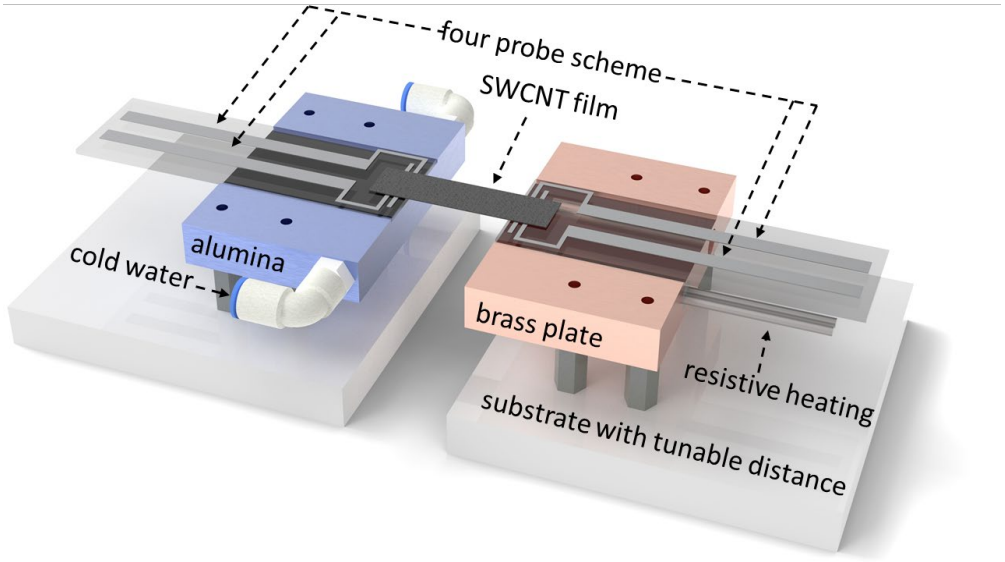


Рисунок 189. Схема термоэлектрических измерений свободностоящих пленок ОУНТ.

Изменение характеристик ОУНТ, включая диаметр, дефектность, степень агломерации и толщину пленки, проводили для оптимизации термоэлектрических характеристик. Следует отметить, что не было обнаружено значительного влияния толщины пленки на термоэлектрические характеристики. В связи с трудностями точного измерения теплопроводности свободностоящей пленки углеродных нанотрубок, фактор мощности использовался в качестве основной метрики вместо обычной добротности материала (*ZT*), что распространено в литературе для нанотрубок [517,518]. Хотя некоторые публикации приводят *ZT* [519], именно коэффициент мощности также позволяет провести наиболее обоснованное сравнение с литературой.

Для изучения влияния дефектности ОУНТ при сохранении прочих параметров (т.е. длина, размер агломератов и распределение по диаметру) была использована обработка плазмой на основе N_2 [520]. В отличие, например, от обработки кислородной плазмой [45], азотная плазма не приводит к избыточному количеству функциональных групп на поверхности нанотрубок, оставляя в основном отсутствующие атомы и sp^3-дефекты [316,520,521], влияя в основном на проводимость нанотрубок [522]. В результате наблюдается ожидаемое снижение фактора мощности и проводимости при увеличении дефектности ОУНТ (Рисунок 190). Резкое снижение электропроводности обусловлено появлением дефектов в структуре нанотрубки, так как они действуют как центры рассеяния для носителей заряда [523]. В литературе сообщалось о резком увеличении коэффициента Зеебека после обработки плазмой для пленок ОУНТ при повышенных температурах (>500 K [524]), что, однако, существенно выше, исследованного температурного диапазона (< 200 °C).

Зависимость термоэлектрических свойств от диаметра нанотрубок оценивалась путем синтеза ОУНТ при различных концентрациях диоксида углерода (CO_2) при помощи реакции Будуара. Средний диаметр, равно как длина и дефектность ОУНТ, зависит от концентрации CO_2. Таким образом, зная влияние дефектов (через упомянутые выше плазменные исследования) и отсутствие влияния толщины можно оценить роль только длины и диаметра.

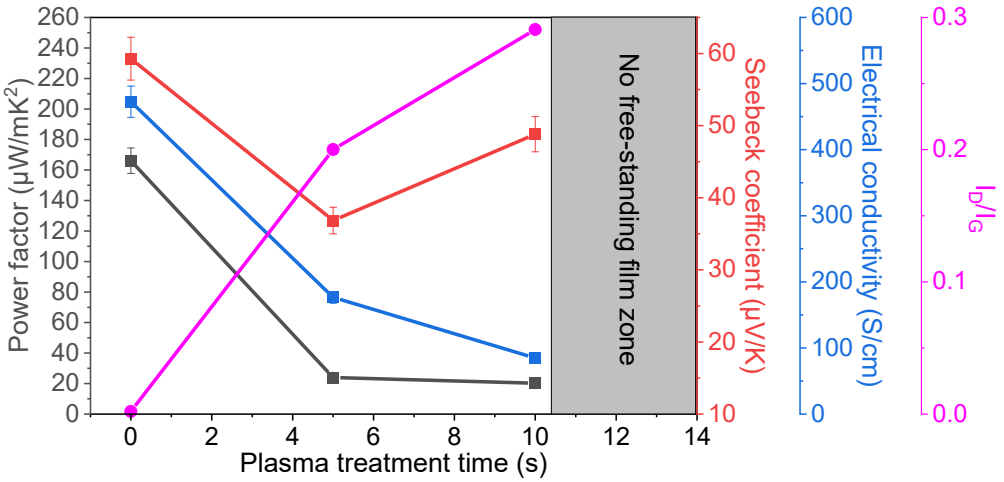


Рисунок 190. Эволюция I_D/I_G (пурпурный), фактора мощности (черный), коэффициента Зеебека (красный) и электропроводности (синий)) в ходе постобработки пленки ОУНТ N_2 плазмой.

Интересно, что средний диаметр нанотрубок неуклонно увеличивается с добавлением CO_2, что может быть подтверждено красным сдвигом пиков S_{11} (Рисунок 191a). Высококачественные пленки ОУНТ с низкой дефектностью были получены при концентрациях CO_2 от 0,44 до 1,04 об.%, что подчеркивается значениями I_D/I_G менее 0,01 (Рисунок 191b). Хотя и наблюдается увеличение коэффициента Зеебека для более тонких нанотрубок (Рисунок 191c), но именно дефектность и длина УНТ определяют фактор мощности. Нисходящий же тренд коэффициента Зеебека по мере увеличения среднего диаметра ОУНТ [63] согласуется с теоретическими исследованиями группы Mildred Dresselhaus [525], где подобный эффект был предсказан на основе увеличения ширины запрещенной зоны для более тонких ОУНТ. Степень агломерации ОУНТ в пучки влияет на электрические характеристики пленки. Согласно снимкам ПЭМ (Рисунок 192a-d), пленки ОУНТ с разной степенью агрегации в пучки были подготовлены при концентрации CO_2 1,04 об.%. При самой низкой концентрации ферроцена 0,26 млн.$^{-1}$ (ppm) были получены пусть и не индивидуальные, но образцы с низким диаметров агломератов ОУНТ 6 ± 2 нм (Рисунок 192e). Термоэлектрические свойства могут быть значительно улучшены при уменьшении степени агрегации ОУНТ в пучки (Рисунок 192f) в основном благодаря увеличению электропроводности, что позволило получить пленку ОУНТ с малым размером пучка, демонстрирующую высокий коэффициент мощности 534 мкВт/м·К² и электропроводность 1309 См/см, что является одним из самых высоких значений, достигнутых для чистых пленок ОУНТ (Рисунок 195a).

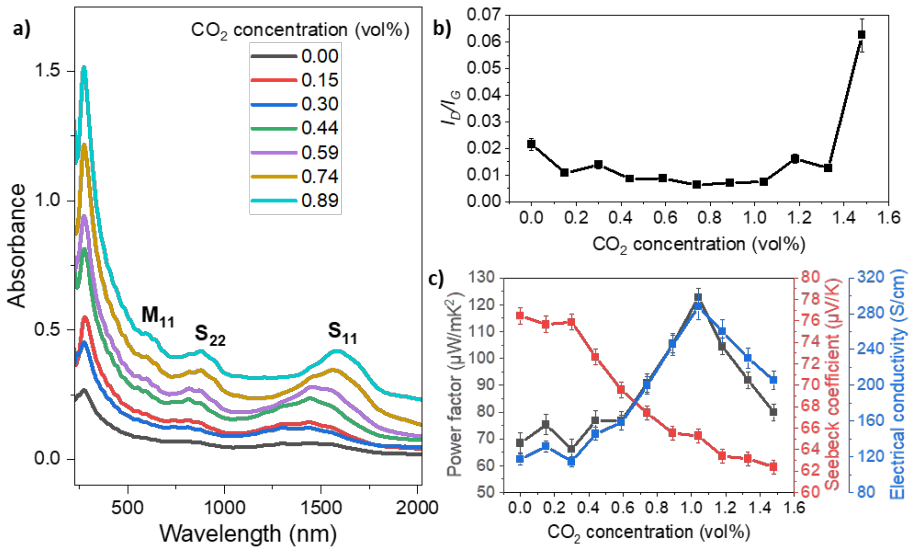


Рисунок 191. Влияние CO_2 на (a) оптические спектры, b) I_D/I_G и c) термоэлектрические свойства (фактор мощности, коэффициент Зеебека, проводимость) пленок ОУНТ.

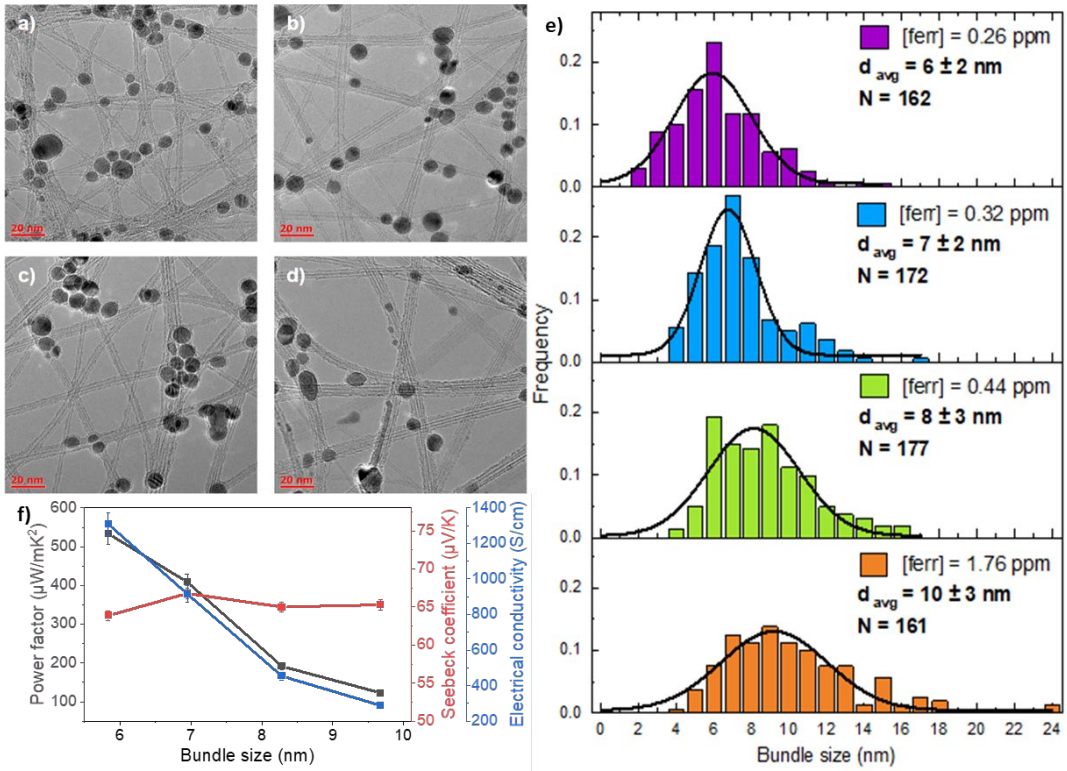


Рисунок 192. Роль концентрации ферроцена (0,26 – 3,0 млн.$^{-1}$; 880 °C; 1.04 об.% CO_2); снимки ПЭМ пленок ОУНТ, синтезированных при различных концентрациях ферроцена: a) 0,26, b) 0,32, c) 0,44 и d) 1,76 млн.$^{-1}$; e) — распределение размеров пучков, определенное из ПЭМ-изображений пленок ОУНТ, синтезированных при разных концентрациях ферроцена (ferr) со значениями среднего размера агломерата и общего количества измерений); f) — фактор мощности (черный), коэффициент Зеебека (красный) и электропроводность (синий).

Так как именно проводимость вносит ключевой вклад в фактор мощности пленок ОУНТ, то настраиваемое легирование может обеспечить существенный рост эксплуатационных характеристик. Для непрерывного контроля и эффективного поиска оптимального легирования метод аэрозольного нанесения компонентов (раздел 7.1.2) был интегрирован в установку для изучения термоэлектрических характеристик ОУНТ. $HAuCl_4$ в изопропаноле и полиэтиленимин в этаноле использовались в качестве легирующих агентов p- и n-типа соответственно.

Легирование p-типа (Рисунок 193a) обнаруживает ожидаемое увеличение электрической проводимости уже через первые несколько секунд из-за образования покрытия из примеси. Тем не менее, типичный компромисс между термоэлектрическими свойствами углеродных нанотрубок и плотностью носителей заряда [516] был также обнаружен и наблюдался как снижение коэффициента Зеебека во времени. Оптимальной оказалась концентрация $HAuCl_4$ в изопропаноле в 1 мМ (Рисунок 193b).

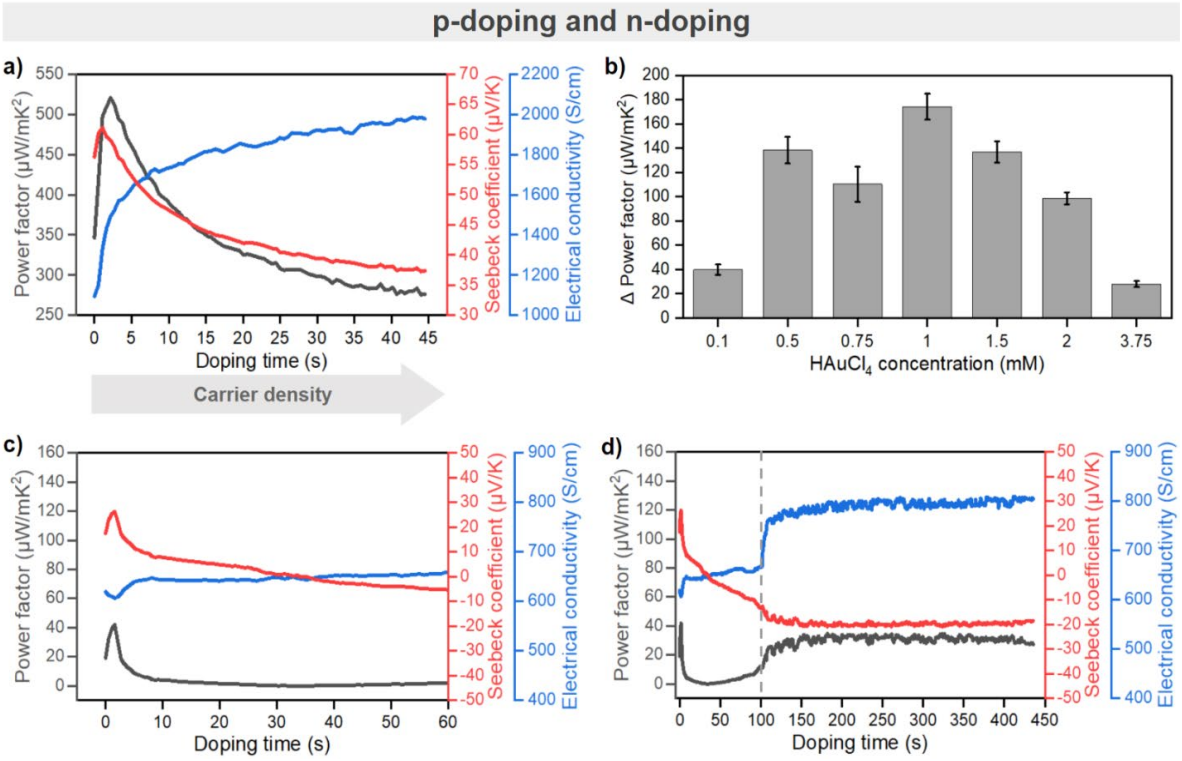


Рисунок 193. a) эволюция свойств пленок при легировании $HAuCl_4$ 1 мМ, b) наибольшее изменение фактора мощности легированных пленок при различных концентрациях $HAuCl_4$; эволюция при легировании пленки ОУНТ полиэтиленимином 2 мас.%: c) на начальной стадии легирования и d) при контроле времени легирования в течение 100 с. Пунктир - момент выключения небулайзера.

Иное поведение наблюдалось при легировании n-типа аэрозолем полиэтиленимина в этаноле (Рисунок 193c). Не было обнаружено улучшения термоэлектрических свойств пленки ОУНТ на этой начальной стадии легирования из-за того, что коэффициент Зеебека оставался в положительных значениях (p-тип) и резко снижался со временем. Контролируя легирование в течение 100 с (Рисунок 193d), мы обнаружили, что пленки проявляют характеристики n-типа с отрицательным коэффициентом Зеебека [526] и повышенной электрической проводимостью. Это существенно способствовало увеличению плотности носителей заряда в ОУНТ после легирования, так как аминогруппы полиэтиленимина действуют как доноры электронов и способствуют переносу заряда на ОУНТ. Фактически, легирование ОУНТ n-типа аэрозольным методом происходит гораздо медленнее, чем p-типа. Причина может заключаться в громоздкой структуре полиэтиленимина, которая, возможно, препятствует их диффузии в пленку ОУНТ [527]. Другим фактором может явиться влияние окружающей среды, содержащей в основном примеси p-типа (O_2, NO_x и т.д.). Легирование также проявляется в виде исчезновения характерных переходов (Рисунок 194a). Можно отметить аналогичные тенденции в термоэлектрических свойствах (Рисунок 194b-c) при увеличении концентрации и времени легирования, так как эти два параметра можно использовать для настройки плотности носителей заряда в ОУНТ. При низкой концентрации примеси 0,5 масс.% и малом времени обработки 100 с, показатели снижались ввиду малого количества материала.

Сравнение результатов с литературой для оптимальной аэрозольной модификации ОУНТ с низким размером агломератов позволило получить одну из лучших комбинаций характеристик среди пленок ОУНТ, используемых для термоэлектриков: 729 и 926 мкВт/м·К² ср на основе ОУНТ, легированных агентами p- и n-типа соответственно (Рисунок 195b). Полученные результаты позволяют сформировать рекомендации для дальнейшего создания прототипов термоэлектрических устройств на основе ОУНТ.

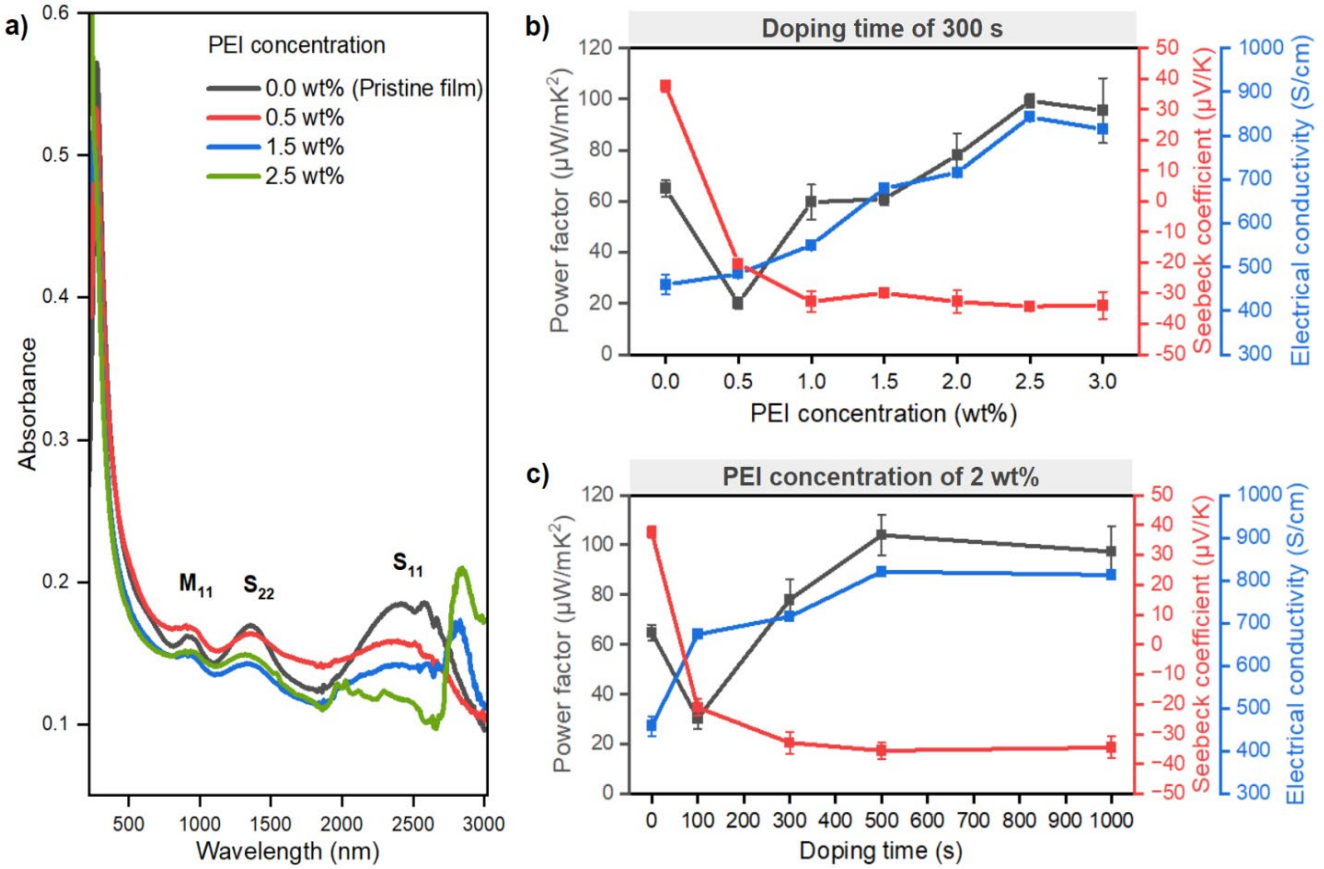


Рисунок 194. a) оптические спектры исходной ОУНТ и легированных пленок с разными концентрациям полиэтиленимина; зависимости термоэлектрических свойств пленок ОУНТ b) от концентрации полиэтиленимина (время легирования 300 с) и c) от времени легирования (2 масс.%).

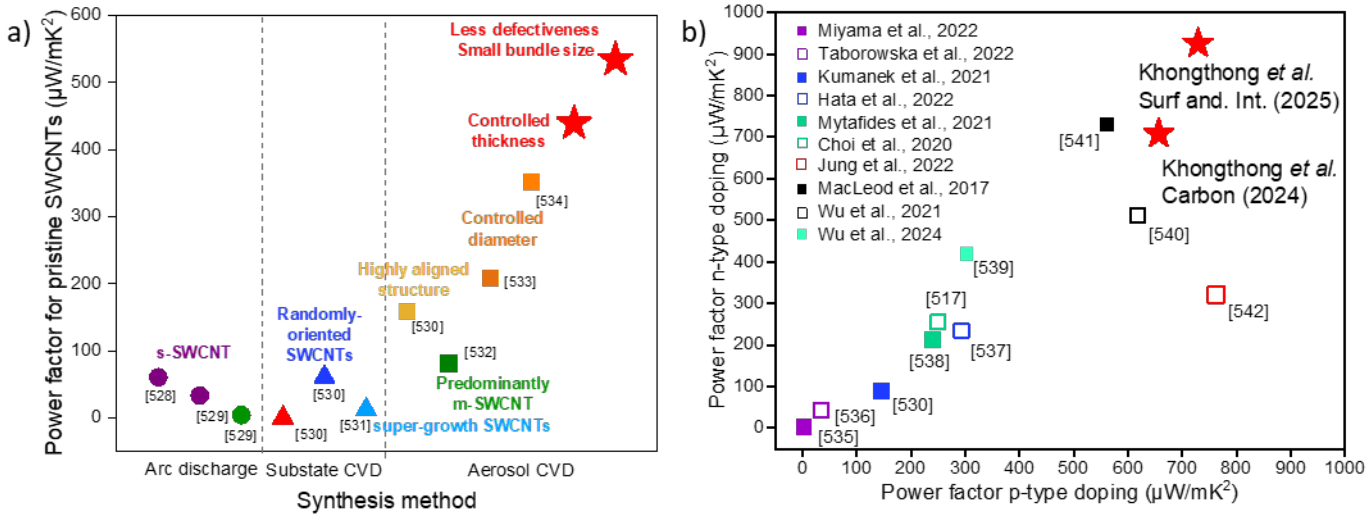


Рисунок 195. Сравнение термоэлектриков на основе ОУНТ (a), где s- и m-SWCNT соответствуют полупроводниковым и металлическим ОУНТ. Сравнение n- и p-легированных термоэлектриков на основе ОУНТ (b) [517,528–542]; звездочки – представляемые в диссертации работы.

8. Синтез однослойного графена на основе реакции Будуара

Задача синтеза исключительно однослойного графена с размером кристаллитов близким к кремниевым пластинам, используемым в электронике, стала одной из самых актуальных, начиная с 2010 г. Несмотря на более чем 2000 статей, опубликованных в области синтеза графена, мы не обнаружили работ, посвященных использованию реакции Будуара для его получения. Этот факт кажется особенно удивительным, учитывая ключевую особенность процесса для роста нанотрубок, а именно получение исключительно ОУНТ. Агрегируя значительный опыт в области тонкой настройки реакции Будуара, был изучен процесс возможного синтеза такого перспективного материала, как графен. Действительно, с 2004 года графен (монослой графита) «запустил» масштабную волну интереса к изучению двумерных и квазидвумерных структур, а получение Геймом и Новосёловым в 2010 году Нобелевской премии лишь подкрепило всеобщий интерес. Следует отметить, что большинство уникальных свойств графена, обуславливающих неиссякаемый интерес научного и технического сообщества в течение 20 лет, справедливы для бездефектных однослойных кристаллитов, в то время как межзеренные границы, а также неоднородности структуры, приводят в подавляющем большинстве случаев к резкому ухудшению свойств. Несмотря на то, что рекордные характеристики для устройств на основе графена получаются при эксфолиации высокоориентированного пиролитического графита (HOPG), на базе того самого «легендарного метода со скотчем», химическое осаждение из газовой фазы (CVD) признается как наиболее перспективный путь для промышленного производства материала для устройств и будущих приложений однослойного графена. Важно отметить, что CVD синтез графена, хотя и является суть каталитическим процессом, требует нестандартного подхода, а именно, для получения материала высокого качества процесс необходимо остановить после первого цикла, что, вообще говоря, делает спорным само отнесение к катализу. Тем не менее, в области синтеза графена поверхность, на которой происходит осаждение, называют катализатором. «Классическим» CVD методом синтеза графена достигалось решение задачи по получению однослойных монокристаллов путем подавления зародышеобразования (низкие давления, один из самых стабильных углеводородов (метан) в качестве источника

углерода, долгая предподготовка поверхности для удаления примесей и особенностей) и использования не самого активного «катализатора» разложения углеводородов (Cu).

В ходе диссертации развит оригинальный метод синтеза графена на основе реакции Будуара (диспропорционирование монооксида углерода; $2CO=C+CO_2$). Использование реакции Будуара является крайне привлекательным, так как при синтезе углеродных нанотрубок обнаруживаются практически исключительно ОУНТ, что позволяет надеяться на «однослойность» отложений углерода. Монооксид углерода – действительно, уникальный источник углерода. В отличие от традиционных методов, основанных на пиролизе углеводородов, требующих водорода для контроля углеродных промежуточных продуктов, уникальная термодинамика реакции Будуара при высоких температурах благоприятствует CO, а не осаждению углерода [543]. Более того, высокая стабильность молекулы CO ограничивает некаталитический пиролиз и, как следствие, образование аморфных отложений или второго графитового слоя. Следует также отметить, что монооксид углерода, по-видимому, имеет специфическое взаимодействие с поверхностью переходных металлов, особенно с медью [544,545]. Наконец, именно HiPco [546] (High-Pressure CO) – одна из первых технологий, обеспечивших промышленный синтез ОУНТ.

Предлагаемая технология основана на процессе «каталитического» разложения монооксида углерода на меди, нагретой до температуры близкой к точке плавления (1085 ℃). Для этого использовался простой горизонтальный реактор в трубчатой печи, оснащенный системой быстрой загрузки/выгрузки без открытия «на воздух» (Рисунок 196a-d). После продувки в инертной среде медная фольга (при росте ниже 1085 ℃) или частицы меди на поверхности фольги из молибдена (>1085 ℃) помещались в горячую зону в ток Ar/CO_2 (Рисунок 196a) для удаления следов органических примесей. Затем газовый состав замещался в потоке на смесь CO/CO_2 (Рисунок 196). Через определенное время, когда синтез был завершен, образец быстро перемещался на манипуляторе в холодную зону с водяным охлаждением. Система работает при давлении близком к атмосферному с возможностью его увеличения до 3 бар и выше. Для визуализации графена образец обрабатывался при ~120 ℃ на воздухе для ускорения окисления Cu, на участках

«открытой» меди, но не области, защищенной от окисления графеном, что приводило к появлению контраста (Рисунок 196e).

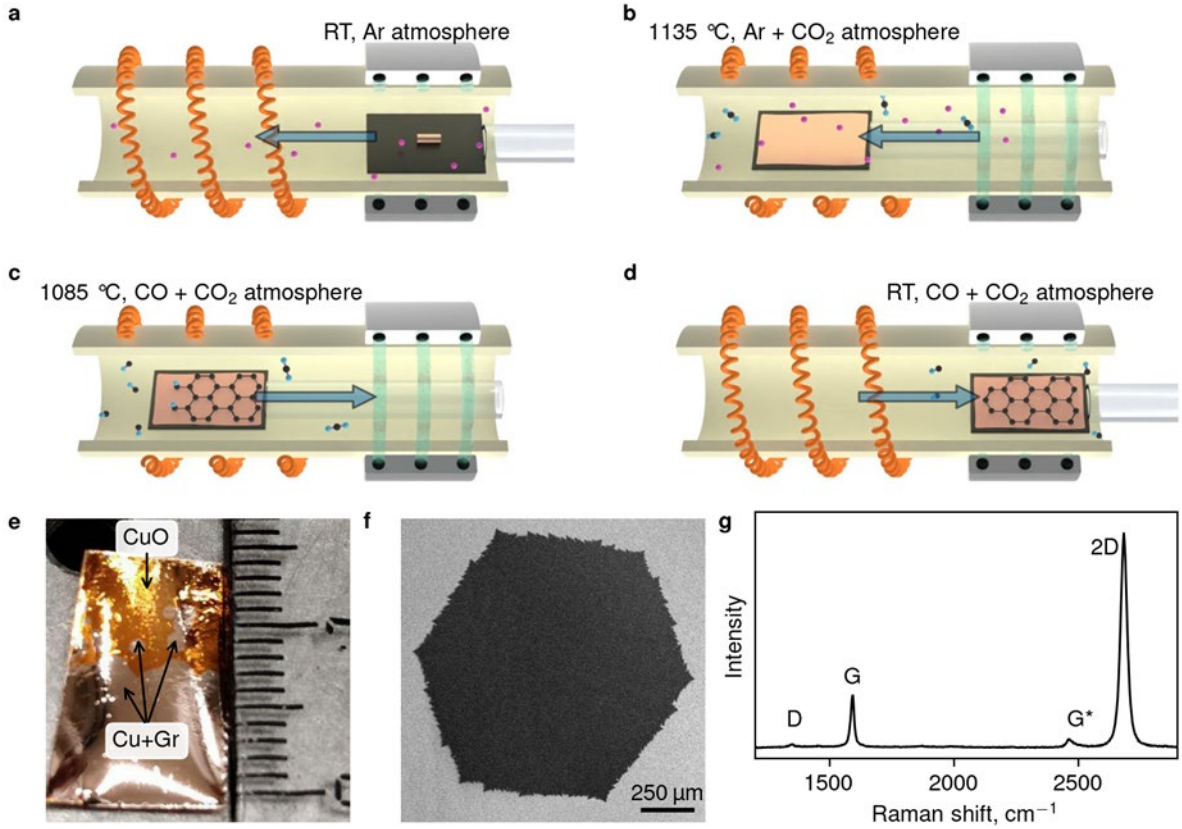


Рисунок 196. (a) фольга из молибдена с куском/фольгой поликристаллической меди продувается в среде аргона; (b) подложка загружается в горячую зону (1135 °C) печи для плавления и очистки в атмосфере Ar/CO_2; (c) образец охлаждается в атмосфере CO + CO_2 до 1085 °C для роста графена. (d) образец быстро переносится в зону фланца с водяным охлаждением; (e) оптическая фотография поликристаллического образца и (f) снимок РЭМ отдельного монокристаллического зерна графена на катализаторе; (g) типичный спектр комбинационного рассеяния графена, перенесенного с меди на кварцевую подложку.

Каталитическое диспропорционирование монооксида углерода приводит к образованию зерен графена размером до нескольких мм (Рисунок 196e-f). Это исключительно однослойные структуры, что подтверждается картированием соотношения интенсивностей 2D и G мод методом КР спектроскопии (Рисунок 197a). Дендритоподобные границы зерен, вероятно, образуются из-за высоких скоростей роста [547]. Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, собранные с поверхности меди, покрытой графеном, выявляют высокую чистоту как графена, так и медной

подложки (Рисунок 197b). Положение линии C 1s (Рисунок 197b) при 284,4 эВ и ее форма могут быть отнесены чистому sp^2 углероду, описываемому в литературе как "свободно стоящий" невзаимодействующий графен [548], который не «загрязнен» и не имеет дополнительных связей, часто наблюдаемых для образцов, полученных из углеводородов [549–552]. В то же время состояние «катализатора» соответствует чистой неокисленной меди, Cu^0 [553], что подтверждается при анализе Cu2p (932,7 эВ; Рисунок 197b). Незначительные загрязнения, выявленные слабой линией O1s в спектре РФЭС (полученным без вакуумного отжига образца), были отнесены к адсорбированным формам воды и кислорода. Такое наблюдение довольно необычно для CVD графена на медном катализаторе и присуще поверхности Cu (111) [554], но никогда ранее не отмечалось для выращенных образцов при использовании не монокристаллических подложек.

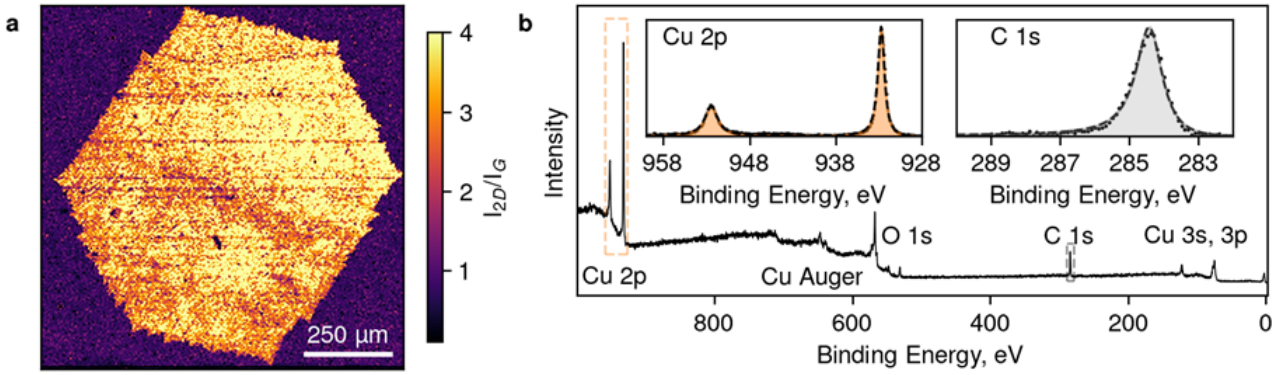


Рисунок 197. (a) картирование поверхности методом КР спектроскопии с представлением отношения I_{2D}/I_G для отдельного монокристаллического зерна графена размером порядка 1 мм, перенесенного на подложку SiO_2; (b) обзорный спектр РФЭС образца с вставками, показывающими спектры уровней C 1s и Cu2p.

Оптимальные условия синтеза графена являются результатом тщательного кинетического исследования механизмов нуклеации и роста зерен. При работе с медными фольгами низкой чистоты обнаружено, что нуклеация графена чрезвычайно чувствительна к шероховатости поверхности или примесям; наблюдалось даже образование многослойного графена на примесях. Поэтому медную фольгу заменили на аналогичную переплавленную таблетку из высокочистой меди (99,999 %), расположенной на Mo фольге, которая отличается хорошей адгезией, приводящей к её полному смачиванию медью, при

этом также не наблюдалось примесей, ведущих к многослойному графену. В литературе показано, что переплавка меди позволяет повысить качество графена [555,556].

Процесс оказался крайне удобным для исследования, так как возможность быстрой остановки реакции («заморозка»), а также получение большого объема данных о кристаллах с помощью АСМ и РЭМ открыли путь к систематическому исследованию процессов, протекающих на поверхности катализатора, что выгодным образом отличает систему от аэрозольного CVD ОУНТ. Особое внимание уделялось таким параметрам как скорость роста и поверхностная плотность зародышей (монокристаллов) графена.

При этом важно отметить, что «классический» топографический канал АСМ слабо пригоден для быстрой визуализации (в отличие от РЭМ или КР спектроскопии выдающий быстрый анализ). Рисунок 198 иллюстрирует типичный спектр графена на медной подложке после вычитания фона из меди. G (1595 $см^{-1}$) и 2D (2658 $см^{-1}$) демонстрируют отчетливый контраст с отношением интенсивности, равным 2, что указывает на монослойную структуру, в то время как отсутствие режима D (1350 $см^{-1}$) указывает на низкий уровень дефектов [48, 49]. Рисунок 198b-e отображает топографию поверхности и карты наномеханических свойств, а именно адгезии, деформации и рассеяния, полученные с помощью механических каналов (PeakForce QNM). Этот субрезонансный режим позволяет быстро получать кривые зависимости силы от расстояния с высоким пространственным и силовым разрешением, на основе которых можно рассчитать наномеханические свойства. В то время как динамический диапазон оси z канала топографии (высоты) в 1 мкм затрудняет различение тонких чешуек графена, наномеханические каналы обеспечивают достаточно высокий контраст графена с подложкой. Адгезионный канал позволяет получить представление о прочности сцепления графена с кантилевером, которая составляет ≈ 10 нН, по сравнению с адгезией наконечника к меди, которая составляет ≈ 3 нН. Канал рассеивания показывает работу сил сцепления, в то время как канал деформации демонстрирует продавливание образца во время сканирования. Наблюдается существенное увеличение контрастности сигнала.

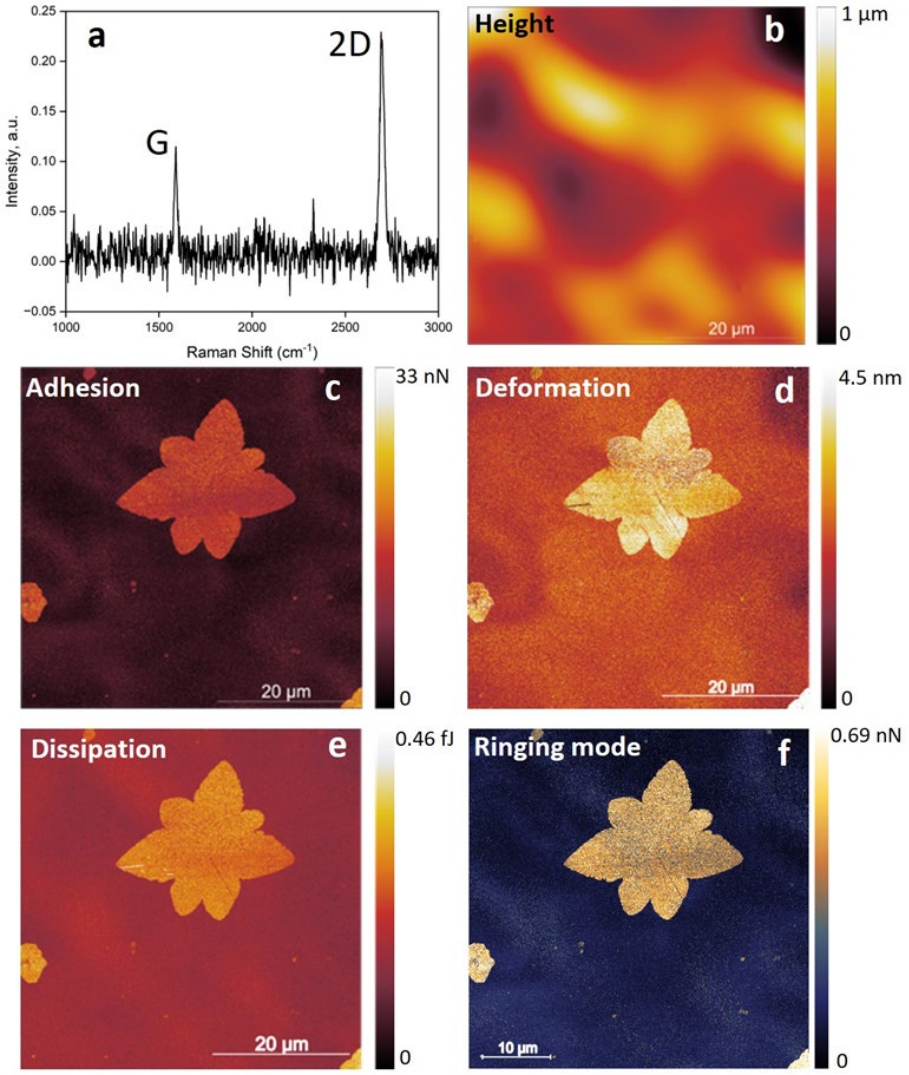


Рисунок 198. (a) спектр комбинационного рассеяния графена после вычитания фона из меди и фильтрации шума; АСМ-изображения высоты (b), адгезии (c), деформации (d), сигналов рассеяния (e) и сигнала режима анализа колебаний (f) на медной подложке.

При поиске оптимального катализатора были исследованы различные металлы (Рисунок 199). В большинстве случаев, за исключением Cu (самый популярный катализатор для CH_4 CVD [557]) малослойный графен образуется либо из-за высокой растворимости углерода в этих материалах при повышенных температурах (Ni, Fe, Co), либо из-за сильно развитой поверхности (Pd, Pt), что приводит к ускорению образования зародышей на примесях и выступах (Рисунок 199d, e). Важно отметить, что для всех этих материалов в спектре комбинационного рассеяния не наблюдалось D моды, обнаруженной на SiO_2 (Рисунок 196 g), что позволяет предположить, что скорее всего дефекты, которые являются причиной появления D полосы, вызваны процедурой переноса.

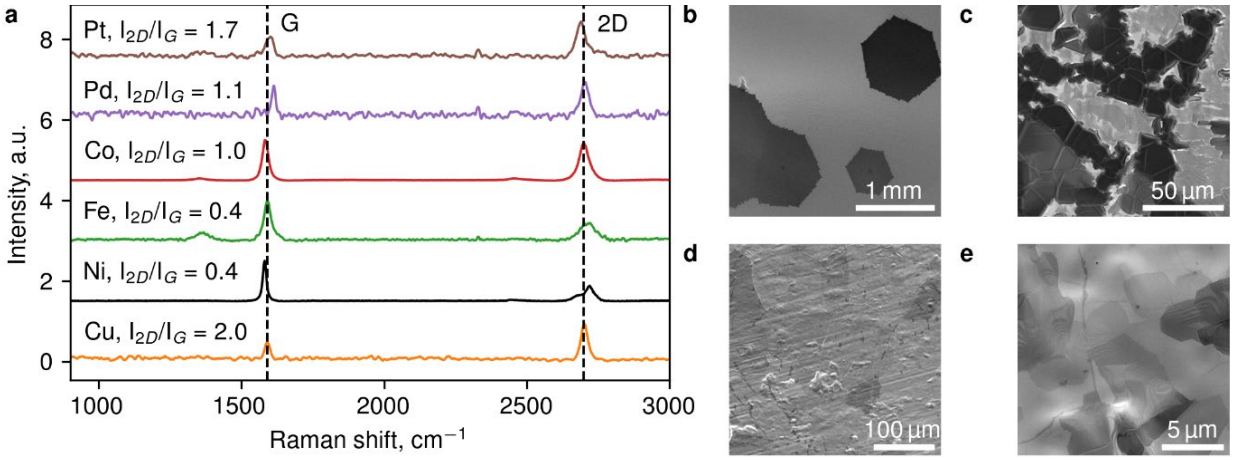


Рисунок 199. КР спектры углеродных отложений, полученных на различных «катализаторах» (фон от металлов был удален); (b-e) снимки РЭМ слоев графена на поверхности меди (отдельных кристаллов), никеля, палладия и платины соответственно.

Температурные зависимости (Рисунок 200a) скорости роста (W_G) и поверхностной плотности зародышей (N), построенные в Аррениусовских координатах, обнаруживают единый наклон на всем исследуемом диапазоне температур, что, в свою очередь, позволяет оценить кажущуюся энергию активации (E_a) 2,46 эВ (237 кДж/моль) для роста и наблюдаемое изменение энтальпии для нуклеации -1,32 эВ (-127 кДж/моль). Таким образом, более высокие температуры способствуют более быстрому образованию графена, что является ожидаемым. Напротив, снижение скорости зародышеобразования с ростом температуры является необычным и открывает путь к росту больших монокристаллов, но при T>1085 °C (температура плавления меди) синтез графена прекращается.

Зависимость скорости роста от среднего периметра зерна (Рисунок 200b) выявляет самоускорение роста вместе с увеличением индивидуального размера зерен. Подобный автокаталитический эффект является интересным и заслуживает отдельного исследования. Тем не менее, это позволяет сделать предположение, что скорость-лимитирующая стадия (если таковая имеется) для синтеза графена происходит именно на границе зерна. Согласно литературе, скорость роста может ограничиваться несколькими процессами [558], включая хемосорбцию CO (широкий диапазон от 0,3 – 0,8 эВ [559,560] и до 1,8 эВ в редких случаях [561]), диффузию (~ 1 эВ [562]), каталитическое разложение молекулы CO (~ 2 - 4 эВ [563,564]) и присоединение [565] атома углерода к растущему фронту зародыша (~ 2 эВ). Последний процесс, скорее всего, вносит наибольший вклад в лимитирующий процесс.

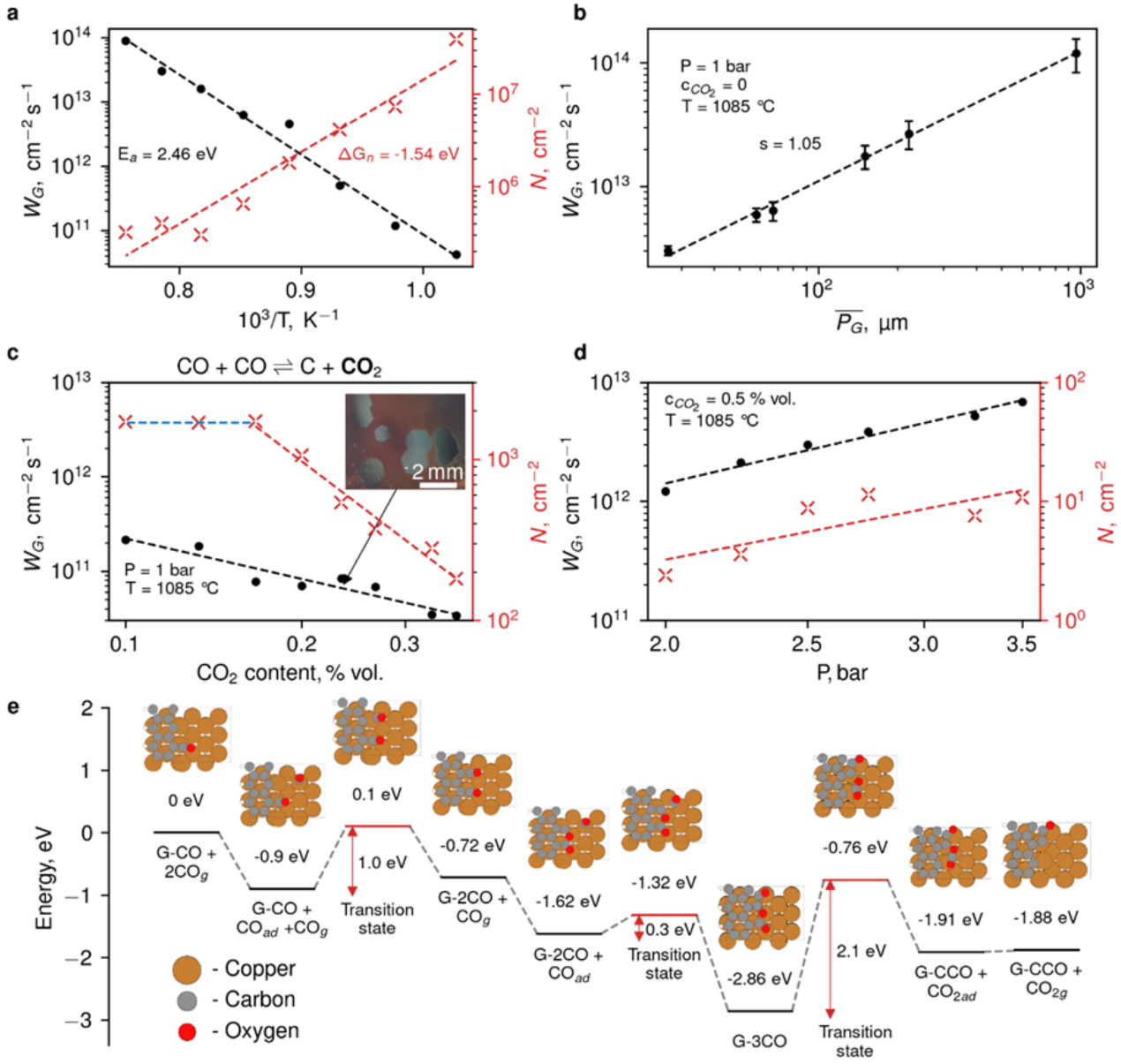


Рисунок 200. (a) зависимости скорости роста (сплошные черные кружки) и плотности зародышей (красные кресты) от температуры синтеза, построенные в Аррениусовских координатах; соответствующие наблюдаемые энергия активации и энтальпия зародышеобразования; (b) зависимость скорости роста от среднего периметра зародыша, указывающая на режим автокаталитического ускорения. (c) уменьшение плотности зародышей и скорости роста с увеличением концентрации CO_2 из-за смещения равновесия реакции Будуара. Врезка - снимок образца, выращенного в режиме низкой нуклеации; (d) зависимость скорости роста и плотности зародышей от давления в камере в условиях подавленной нуклеации; (e) результаты расчетов методом функционала плотности иллюстрируют наиболее вероятный путь процесса и скорость-лимитирующую реакцию.

Чтобы выделить реакционный механизм, в сотрудничестве с проф. Кари Лаасоненом (Аальто университет, Хельсинки) было проведено исследование диссоциации CO на поверхности Cu (110) с использованием методов теории функционала плотности (DFT). Поверхность (110) была выбрана, так как синтез графена происходит при повышенных температурах, когда медь расплавлена, и поэтому может быть представлена как (110) - ближайший аналог аморфной поверхности. Барьер для поверхностного разложения CO был найден равным 3,4 эВ (или 3 эВ на дефектной поверхности Cu), что существенно выше наблюдаемых в эксперименте значений и частично объясняет ингибированное зародышеобразование.

Напротив, диссоциация CO на краю графена требует гораздо меньших энергий; адсорбированный монооксид углерода относительно легко ассоциируется с зерном (1,0 эВ для ненасыщенной поверхности в то время, как только 0,3 эВ для полного насыщения). Последующее удаление CO_2 показывает самый высокий барьер в последовательности (2,1 эВ) для насыщенной поверхности (Рисунок 200e) и 2.3 эВ – в случае частичной ассоциации CO с графеном. Следует отметить, что расчеты для (111) дают практически те же значения барьеров.

Опыт работы с синтезом ОУНТ с помощью реакции Будуара подсказывает, что небольшие количества CO_2 служат эффективным мягким окислителем, влияющим как на саму стадию синтеза углеродных нанотрубок, так и на зародышеобразование. Действительно, поскольку процесс зародышеобразования требует пересыщения промежуточными продуктами (интермедиаты углерода), он более чувствителен к контролю их концентрации. Обнаружено, что добавление менее 1 об.% CO_2 снижает плотность зародышей графена на 3 порядка величины (Рисунок 200c), в то время как скорость роста изменяется только в 2 раза, что позволяет синтезировать крупные кристаллы (вплоть до см) просто за счет увеличения времени синтеза до ~1,5 ч. Тем не менее, проведение синтеза при повышенном давлении [547] (2-3 бар) позволяет значительно сократить время (до 10 мин), необходимое для кристаллов миллиметрового размера (Рисунок 200d). Таким образом, аналогично процессу HiPco [546] для однослойных углеродных нанотрубок (20-30 атм), плавный баланс между концентрацией

CO_2 и значением общего давления является ключом к быстрому синтезу монокристаллического графена.

Для анализа необычного эффекта подавления зародышеобразования графена с температурой в реакции Будуара была развита модель на базе формальной кинетики. Важно отметить, что модель графена в значительной степени вдохновлена и основана на классической публикации Donohoe и Robins [566], которая обсуждает кристаллизацию тонких пленок галогенидов щелочных металлов на поверхности их расплава. Следует отметить, что хотя работа [567] также широко использует модель Donohoe и Robins, мы (1) существенно модифицировали уравнения для реакции Будуара, сохранив формализм поверхностной кинетики и, главное, (2) при многократных попытках повторить математический вывод, представленный Kim и соавторами, диссертант и ряд аспирантов под руководством диссертанта потерпели неудачу в нескольких местах, что позволяет предполагать, что либо в указанной работе имеются ошибки, либо там используется какая-то «неизвестная математика». Таким образом, модель скорее соответствует [566] и даже следует некоторым из её допущений.

Рассмотрим процесс нуклеации графена на идеальной (без влияния дефектов или границ) поверхности меди в атмосфере CO и CO_2. Помимо интуитивно понятных обратимых процессов адсорбции CO и CO_2, поверхность меди может обеспечивать разложение CO (с образованием адсорбированных частиц C и O) и CO_2 (с образованием адсорбированного CO и O), а также миграцию адсорбированных частиц и агломерацию атомов углерода в димеры или более крупные углеродсодержащие частицы. Роль концентрации CO_2 в данной модели заключается в контроле количества углеродных интермедиатов посредством прямого травления углерода или косвенного процесса через образование кислородсодержащих интермедиатов. Следуя формализму, разработанному в [566], частицы C_2 рассматриваются как стабильные зародыши (т.е. размером больше критического радиуса зародыша). Это позволяет пренебречь возможным расщеплением C-C связей на поверхности. Единственной контринтуитивной реакцией, которую, следуя также формализму Donohoe и Robins, мы рассматриваем как протекающую на поверхности, является десорбция C.

Рисунок 201 иллюстрирует обозначенные выше процессы. Важно отметить, что Z_i является адсорбированной формой компонента i, а именно: Z_{CO}, Z_{CO2}, Z_C, и Z_O соответствуют адсорбированным формам CO, CO_2, C и O, соответственно; Z_2 – адсорбированная форма димера C_2, а Z_x – зародыши графена размером более двух атомов углерода.

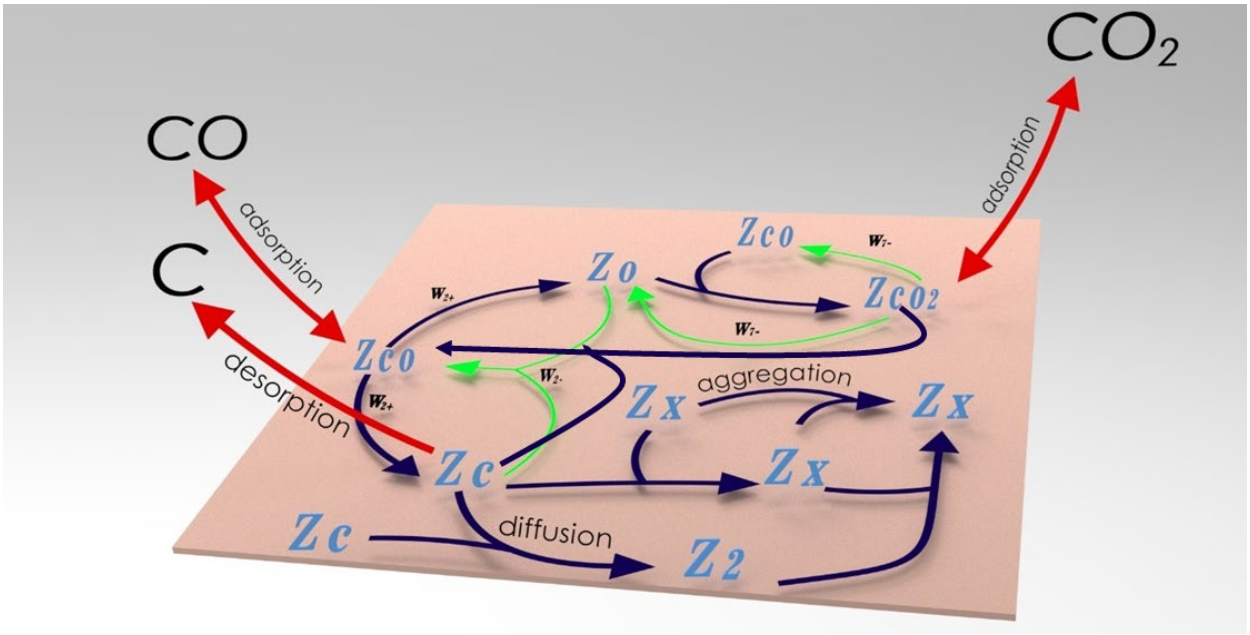


Рисунок 201. Схема химических реакций во время нуклеации графена (согласно рассматриваемой модели). Z_{CO}, Z_{CO2}, Z_C, и Z_O соответствуют адсорбированным формам CO, CO2, C и O соответственно; Z_2 – адсорбированная форма димера C_2, а Z_x – зародыши графена размером более двух атомов углерода; поверхностные реакции обозначены темно-синим и зеленым цветом (некоторые обратные процессы для простоты); процессы адсорбции/десорбции обозначены красным.

Процессы можно проиллюстрировать следующим механизмом.

$$1)\ CO + Z \rightleftarrows Z_{CO}\ (\text{адсорбция } CO)\ ;$$

$$2)\ Z_{CO} + Z \underset{k_{2-}}{\overset{k_{2+}}{\rightleftarrows}} Z_C + Z_O\ (\text{разложение} CO\ )\ ;$$

$$3)\ Z_C + Z_C \xrightarrow{k_{diff}} Z_2\ (\text{зародышеобразование}; W_3)\ ;$$

$$Z_C + Z_x \xrightarrow{k_{diff}} Z_x\ (\text{рост зародыша}; W_x)\ ;$$

$$5)\ Z_x + Z_x \xrightarrow{\beta k_{diff}} Z_x\ (\text{агрегация зародышей}; W_{agg})\ ;$$

$$6)\ Z_C \xrightarrow{k_{des}} Z + C_{gas}\ (\text{десорбция}\ C; W_{des})\ ;$$

$$7)\ Z_O + Z_{CO} \rightleftarrows Z_{CO_2} + Z\ (\text{образование}\ CO_2)\ ;$$

$$8)\ Z_{CO_2} + Z_C \xrightarrow{k_8} 2Z_{CO}\ (\text{обратная реакция Будуара})\ ;$$

$$9)\ CO_2 + Z \rightleftarrows Z_{CO_2}\ (\text{адсорбция}\ CO_2)\ .$$

Чтобы получить концентрацию зародышей графена, нам необходимо оценить степень покрытия поверхности атомами углерода (θ_C) [142]. Donohoe и Robins рассматривают коалесценцию зародышей как суперпозицию созревания Оствальда и агломерации. Вот почему кинетическая константа была установлена пропорциональной коэффициенту диффузии одиночного атома углерода (k_{diff}), степени покрытия поверхности углеродными мономерами Z_C и произвольной константе β, которая при необходимости может быть оценена экспериментально.

$$\frac{d\theta_x}{dt} = W_3 - W_{agg} = k_{diff}\theta_C^2 - \beta k_{diff}\theta_C\theta_x^2 = k_{diff}\theta_C(\theta_C - \beta\theta_x^2) \qquad (29).$$

Поскольку адсорбированные атомы углерода и кислорода чрезвычайно лабильны (подвижны, реакционноспособны), разумно использовать квазистационарное приближение (steady-state approximations) [142]:

$$\frac{d\theta_C}{dt} = 0\ \ ;\ \frac{d\theta_O}{dt} = 0 \qquad (30)\ .$$

Поскольку CO является стабильной молекулой, степень покрытия поверхности лабильными атомами углерода можно разумно считать значительно меньшей: $\theta_{CO} \gg \theta_C$ (это также одно из требований квазистационарного приближения, поскольку адсорбированный CO является источником адсорбированного C [142]). Поскольку k_{2-} и k_{7+} представляют диффузионные процессы, они, вероятно, зависят в основном от энергетических барьеров активации, определяющих коэффициенты диффузии: $k'_{diff} = f(D_O; D_{CO})\ and\ k_{2-} = f(D_O; D_{CO})$. Результаты DFT расчетов (Таблица 11) подтверждают,

что CO и O адсорбированы слабее по сравнению с C, что приводит нас к заключению о том, что $k'_{diff}\theta_{CO} \gg k_{2-}\theta_C$.

$$\theta_O = \frac{W_{2+} + W_{7-}}{k_{2-}\theta_C + k_{7+}\theta_{CO}} \approx \frac{W_{2+} + W_{7-}}{k_{7+}\theta_{CO}} \qquad (31).$$

Таблица 11. Результаты DFT расчетов диффузии адсорбатов (CO, C, O) по поверхности Cu (110).

Адсорбат	E_a для диффузии	
	Вдоль рядов (110), эВ	Через ряды (110), эВ
CO	0,10	0,64
C	0,60	1,44
O	0,35	0,18

$$\theta_O = \frac{W_{2+} + W_{7-}}{k_{2-}\theta_C + k_{7+}\theta_{CO}} \approx \frac{W_{2+} + W_{7-}}{k_{7+}\theta_{CO}} \qquad (32)\,.$$

Согласно [566], образование димеров происходит с гораздо меньшей вероятностью, чем десорбция и присоединение к более крупным зародышам:

$$\frac{d\theta_C}{dt} = 0 \rightarrow\ W_{2+} - W_{2-} = W_3 + W_x + W_{des} + W_8 \approx W_x + W_{des} + W_8 \qquad (33)\,,$$

$$\theta_C = \frac{W_{2+}}{(k_{diff}\theta_x + k_{des} + (\frac{k_{2-}k_{7-}\theta}{k_{7+}\theta_{CO}} + k_8)\theta_{CO_2})} \qquad (34).$$

В экспериментах по температурной зависимости нуклеации концентрация диоксида углерода была равна нулю. Таким образом, окончательное уравнение для образования зародышей графена выглядит следующим образом:

$$\boldsymbol{\frac{d\theta_x}{dt} = k_{diff}\frac{W_{2+}}{(k_{diff}\theta_x + k_{des})}\left(\frac{W_{2+}}{(k_{diff}\theta_x + k_{des})} - \beta\theta_x^2\right)} \qquad (35)\,.$$

Можно изучить два случая, которые в работе [566] были обозначены как режимы "высокотемпературный" и "низкотемпературный" и приводят к разным наблюдаемым концентрациям зародышей $\lim_{t\to\infty}\theta_x$ (Таблица 12).

Таблица 12. Кинетический анализ "высокотемпературного" и "низкотемпературного" режимов зародышеобразования графена

$k_{diff}\theta_x \ll k_{des}$ (высокая T)	$k_{diff}\theta_x \gg k_{des}$ (низкая T)
$\frac{d\theta_x}{dt} = \beta k_{diff}\frac{W_{2+}}{k_{des}}(\frac{W_{2+}}{\beta k_{des}} - \theta_x^2)$ $= A(B^2 - \theta_x^2)$ *Решение кинетического уравнения:* $\theta_x = B\frac{1-exp(-2ABt)}{1+exp(-2ABt)}$ $\lim_{t\to\infty}\theta_x = B = \sqrt{\frac{W_{2+}}{\beta k_{des}}}$ $\Delta_N H_{eff} = \frac{E_{a_{2+}} - E_{a_{des}}}{2}$ *На основе данных [567]* $E_{a_{des}} = 6$ эВ *оцененного DFT барьера для расщепления CO (3,3 эВ).* $\Delta_N \boldsymbol{H_{eff}}$(высокая $\boldsymbol{T}$) $\approx -\mathbf{1,35}$ эВ $\leq \mathbf{0}$	$\frac{d\theta_x}{dt} = k_{diff}W_{2+}(\frac{W_{2+} - \beta k_{diff}\theta_x^3}{k_{diff}^2\theta_x^2})$ $= \frac{A(B - C\theta_x^3)}{D\theta_x^2}$ *Решение кинетического уравнения:* $\theta_x = \sqrt[3]{\frac{B}{C}(1 - exp\left(-\frac{3AC}{D}t\right))}$ $\lim_{t\to\infty}\theta_x = \sqrt[3]{\frac{B}{C}} = \sqrt[3]{\frac{W_{2+}}{\beta k_{diff}}}$ $\Delta_N H_{eff} = \frac{E_{a_{2+}} - E_{a_{diff}}}{3}$ *DFT оценка барьера для расщепления CO* $E_{a_{diff}} = 0{,}6 \div 1{,}4$ эВ *или даже меньше* $E_{a_{2+}}$ *is of 3,3* эВ*:* $\Delta_N \boldsymbol{H_{eff}}$(низкая $\boldsymbol{T}$) $\approx 0{,}6 \div 0{,}9$ эВ > 0

Таким образом, поскольку экспериментальное значение составляет -1,54 эВ (Рис. 2а), вероятнее всего, в рассматриваемой реакции имеет место так называемый режим высоких

температур. Более того, если рассмотреть режим высоких температур в присутствии CO_2, это позволяет наблюдать возможность существования двух различных зон нуклеации: не зависящей от CO_2 (первый член (синий) доминирует в знаменателе) и чувствительной к CO_2 (второй член (красный) доминирует в знаменателе). Это согласуется с экспериментальными данными (Рисунок 200c), где наблюдались две зоны: с зависимостью от CO_2 (Рисунок 200c; красная линия) и без нее (Рисунок 200c синяя линия).

$$\lim_{t\to\infty}\theta_x = \sqrt{\frac{W_{2+}}{(\beta k_{des} + (\frac{k_{2-}k_{7-}\theta}{k_{7+}\theta_{CO}} + k_8)\theta_{CO_2})}} \qquad (36).$$

Дальнейший анализ, например, тенденций зависимости от концентраций CO и CO_2, сильно ограничен необходимостью более точной оценки всех кинетических констант в уравнении для аппроксимации высоких температур и может стать интересной темой для отдельного исследования.

Таким образом, кинетический анализ процесса, проведенный с помощью методов DFT (анализ барьеров некоторых реакций) и формальной кинетики позволяет предположить, что зародышеобразование графена, скорее всего, определяется разложением CO и десорбцией углеродных промежуточных продуктов, в то время как добавление диоксида углерода приводит к двум режимам: независящим от CO_2 и чувствительным к CO_2.

Интересно, что превышение равновесного значения концентрации CO_2 (0,35 % при температуре роста; превышение происходит в результате подачи газовой смеси иного состава) приводит к само-травлению отдельных кристаллов. Более того, критическая концентрация CO_2 (когда начинается само-травление; Рисунок 202) зависит от температуры, позволяя ожидать возможности тонкой настройки процесса или возможности внедрения в рулонное производства путем локального перегрева образца после синтеза для создания нанометровых отверстий. Стоит упомянуть, что это поведение может быть использовано для формирования рисунка зерен графена, что открывает перспективу для его применений в газовых сенсорах, катализе и т.д.

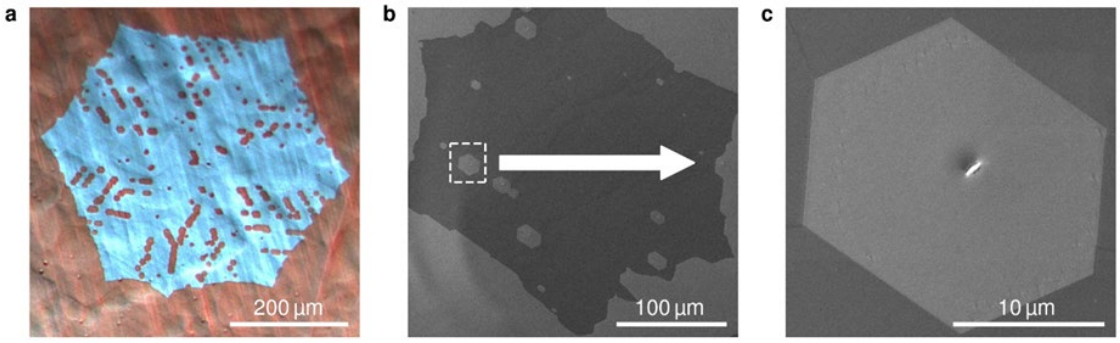


Рисунок 202. Травление кристаллов графена диоксидом углерода при превышении равновесной концентрации, которое запускает обратную реакцию Будуара (смещает направление реакции в сторону образования CO). (a) оптическая микроскопия отдельных зерен графена, протравленных диоксидом углерода в процессе роста. (b) снимок РЭМ аналогичного зерна при тех же условиях обработки и (c) крупный план протравленной области с идеальными границами.

С инженерной точки зрения, использование CO упрощает процедуру синтеза: нет необходимости в вакууме или дополнительных реагентах, и, в конечном счете, сокращается количество регулируемых параметров (давление, расход, газовый состав, температура). Кроме того, предложенная процедура демонстрирует значительное сокращение продолжительности процессов нагрева и охлаждения до нескольких десятков минут. Этап подготовки катализатора, который может занимать 7-18 часов, сокращен до 15 мин. В то же время высокое и конкурентоспособное качество получаемого графена может быть легко достигнуто. Будущее развитие предложенной техники может состоять в повышении давления (аналог HiPco) с целью получения кристаллитов размерами более 1 см и быстрого роста.

Таким образом, монооксид углерода является перспективным источником углерода для синтеза однослойного низкодефектного графена на металлических подложках с низкой растворимостью углерода. Экспериментальный дизайн и тщательная инженерия роста, управляемого реакцией Будуара, позволили нам резко подавить скорость нуклеации, достигнув режима роста монокристаллического графена, открывая путь к процессу высокого давления на основе CO/CO_2.

9. Заключение

Представленный цикл работ посвящен развитию существующих и созданию новых методов получения ОУНТ и однослойного графена с заданными характеристиками путем исследования особенностей каталитического синтеза, оптимизации процессов, а также многоуровневой настройки свойств материалов на разных этапах их создания. Выполненный комплекс экспериментальных исследований позволил не только существенно углубить понимание механизмов роста графена и нанотрубок, но и разработать основы для их целенаправленного внедрения в оптоэлектронику, телекоммуникации и энергетику.

Важным итогом работы является установление природы скорость-лимитирующих стадий роста ОУНТ в процессе диспропорционирования CO на железном катализаторе. Впервые доказано, что фазовый переход α-Fe ↔ γ-Fe кардинально меняет кинетику и механизм процесса, переключая лимитирующую стадию с диффузии углерода в цементите на поверхностное разложение CO. Не менее значимым является разработанный тандемный подход к модификации аэрозоля нанотрубок, реализованный через селективное окисление, контролируемую функционализацию и создание композитов. Предложенный метод высокотемпературного легирования диоксидом азота является актуальным, поскольку впервые сочетает рекордную эффективность снижения сопротивления с долговременной стабильностью и сохранением прозрачности материала, что критически важно для индустрии прозрачных электродов. Практическая реализация концепции многоуровневой организации свойств материала позволила создать прототипы устройств с характеристиками мирового уровня: полевые транзисторы с высоким отношением токов включения и выключения, регенерируемые мембраны для литографии, высокоэффективные термоэлектрические генераторы и перестраиваемые элементы терагерцовой оптики.

В области синтеза двумерных материалов разработан новый метод получения однослойного графена с использованием реакции Будуара. Этот метод, в отличие от традиционных углеводородных CVD процессов на основе метана и других углеводородов, гарантирует исключительно монослойный рост монокристаллов с подавленным

вторичным зародышеобразованием. Разработанная кинетическая модель и выявленная роль CO_2 как инструмента прецизионного контроля морфологии открывают путь к промышленному производству бездефектного графена для микроэлектроники следующего поколения.

Перспективы дальнейшей разработки темы лежат в плоскости автономного синтеза. Успешная интеграция методов машинного обучения, продемонстрированная в работе, закладывает фундамент для создания самооптимизирующихся реакторных систем, способных в реальном времени подстраивать параметры процесса под требуемые свойства конечного материала. Дальнейшее развитие тандемных реакторов является перспективным для использования в других процессах аэрозольного синтеза материалов. Наконец, глубокое понимание каталитических аспектов роста нанотрубок является, по-видимому, обязательным ключом к синтезу углеродных нанотрубок с заранее заданной хиральностью. В случае же графена по-прежнему остается актуальным вопрос его получения на изолирующей подложке (диэлектрике) для непосредственного встраивания в текущие технологические цепочки производства электроники. Учитывая технологическую сложность переноса крупных кристаллитов без внедрения дефектов, прямой синтез на диэлектрике графена или материалов на его основе является ключевой задачей для реализации. Более того, исключительно однослойный характер роста графена с помощью реакции Будуара позволяет рассмотреть возможность контролируемого внедрения зародышей второго слоя с помощью внедрения дополнительных реагентов.

9.1 Основные результаты работы и выводы

1. Подробно исследован и оптимизирован метод химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора для получения однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). **Впервые показано, что углеводородные компоненты предшественника ферроцена положительным образом влияют на активацию и рост ОУНТ**. Обнаружено **изменение механизма реакции Будуара на поверхности катализаторов на основе железа**, в качестве причины которого обоснованно предложен фазовый **переход между α-Fe и γ-Fe**. На основании детального исследования температурной зависимости и роли водорода предположено, что **наиболее вероятной**

скорость-лимитирующей стадией роста нанотрубок при T<900 °C является диффузия углерода в цементите (Fe_3C), а при T>900 °C – разложение CO на поверхности γ-Fe. Впервые построена кинетическая кривая процесса для данного типа реакторов, показана взаимосвязь скорости роста ОУНТ и дезактивации аэрозольного катализатора на основе железа.

2. Впервые произведена **интеграция методов машинного обучения в полупромышленную технологию** синтеза ОУНТ в реакторах химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора; показано, что ошибки оценок ключевых параметров синтеза нанотрубок сравнимы с экспериментальными погрешностями, а по результатам сравнительного анализа предложено использование искусственных нейронных сетей в качестве оптимального подхода. **Ускоренная оптимизация параметров синтеза** с помощью методов машинного обучения привела к одному из самых низких значений поверхностного сопротивления тонкой пленки на основе ОУНТ при прозрачности в видимом диапазоне в 90 % (эквивалентное поверхностное сопротивление; ключевой эксплуатационный показатель для прозрачных проводников) в 39 Ом/квадрат. Полученные результаты открывают путь к **автономному изучению и ускоренной оптимизации** синтеза для заданных приложений.

3. **Предложены и развиты подходы к внедрению тандемных реакторов** на основе установок химического осаждения из газовой фазы на поверхности аэрозольного катализатора. Разработано и предложено три способа модификации аэрозоля: **селективное окисление** (использование N_2O во втором реакторе позволило обогатить ансамбль ОУНТ полупроводниковой фракцией, что в свою очередь, повысило эксплуатационные характеристики полевых транзисторов на их основе), **функционализация** (предложен оригинальный метод высокотемпературной адсорбции NO_2 для легирования ОУНТ, впервые в области сочетающий в себе все три ключевые характеристики: эффективность снижения сопротивления пленок, стабильность эффекта, прозрачность получаемого материала) и **распределение в другой фазе** (смешение со взвешенными частицами аэрозоля катодного материала литий-ионных батарей $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ с последующим

осаждением на пленку ОУНТ позволило создать оригинальную методику производства катодных элементов без жидкостей и связующих).

4. Показано, что использование **резистивного нагрева позволяет очищать свободностоящие пленки ОУНТ** как от ряда внутренних загрязнителей (остатки железного катализатора испаряются практически полностью при обработке при 1400 °C в течение 2 мин), так и от частиц, осажденных впоследствии (Sn частицы полностью удалены в течение 3 мин при 1400 °C). Предложенная методика характеризуется низким энергопотреблением (~20 Вт/см^2) и может быть применена для регенерации мембран для литографии в глубоком ультрафиолете.

5. Предложена **концепция многоуровневой настройки тонких пленок ОУНТ**, включающая в себя «атомарный/молекулярный» (I), «супрамолекулярный» (II), уровень морфологии (III), а также внутри- (IV) и межплёночный (V) уровни. Каждый уровень представляет собой комбинацию элементов предыдущего уровня, обеспечивающих новые характеристики или возможности, недоступные для элементов предыдущего уровня по отдельности. Тонкая настройка свойств пленок нанотрубок не только на первом и втором, но и высших уровнях открывает новые технологические возможности в оптике и электронике. Развиты методы создания узоров пленок для производства линз и модуляторов для терагерцового (ТГц) диапазона (IV уровень), а также впервые предложен массив растягиваемых спиральных зонных пластин из ОУНТ на эластомере (V уровень) для создания кодирующих ТГц устройств.

6. Разработан и успешно применен **новый метод синтеза однослойного графена с использованием реакции Будуара** (диспропорционирование CO). С помощью кинетического анализа процессов роста графена и зародышеобразования, выявлены оптимальные параметры, позволяющие получить **однослойные кристаллиты практически бездефектного графена**. На основе экспериментальных и теоретических данных предположено что **перестройка одной или нескольких ассоциированных с графеновым зерном молекул моноксида углерода является скорость-лимитирующей стадией**. В рамках формальной кинетики предложена модель зародышеобразования, объясняющая роль температуры и реагентов процесса.

Список публикаций по теме диссертационной работы

Статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности и отрасли наук:

1. **D.V. Krasnikov**, B.Yu. Zabelich, V.Ya. Iakovlev, A.P. Tsapenko, S.A. Romanov, A.A. Alekseeva, A.K. Grebenko, A.G. Nasibulin. A spark discharge generator for scalable aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes with tailored characteristics // Chemical Engineering Journal. –2019. – Vol. 372. – P. 462-470. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 60%. – EDN: YYGEBM.
2. V.Ya. Iakovlev, **D.V. Krasnikov**, E.M. Khabushev, J.V. Kolodiazhnaia, A.G. Nasibulin. Artificial neural network for controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes by aerosol CVD method // Carbon. –2019. – Vol. 153. – P. 100-103. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,4 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: YYTMEI.
3. A.P. Tsapenko, S.A. Romanov, D.A. Satco, **D.V. Krasnikov**, P.M. Rajanna, M. Danilson, O. Volobujeva, A.S. Anisimov, A.E. Goldt, A.G. Nasibulin. Aerosol-assisted fine-tuning of optoelectrical properties of SWCNT films // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10. – P. 3961-3965. – Импакт-фактор 4.6 (JIF). – Объем 0,5 п.л./ Доля участия 30%. – EDN: WYQLSE**.**
4. E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, O.T. Zaremba, A.P. Tsapenko, A.E. Goldt, A.G. Nasibulin. Machine learning for tailoring optoelectronic properties of single-walled carbon nanotube films. // Journal of Physical Chemistry Letters. – 2019. – Vol. 10. – P. 6962−6966. – Импакт-фактор 4.6 (JIF). – Объем 0,5 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: WHTBLS**.**
5. V.Ya. Iakovlev, **D.V. Krasnikov**, E.M. Khabushev, A.A. Alekseeva, A.K. Grebenko, A.P. Tsapenko, B.Yu. Zabelich, J.V. Kolodiazhnaia, A.G. Nasibulin. Fine-tuning of spark-discharge aerosol CVD reactor for single-walled carbon nanotube growth: the role of ex situ nucleation // Chemical Engineering Journal. –2020. – Vol. 383. – P. 123073. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: MVMNRS.
6. E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, J. Kolodiazhnaia, A. Bubis, A.G. Nasibulin. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon. –2020. – Vol. 161 – P. 712-717. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,6 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: SJKEIA.
7. D.S. Kopylova, D.A. Satco, E.M. Khabushev, A.V. Bubis, **D.V. Krasnikov**, T. Kallio, A.G. Nasibulin. Electrochemical enhancement of optoelectronic performance of transparent and conducting single-walled carbon nanotube films // Carbon. –2020. – Vol. 167. – P. 244-248. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,5 п.л./ Доля участия 30%. – EDN: OOVGKF.
8. S.A. Romanov, A.A. Alekseeva, E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. Rapid, efficient, and non-destructive purification of single-walled carbon nanotube films from

metallic impurities by Joule heating // Carbon. –2020. – Vol. 168. – P. 193-200. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,9 п.л./ Доля участия 35%. – EDN: BTBHBV.

9. E.M. Khabushev, J.V. Kolodiazhnaia, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. Activation of Catalyst Particles for Single-walled Carbon Nanotube Synthesis // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 413. – P. 127475. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 0,9 п.л./ Доля участия 50%. EDN: OHVZOH.
10. M.G. Burdanova, G.M. Katyba, R. Kashtiban, G.A. Komandin, E. Butler-Caddle, M. Staniforth, A.A. Mkrtchyan, **D.V. Krasnikov**, Y.G. Gladush, J. Sloan, A.G. Nasibulin, J. Lloyd-Hughes. Ultrafast, high modulation depth terahertz modulators based on carbon nanotube thin films // Carbon. –2021. – V. 173. – P. 245-252. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,8 п.л./ Доля участия 20%. – EDN: RJQNSJ.
11. I.V. Novikov, E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, A.V. Bubis, A.E. Goldt A.G. Nasibulin Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor // Chemical Engineering Journal. –2021. – Vol. 420. – P. 129869. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 1,1 п.л./ Доля участия 45%. – EDN: TKQFIB.
12. E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, A.E. Goldt ,E.O. Fedorovskaya, A.P. Tsapenko, Q. Zhang, E.I. Kauppinen, T. Kallio, A.G. Nasibulin. Joint effect of ethylene and toluene on carbon nanotube growth // Carbon. –2022. – Vol. 189. – P. 474-483. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 1,1 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: QEOVGK.
13. A.K. Grebenko, **D.V. Krasnikov**, A.V. Bubis, A. Aitkulova, A.A. Alekseeva, E. Gilshtein, A.G. Nasibulin, V.S. Stolyarov, Z. Bedran, L. Alyabyeva, B.P. Gorshunov, R.N. Mozhchil, A.M. Ionov, D.V. Vyalikh, A.A. Makarova, A. Fedorov, A.N. Shmakov, K. Laasonen, V. Podzorov. High-Quality Graphene Using Boudouard Reaction // Advanced Science. –2022. – Vol. 9. – P. 2200217. – Импакт-фактор 14.1 (JIF). – Объем 1,4 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: CFEIYD.
14. A.K. Grebenko, G. Drozdov, Y. Gladush, I. Ostanin, S.S. Zhukov, E. Khabushev, A.P. Tsapenko, **D.V. Krasnikov**, B. Afinogenov, A.G. Temiryazev, S. Kuznetsov, N. Nikolayev, V.V. Dremov, T. Dumitricã, M. Li, H. Hijazi, V. Podzorov, L.C. Feldman, A.G. Nasibulin. Local ultra-densification of SWCNT films: modeling and experiment // Carbon. –2022. – Vol. 96. – P. 979-987. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 30%. – EDN: UJYGLP.
15. J.A.B. Ramirez, **D.V. Krasnikov**, V.V. Gubarev, I.V. Novikov, V.A. Kondrashov, A.V. Starkov, M.S. Krivokorytov, V.V. Medvedev, Y.G. Gladush, A. G. Nasibulin. Renewable Single-Walled Carbon Nanotube Membranes for Extreme Ultraviolet Pellicle Applications // Carbon. –2022. – Vol. 198. – P. 364-370. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,8 п.л./ Доля участия 60%. – EDN: RPOGOL.
16. D.M. Mitin, A.A. Vorobyev, A.V. Pavlov, Yu.S. Berdnikov, A.M. Mozharov, S.A. Raudik, V. Mikhailovskii, J.A.B. Ramirez, **D.V. Krasnikov**, D.S. Kopylova, D.A. Kirienko, M.Ya.

Vinnichenko, Firsov D.A., R.G. Polozkov, A.G. Nasibulin, I.S. Mukhin. Tuning the Optical Properties and Conductivity of Bundles in Networks of Single-Walled Carbon Nanotubes// Journal of Physical Chemistry Letters. – 2022. – Vol. 13. – P. 8775-8782. – Импакт-фактор 4.6 (JIF). – Объем 0,8 п.л./ Доля участия 30%. – EDN: OMREZK**.**

17. **D.V. Krasnikov**, E.M. Khabushev, A. Gaev, A.R. Bogdanova, V.Ya. Iakovlev, A. Lantsberg, T. Kallio, A.G. Nasibulin. Machine Learning Methods for Aerosol Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes // Carbon. –2023. – Vol. 202. – P. 76-82. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,8 п.л./ Доля участия 65%. – EDN: SQWIWJ.
18. G. M. Katyba, N. I. Raginov, E. M. Khabushev, V. A. Zhelnov, A. A. Gorodetsky, D. A. Ghazaryan, M. S. Mironov, **D. V. Krasnikov**, Y. G. Gladush, J. Lloyd-Hughes, A. G. Nasibulin, A. V. Arsenin, V. S. Volkov, K. I. Zaytsev, M. G. Burdanova. Tunable THz flat zone plate based on stretchable single-walled carbon nanotube thin film // Optica. –2023. – Vol. 10. – № 1. – P. 53-61. – Импакт-фактор 8.5 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 25%. – EDN: YGXPZD.
19. M.I. Paukov, V.V. Starchenko, **D.V. Krasnikov**, G.A. Komandin, Y.G. Gladush, J. Lloyd-Hughes, S.S. Zhukov, B.P. Gorshunov, A.G. Nasibulin, A.V. Arsenin, V.S. Volkov, M.G. Burdanova. Ultrafast opto-mechanical terahertz modulators based on stretchable carbon nanotube thin films // Ultrafast Science. –2023. – Vol. 3. – P. 0021. – Импакт-фактор 9.9 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 25%. – EDN: DFIRVZ.
20. T.N. Kurtukova, D.S. Kopylova, N.I. Raginov, E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. Plasma-treated Carbon Nanotubes for Ultrafast Infrared Bolometers // Applied Physics Letters. –2023. – Vol. 122. – P. 093501. – Импакт-фактор 3.6 (JIF). – Объем 0,7 п.л./ Доля участия 35%. – EDN: ONSACB.
21. A.R. Bogdanova, **D.V. Krasnikov**, E.M. Khabushev, J.A. Ramirez B., A.G. Nasibulin. Bithiophene as a Sulfur-Based Promotor for the Synthesis of Carbon Nanotubes and Carbon-Carbon Composites // International Journal of Molecular Sciences. –2023. – Vol. 24. – P. 6686. – Импакт-фактор 4.9 (JIF). – Объем 0,8 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: GTAEAA.
22. A.R. Bogdanova, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. The role of sulfur in the carbon nanotube synthesis // Carbon. –2023. – Vol. 210. – P. 118051. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 2,0 п.л./ Доля участия 55%. – EDN: RWNDGS.
23. A.R. Bogdanova, **D.V. Krasnikov**, E.M. Khabushev, J.A. Ramirez B., Y.E. Matyushkin, A.G. Nasibulin. Role of hydrogen in carbon nanotube growth // Nanomaterials. –2023. – Vol. 13. – P. 1504. – Импакт-фактор 4.4 (JIF). – Объем 1,3 п.л./ Доля участия 45%. – EDN: VZALYO.
24. A.A. Alekseeva, **D.V. Krasnikov**, G.B. Livshits, S.A. Romanov, Z.I. Popov, A.V. Bubis, L.A. Varlamova, E.V. Sukhanova, A.S. Klimovich, P.B. Sorokin, S.V. Savilov, A.G. Nasibuin. Films enriched with semiconducting single-walled carbon nanotubes by aerosol N_2O etching // Carbon. –2023. – Vol. 212. – P. 118094. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: NPJZTQ.

25. A. Pavlov, D. Mitin, A. Vorobyev, S. Raudik, Y. Berdnikov, A. Mozharov, V. Mikhailovskii, **D.V. Krasnikov**, D. Kopylova, R. Polozkov, A.G. Nasibulin, I. Mukhin. Conductivity-Based Approach to Estimate Average Bundle Length in Randomly Oriented Network of Single-Walled Carbon Nanotubes // Applied Physics Letters. –2023. – Vol. 123. – P. 011904. – Импакт-фактор 3.6 (JIF). – Объем 0,6 п.л./ Доля участия 30%. – EDN: FPIFXZ.
26. D.A. Ilatovskii, **D.V. Krasnikov**, A. Goldt, S. Mousavihashemi, J. Sainio, A.A. Alekseeva, S.Y. Luchkin, Z.S. Vinokurov, A.N. Shmakov, A. Elakshar, T. Kallio, A.G. Nasibulin. Robust Method for Uniform Coating of Carbon Nanotubes with V_2O_5 for Next-Generation Transparent Electrodes and Li-ion Batteries // RSC Advances. –2023. – Vol. 13. – P. 25817-25827. – Импакт-фактор 4.6 (JIF). – Объем 1,2 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: OKTKGM.
27. I.V. Novikov, **D.V. Krasnikov**, V.S. Shestakova, I.P. Rogov, V.A. Dmitrieva, A.E. Goldt, T. Kallio, A.G. Nasibulin. Boosting CO-based synthesis of single-walled carbon nanotubes with hydrogen // Chemical Engineering Journal. –2023. – Vol. 476. – P. 146527. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 1,2 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: NVINPI.
28. S.I. Serebrennikova, D.S. Kopylova, Y. Gladush, **D.V. Krasnikov**, S. Mailis, A.G. Nasibulin. Photogating interfacial effects in carbon nanotube-based transistors on Si/SiO_2 substrate toward highly sensitive photodetection // Nanoscale. –2023. – Vol. 15. – P. 19351-19358. – Импакт-фактор 5.1 (JIF). – Объем 0,9 п.л./ Доля участия 25%. – EDN: RQUGLD.
29. I.V. Novikov, **D.V. Krasnikov**, E.M. Khabushev, V.S. Shestakova, Y.E. Matyushkin, T. Kallio, A.G. Nasibulin. A new method for evaluation of nanotube growth kinetics in aerosol CVD // Carbon. –2024. – Vol. 217. – P. 118589. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 1,1 п.л./ Доля участия 45%. – EDN: REXCRY.
30. J. Khongthong, N.I. Raginov, E.M. Khabushev, A.E. Goldt, V.A. Kondrashov, D.M. Russakov, S.D. Shandakov, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. Aerosol doping of SWCNT films with p- and n-type dopants for optimizing thermoelectric performance // Carbon. –2024. – Vol. 218. – P. 118670. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,6 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: NFPFNS.
31. D.A. Ilatovskii, **D.V. Krasnikov**, D.S. Kopylova, B.I. Afinogenov, A. Chernov, A.G. Nasibulin. Photophoretic Deposition and Separation of Aerosol-Synthesized Single-Walled Carbon Nanotubes // Carbon. –2024. – Vol. 218. – P. 118725. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,9 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: CWVFNH.
32. I.V. Novikov, N.I. Raginov, **D.V. Krasnikov**, S.S. Zhukov, K.V. Zhivetev, A.V. Terentiev, D. Ilatovskii, A. Elakshar, E.M. Khabushev, A.K. Grebenko, S.A. Kuznetsov, S.D. Shandakov, B.P. Gorshunov, A.G. Nasibulin. Fast liquid-free patterning of SWCNT films for electronic and optical applications // Chemical Engineering Journal. –2024. – Vol. 485. – P. 149733. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 1,1 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: EXUPEW.
33. A.V. Radivon, G.M. Katyba, N.I. Raginov, A.V. Chernykh, A.S. Ezerskii, E. Tsiplakova, I.I. Rakov, M.I. Paukov, V.V. Starchenko, A.V. Arsenin, I.E. Spector, K.I. Zaytsev, **D.V.**

Krasnikov, N.V. Petrov, A.G. Nasibulin, V. Volkov, M.G. Burdanova. Expanding THz vortex generation functionality with advanced spiral zone plates based on single-walled carbon nanotube films // Advanced Optical Materials. –2024. – Vol. 12. – № 17. –P. 2303282. – Импакт-фактор 7.2 (JIF). – Объем 1,1 п.л./ Доля участия 20%. – EDN: SWNGVD.

34. E.M. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, I.V. Novikov, A.E. Goldt, J. Sainio, S.S. Fedotov, T. Kallio, A.G. Nasibulin. High-Temperature Adsorption of Nitrogen Dioxide for Stable, Efficient, and Scalable Doping of Carbon Nanotubes // Carbon. –2024. – Vol. 224. – P. 119082. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 0,9 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: MMDCME.
35. S. Mousavihashemi, E.M. Khabushev, J. Lahtinen, A. R. Bogdanova, I.V. Novikov, J. Lahtinen, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin, T. Kallio. A binder-free nickel-rich cathode composite utilizing low-bundled single-walled carbon nanotubes // Advanced Materials Technologies. –2024. – Vol. 9. – I. 14. – P. 2301765. – Импакт-фактор 6.2 (JIF). – Объем 1,2 п.л./ Доля участия 30%. – EDN: ZBOCOI.
36. **D.V. Krasnikov**, A.N. Marunchenko, E.A. Koroleva, V.A. Kondrashov, D.A. Ilatovskii, E.M. Khabushev, V.A. Dmitrieva, V.Ya. Iakovlev, D.S. Kopylova, A. Baklanov, S.D. Shandakov, A.G. Nasibulin. One-step dry deposition technique for aligning single-walled carbon nanotubes // Chemical Engineering Journal. –2024. – Vol. 498. – P. 155508. – Импакт-фактор 13.2 (JIF). – Объем 0,8 п.л./ Доля участия 60%. – EDN: ANSEXR.
37. I.V. Novikov, **D.V. Krasnikov**, I.H. Lee, E.E. Agafonova, S.I. Serebrennikova, Y. Lee, S. Kim, J.S. Nam, V.A. Kondrashov, J. Han, I.I. Rakov, A.G. Nasibulin, I. Jeon. Aerosol CVD Carbon Nanotube Thin Films: From Synthesis to Advanced Applications: A Comprehensive Review // Advanced Materials. –2025. – Vol. 37. – № 26. – P. 2413777. – Импакт-фактор 26.8 (JIF). – Объем 7,7 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: NFUYSM.
38. J.A.B. Ramirez, **D.V. Krasnikov**, H.A. Butt, V.A. Dmitrieva, S.I. Serebrennikova, O.R. Trepalin, A.R. Vildanova, V.A. Kondrashov, A.E. Goldt, D.V. Dzhurinskiy, J.A. Baimova, R. Alexander, A. Kushal, K. Dasgupta, O. Akhavan, A.G. Nasibulin. Ethylene-induced welding of single-walled carbon nanotubes to enhance mechanical and optoelectronic properties // Carbon. –2025. – Vol. 238. – P. 120230. – Импакт-фактор 11.6 (JIF). – Объем 1,2 п.л./ Доля участия 50%. – EDN: UEXPYJ.
39. M. Salehpoor, N.S. Khoteeva, A.K. Grebenko, N.I. Raginov, O.R. Trepalin, V.A. Dmitrieva, S.Yu. Luchkin, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. Graphene Visualization on non-conductive substrates with standard mechanical channels of atomic force microscopy // Emergent Materials. –2025. — Vol. 8. – № 9. – P. 5241–5249. – Импакт-фактор 4.1 (JIF). – Объем 1,0 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: FWCOPS.
40. J. Khongthong, N.I. Raginov, E.M. Khabushev, A.E. Goldt, V.A. Kondrashov, **D.V. Krasnikov**, A.G. Nasibulin. Key role of bundle size and defectiveness in single-walled carbon nanotubes for thermoelectric applications // Surfaces and Interfaces. –2025. – Vol. 69. – P. 106696. – Импакт-фактор 6.3 (JIF). – Объем 0,9 п.л./ Доля участия 40%. – EDN: QYIWIF.

Список сокращений и условных обозначений

АСМ Атомно-силовая микроскопия

ДАП Дифференциальный анализатор подвижности

ИК Инфракрасная *(спектроскопия/диапазон)*

ИНС Искусственные нейронные сети

МС Масс-спектрометрия

КР Спектроскопия комбинационного рассеяния

ОУНТ Однослойные углеродные нанотрубки

МУНТ Многослойные углеродные нанотрубки

ПДМС Полидиметилсилоксан

ПЭМ Просвечивающая электронная микроскопия

РФЭС Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ Растровая электронная микроскопия

СЗП Спиральная зонная пластина

ТГА Термогравиметрический анализ

ТГц Терагерцовый *(диапазон частот)*

ТПД Термопрограммируемая десорбция

УНТ Углеродные нанотрубки

ФЛ Фотолюминесценция

ЭДС	Энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭУФ	Экстремальный ультрафиолет
CFD	Методы вычислительной гидродинамики
CVD	Химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)
DFT	Теория функционала плотности (density function theory)
MAPE	Средняя абсолютная процентная ошибка
NMC	Оксидные соединения состава $Li\mathbf{Ni}_x\mathbf{C}o_y\mathbf{M}n_zO_2$
PCA	Метод анализа главных компонент
ppm	Части на миллион, млн$^{-1}$
$\mathbf{R_{90}}$	Эквивалентное поверхностное сопротивление (поверхностное сопротивление пленки при прозрачности в видимом диапазоне (обычно 550 нм) равной 90%)
SDS	Додецилсульфат натрия
VLS	Газ-жидкое-твердое (Vapor-liquid-sold) (Механизм роста УНТ)
VSS	Газ-твердое-твердое (Vapor-solid-sold) (Механизм роста УНТ)
VTIP	Триизопропоксид ванадила

Благодарности

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность коллегам и членам семьи, без участия которых выполнение настоящей работы было бы невозможно: научному консультанту проф. РАН д.т.н. А.Г. Насибулину за постановку стратегических и ценные обсуждения развития направления, а также за помощь при подготовке диссертации; аспирантам и студентам, с которыми мне посчастливилось вместе поработать (PhD В.Я. Яковлеву, PhD А.К. Гребенко, PhD Э.М. Хабушеву, PhD Д.А. Илатовскому, PhD И.В. Новикову, PhD Х.А. Батту, PhD Х.А. Рамиресу Б., PhD А.А. Алексеевой, магистрам Б.Ю. Забеличу, А.А. Айткуловой, Е.В. Редекопу, Г.Б. Лифшицу, Н.И. Рагинову, А.Р. Богдановой (Шайхуловой), Н.Н. Семёновой, П. Виватанакул, Дж. Хонгтонг, Н.С. Хотеевой, А.В. Парфёнову, Г.В. Рогожкину, В.С. Шестаковой, Ю.П. Рогову, К.Э. Мальгину, С.П. Шадрову, Я. Миру, Г.А. Черничуку, А.А. Дудорову, Р.Р. Габдулину, А.Х. Бачху, Н.Е. Гордееву,Р. Вирасингхе, К.С. Макаровой, бакалаврам А.А. Марунченко, Н.В. Сурьяниновой, О.Р. Трепалину, студентам Ю.В. Колодяжной, Е.А. Агафоновой, С.И. Серебренниковой, А.П. Палу, М. Салехпуру, В.А. Дмитриевой), оппонентам диссертации и членам диссертационного совета МГУ 014.8 за их бесценное время, сотрудникам Лаборатории наноматериалов Центра фотоники и фотонных технологий (к.х.н. А.Е. Гольдт, к.т.н. В.А. Кондрашову, к.т.н. Ф.С. Фёдорову, к.ф.-м.н. Ю.Г. Гладушу, к.ф.-м.н. Д.С. Копыловой, к.ф.н. А.А. Мкртчяну, к.ф.-м.н. И.И. Ракову, А.В. Старкову, PhD С.А. Романову, PhD А.П. Цапенко, PhD В.Д. Зайцеву, PhD М.Р. Четыркиной, PhD П. Раджанне, PhD А.В. Бубису, PhD А. Элакшару) и всему коллективу Сколковского Института науки и технологий; коллегам, друзьям и учителям (PhD М.Г. Бурдановой, д.ф.-м.н. Б.П. Горшунову, к.х.н. В.Л. Кузнецову, д.ф.-м.н. А.Н. Шмакову, А.Н. Чебурей, д.х.н. А.В. Романенко, к.х.н. С.И. Мосеенкову, к.х.н. М.В. Шашкову, к.х.н. С.С. Федотову, к.х.н. Д.А. Аксенову, PhD П. Лагудакису, д.ф.-м.н. И.С. Мухину, к.ф.-м.н. Д.М. Митину, к.ф.-м.н. А.В. Павлову, к.ф.-м.н. А.В. Черных, д.ф.-м.н. Н.В. Петрову, к.т.н. Д.В. Джуринскому, д.ф.-м.н. С.Д. Шандакову, к.т.н. А.В. Ланцберг, д.ф.-м.н. П.Б. Сорокину, к.х.н. Д.И. Потёмкину, д.х.н. И.В. Мишакову, к.ф.-м.н. Е.Д. Образцовой, д.ф.-м.н. С.А. Максименко, В.В. Губареву, к.ф.-м.н. М.С. Кривокорытову, к.ф.-м.н. В.В. Медведеву, к.ф.-м.н. Г.М. Катыбе, А.В. Радивон, М.И. Паукову, Я.Е. Матюшкину, PhD Э.И. Кауппинену, PhD Т. Каллио, к.ф.-м.н. Г.Е. Федорову, С.А. Анисимовой), а также моей семье (к.х.н. И.В. Красниковой, Т.Д. Красникову, Т.Ф. Красниковой, Л.Ф. Пономаренко, А.В. Токареву, Е.А. Токаревой, к.т.н. В.Г. Токареву).

Автор благодарит Сколковский Институт науки и технологий, Российский научный фонд, а также Совет по грантам Президента Российской Федерации за предоставленное финансирование, без которого выполнение описанного цикла работ было бы неосуществимо.

Список использованной литературы

1. Pauling Linus. The nature of the chemical bond. Application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules // J Am Chem Soc. UTC, 1931. Т. 53, № 4. С. 1367–1400.
2. Сладков А. М. К.Ю.П. Алмаз, графит, карбин — аллотропные формы углерода // Природа. 1969. Т. 5. С. 37–44.
3. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2002. Т. 37, № 4–6. С. 129–281.
4. Kim I. и др. Amorphous Carbon Films for Electronic Applications // Advanced Materials. John Wiley and Sons Inc, 2023. Т. 35, № 43.
5. Kroto H.W. и др. C60: Buckminsterfullerene // Nature. 1985. Т. 318, № 6042. С. 162–163.
6. Monthioux M., Kuznetsov V.L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? // Carbon N Y. 2006. Т. 44, № 9. С. 1621–1623.
7. Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте // ЖФХ. 1952. Т. 26. С. 88–95.
8. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. // Nature. 1991. Т. 354, № 6348. С. 56–58.
9. Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. Nature Publishing Group, 1993. Т. 363, № 6430. С. 603–605.
10. Novoselov K.S. и др. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science (1979). 2004. Т. 306, № 5696. С. 666–669.
11. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nat Mater. 2007. Т. 6, № 3. С. 183–191.
12. Castro Neto A.H. и др. The electronic properties of graphene // Rev Mod Phys. 2009. Т. 81, № 1. С. 109–162.

13. Hodge S.A. и др. Unweaving the rainbow: A review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity // Chem Soc Rev. 2012. Т. 41, № 12. С. 4409–4429.

14. Fathi D. A Review of Electronic Band Structure of Graphene and Carbon Nanotubes Using Tight Binding // J Nanotechnol. 2011. Т. 2011. С. 1–6.

15. Kramberger C. Angle resolved dielectric response in carbon nanotubes. Dresden: Technical University of Dresden, 2008. 1–136 с.

16. Burdanova M.G. и др. A Review of the Terahertz Conductivity and Photoconductivity of Carbon Nanotubes and Heteronanotubes // Advanced Optical Materials. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 9, № 24.

17. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review // Diam Relat Mater. 2014. Т. 50. С. 135–150.

18. Sosnowchik B.D., Lin L. Rapid synthesis of carbon nanotubes via inductive heating // Appl Phys Lett. 2006. Т. 89, № 19.

19. Guo T. и др. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization // Chem Phys Lett. 1995. Т. 243, № 1–2. С. 49–54.

20. MacKenzie K.J., Dunens O.M., Harris A.T. An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds // Ind Eng Chem Res. 2010. Т. 49, № 11. С. 5323–5338.

21. See C.H., Harris A.T. A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2007. Т. 46, № 4. С. 997–1012.

22. Ferguson B.L. и др. Vacuum Carburizing Steel Alloys Containing Strong Carbide Formers. 2017. С. 560–564.

23. Gore, Sane A. Flame Synthesis of Carbon Nanotubes // Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications. InTech, 2011.

24. Braidy N., El Khakani M.A., Botton G.A. Effect of laser intensity on yield and physical characteristics of single wall carbon nanotubes produced by the Nd:YAG laser vaporization method // Carbon N Y. 2002. Т. 40, № 15. С. 2835–2842.

25. Yan Y. и др. Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications // Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 44, № 10. С. 3295–3346.

26. Nasibulin A.G. и др. A novel aerosol method for single walled carbon nanotube synthesis // Chem Phys Lett. 2005. Т. 402, № 1–3. С. 227–232.

27. Moisala A., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes—a review // Journal of Physics: Condensed Matter. 2003. Т. 15, № 42. С. S3011–S3035.

28. Moisala A. и др. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor // Chem Eng Sci. 2006. Т. 61, № 13. С. 4393–4402.

29. Nasibulin A.G., Shandakov S.D. Aerosol Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes // Aerosols - Science and Technology. Wiley, 2010. С. 65–89.

30. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2013. Т. 58. С. 2–39.

31. Tessonnier J.P., Su D.S. Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: A review // ChemSusChem. Wiley-VCH Verlag, 2011. Т. 4, № 7. С. 824–847.

32. Liu B. и др. Chirality-Controlled Synthesis and Applications of Single-Wall Carbon Nanotubes // ACS Nano. American Chemical Society, 2017. Т. 11, № 1. С. 31–53.

33. Yang F. и др. Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization // Chem Rev. 2020.

34. Baker R. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene // J Catal. 1972. Т. 26, № 1. С. 51–62.

35. Wagner R.S., Ellis W.C. VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH // Appl Phys Lett. 1964. T. 4, № 5. C. 89–90.

36. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition // J Cryst Growth. 1976. T. 32, № 3. C. 335–349.

37. Grebenko A.K. и др. High-Quality Graphene Using Boudouard Reaction // Advanced Science. John Wiley and Sons Inc, 2022. T. 9, № 12.

38. Krestinin A. V. Detailed Modeling of Soot Formation in Hydrocarbon Pyrolysis. 2000.

39. Krasnikov D. V. и др. Side reaction in catalytic CVD growth of carbon nanotubes: Surface pyrolysis of a hydrocarbon precursor with the formation of lateral carbon deposits // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2018. T. 139. C. 105–117.

40. Bogdanova A.R., Krasnikov D. V., Nasibulin A.G. The role of sulfur in the CVD carbon nanotube synthesis // Carbon N Y. 2023. T. 210. C. 118051.

41. Anisimov A.S. и др. Mechanistic investigations of single-walled carbon nanotube synthesis by ferrocene vapor decomposition in carbon monoxide // Carbon N Y. 2010. T. 48, № 2. C. 380–388.

42. Conroy D. и др. Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up // Chem Eng Sci. 2010. T. 65, № 10. C. 2965–2977.

43. Bhattacharjee A. и др. Thermal Decomposition Study of Ferrocene [(C 5 H 5) 2 Fe] // Journal of Experimental Physics. Hindawi Limited, 2014. T. 2014. C. 1–8.

44. Marshall A.L., Dornte R.W., Norton F.J. The Vapor Pressure of Copper and Iron // J Am Chem Soc. 1937. T. 59, № 7. C. 1161–1166.

45. Khabushev E.M. и др. Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films // Journal of Physical Chemistry Letters. 2019. C. 6962–6966.

46. Kuznetsov V.L. и др. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe-Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis // Phys Status Solidi B Basic Res. Wiley-VCH Verlag, 2012. Т. 249, № 12. С. 2390–2394.

47. Kuwana K., Saito K. Modeling ferrocene reactions and iron nanoparticle formation: Application to CVD synthesis of carbon nanotubes // Proceedings of the Combustion Institute. Elsevier Ltd, 2007. Т. 31 II. С. 1857–1864.

48. Novikov I. V. и др. Aerosol CVD Carbon Nanotube Thin Films: From Synthesis to Advanced Applications: A Comprehensive Review // Advanced Materials. John Wiley and Sons Inc, 2025.

49. Kuznetsov V.L. и др. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe□Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis // physica status solidi (b). 2012. Т. 249, № 12. С. 2390–2394.

50. Becker R., Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen // Ann Phys. 1935. Т. 416, № 8. С. 719–752.

51. Kuznetsov V.L., Usol'tseva A.N., Butenko Yu. V. Mechanism of Coking on Metal Catalyst Surfaces: I. Thermodynamic Analysis of Nucleation // Kinetics and Catalysis. 2003. Т. 44, № 5. С. 726–734.

52. Fan X. и др. Nucleation of Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys Rev Lett. 2003. Т. 90, № 14. С. 4.

53. Amara H., Bichara C., Ducastelle F. Interaction of carbon clusters with Ni(1 0 0): Application to the nucleation of carbon nanotubes // Surf Sci. 2008. Т. 602, № 1. С. 77–83.

54. Ding F. и др. The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes // Nano Lett. 2008. Т. 8, № 2. С. 463–468.

55. Vosel S. V. и др. Fluctuation theory of single-walled carbon nanotube formation // Journal of Chemical Physics. 2013. Т. 139, № 20.

56. Nasibulin A.G. и др. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters // Carbon N Y. 2005. Т. 43, № 11. С. 2251–2257.

57. He M. и др. Growth modes and chiral selectivity of single-walled carbon nanotubes // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 10, № 14. С. 6744–6750.

58. Fiawoo M.F.C. и др. Evidence of correlation between catalyst particles and the single-wall carbon nanotube diameter: A first step towards chirality control // Phys Rev Lett. 2012. Т. 108, № 19.

59. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. Wiley-VCH Verlag, 2018. Т. 5, № 23.

60. Wirth C.T. и др. The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth // Chemistry of Materials. 2012. Т. 24, № 24. С. 4633–4640.

61. Nasibulin A.G. и др. An essential role of CO2 and H2O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide // Chem Phys Lett. 2006. Т. 417, № 1–3. С. 179–184.

62. Lebedeva I.V. и др. First-principles based kinetic modeling of effect of hydrogen on growth of carbon nanotubes // Carbon N Y. 2011. Т. 49, № 7. С. 2508–2521.

63. Hata K. и др. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. // Science. 2004. Т. 306, № 5700. С. 1362–1364.

64. Wan Y.J. и др. Ultrathin densified carbon nanotube film with ⇜metal-like⇝ conductivity, superior mechanical strength, and ultrahigh electromagnetic interference shielding effectiveness // ACS Nano. 2020. Т. 14, № 10. С. 14134–14145.

65. Bogdanova A.R., Krasnikov D. V., Nasibulin A.G. The role of sulfur in the CVD carbon nanotube synthesis // Carbon. Elsevier Ltd, 2023. Т. 210.

66. Predtechenskiy M.R. и др. New Perspectives in SWCNT Applications: Tuball SWCNTs. Part 2. New Composite Materials through Augmentation with Tuball. // Carbon Trends. Elsevier Ltd, 2022. С. 100176.

67. Predtechenskiy M.R. и др. New Perspectives in SWCNT Applications: Tuball SWCNTs.Part 1. Tuball by Itself – All You Need to Know about It. // Carbon Trends. Elsevier Ltd, 2022. С. 100175.

68. Kuznetsov V.L. и др. Multi-walled carbon nanotubes with ppm level of impurities // Phys Status Solidi B Basic Res. 2010. Т. 247, № 11–12. С. 2695–2699.

69. Yan Y., Chan-Park M.B., Zhang Q. Advances in carbon-nanotube assembly // Small. 2007. Т. 3, № 1. С. 24–42.

70. Yang F. и др. Chirality Pure Carbon Nanotubes: Growth, Sorting, and Characterization // Chem Rev. 2020. Т. 120, № 5. С. 2693–2758.

71. Janas D. Towards monochiral carbon nanotubes: a review of progress in the sorting of single-walled carbon nanotubes // Mater Chem Front. 2018. Т. 2, № 1. С. 36–63.

72. Zhang R. и др. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on Schulz-Flory distribution // ACS Nano. 2013. Т. 7, № 7.

73. Zhu Z. и др. Advances in Precise Structure Control and Assembly toward the Carbon Nanotube Industry // Advanced Functional Materials. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 32, № 11.

74. Wang F. и др. Controlled synthesis and advanced applications of ultralong carbon nanotubes // Frontiers of Chemical Science and Engineering. Higher Education Press Limited Company, 2025. Т. 19, № 5.

75. Hou P.X. и др. Synthesis of Carbon Nanotubes by Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition and Their Applications // Advanced Functional Materials. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 32, № 11.

76. Liu L., Ma W., Zhang Z. Macroscopic carbon nanotube assemblies: Preparation, properties, and potential applications // Small. 2011. Т. 7, № 11. С. 1504–1520.

77. Wu Y. и др. Application-Driven Carbon Nanotube Functional Materials // ACS Nano. American Chemical Society, 2021. Т. 15, № 5. С. 7946–7974.

78. Zhang X. и др. Understanding the Mechanical and Conductive Properties of Carbon Nanotube Fibers for Smart Electronics // Advanced Materials. Wiley-VCH Verlag, 2020. Т. 32, № 5.

79. Ilatovskii D.A. и др. Transparent Conducting Films Based on Carbon Nanotubes: Rational Design toward the Theoretical Limit // Advanced Science. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Т. 9, № 24. С. 2201673.

80. Butt H.A. и др. Binder-free, pre-consolidated single-walled carbon nanotubes for manufacturing thermoset nanocomposites // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2023. Т. 202. С. 450–463.

81. Voronin K. V. и др. Programmable Carbon Nanotube Networks: Controlling Optical Properties Through Orientation and Interaction // Advanced Science. John Wiley and Sons Inc, 2024.

82. Bu Y. и др. Programmable 1D Light–Matter Interaction: Unlocking the Optical Potential of Carbon Nanotubes // Advanced Optical Materials. John Wiley and Sons Inc, 2025.

83. Abdelraouf O.A.M. и др. Recent Advances in Tunable Metasurfaces: Materials, Design, and Applications // ACS Nano. American Chemical Society, 2022. Т. 16, № 9. С. 13339–13369.

84. Novoselov K.S. и др. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science (1979). 2004. Т. 306, № 5696. С. 666–669.

85. Huang P.Y. и др. Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts // Nature. 2011. Т. 469, № 7330. С. 389–392.

86. Mittal G. и др. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. Т. 21. С. 11–25.

87. Zhang J. и др. Controlled Growth of Single-Crystal Graphene Films // Advanced Materials. 2020. Т. 32, № 1. С. 1–27.

88. Kim H. и др. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu // ACS Nano. 2012. Т. 6, № 4. С. 3614–3623.

89. Ani M.H. и др. A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene // J Mater Sci. 2018. Т. 53, № 10. С. 7095–7111.

90. Seah C.-M., Chai S.-P., Mohamed A.R. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals // Carbon N Y. 2014. Т. 70. С. 1–21.

91. Campos-Delgado J. и др. CVD synthesis of mono- and few-layer graphene using alcohols at low hydrogen concentration and atmospheric pressure // Chem Phys Lett. 2013. Т. 584. С. 142–146.

92. Nguyen V.L., Lee Y.H. Towards Wafer-Scale Monocrystalline Graphene Growth and Characterization // Small. 2015. Т. 11, № 29. С. 3512–3528.

93. Kaskela A. и др. Aerosol-Synthesized SWCNT Networks with Tunable Conductivity and Transparency by a Dry Transfer Technique // Nano Lett. 2010. Т. 10. С. 4349–4355.

94. Gonzalez D. и др. A New Thermophoretic Precipitator for Collection of Nanometer-Sized Aerosol Particles // Aerosol Science and Technology. 2005. Т. 39, № 11. С. 1064–1071.

95. Hilsenrath, Joseph; Beckett, Charles W.; Benedict, William S.; Fano, Lilla; Hoge, Harold J.; masa, Joseph F.; Nuttall, Ralph L.; Touloukian, Yeram S.; Woolley H.W. Tables of thermal properties of gases comprising tables of thermodynamic and transport properties of air, argon, carbon dioxide, carbon monoxide hydrogen, nitrogen, oxygen, and steam // Pergamon Press. 1960.

96. Kuwana K., Saito K. Modeling CVD synthesis of carbon nanotubes: Nanoparticle formation from ferrocene // Carbon N Y. 2005. Т. 43, № 10. С. 2088–2095.

97. Fulem M. и др. Recommended vapor pressure and thermophysical data for ferrocene // J Chem Thermodyn. 2013. Т. 57. С. 530–540.

98. Roch A. и др. Optical absorption spectroscopy and properties of single walled carbon nanotubes at high temperature // Synth Met. Elsevier B.V., 2014. Т. 197. С. 182–187.

99. Tian Y. и др. Analysis of the Size Distribution of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Optical Absorption Spectroscopy // J Phys Chem Lett. American Chemical Society, 2010. Т. 1, № 7. С. 1143–1148.

100. Iakovlev V.Y. и др. Artificial neural network for predictive synthesis of single-walled carbon nanotubes by aerosol CVD method // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2019. Т. 153. С. 100–103.

101. Ermolaev G.A. и др. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films // Appl Phys Lett. AIP Publishing LLC AIP Publishing , 2020. Т. 116, № 23. С. 231103.

102. Kim S.H., Zachariah M.R. In-flight size classification of carbon nanotubes by gas phase electrophoresis // Nanotechnology. 2005. Т. 16, № 10. С. 2149–2152.

103. Tabrizi N.S. Generation of Nanoparticles by Spark Discharge. University of Tarbiat Modarres, 2009. 156 с.

104. Meuller B.O. и др. Review of Spark Discharge Generators for Production of Nanoparticle Aerosols // Aerosol Science and Technology. 2012. Т. 46, № 11. С. 1256–1270.

105. Held A., Mangold A. Measurement of Fundamental Aerosol Physical Properties. 2021. С. 533–563.

106. Aerosol Measurement / под ред. Kulkarni P., Baron P.A., Willeke K. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2011. 300 с.

107. Voelskow K. и др. The influence of kinetics, mass transfer and catalyst deactivation on the growth rate of multiwalled carbon nanotubes from ethene on a cobalt-based catalyst // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2014. Т. 244. С. 68–74.

108. Bazargan A. и др. A Review: Synthesis of Carbon-Based Nano and Micro Materials by High Temperature and High Pressure // Ind Eng Chem Res. 2013. Т. 52, № 36. С. 12689–12702.

109. Andreev A.S. и др. Internal field 59 Co NMR study of cobalt-iron nanoparticles during the activation of CoFe 2 /CaO catalyst for carbon nanotube synthesis // J Catal. Elsevier Inc., 2018. Т. 358. С. 62–70.

110. Voloshko A. Nanoparticle formation by means of spark discharge at atmospheric pressure. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2015. 128 с.

111. Nasibulin A.G. и др. An essential role of CO2 and H2O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide // Chem Phys Lett. 2006. Т. 417, № 1–3. С. 179–184.

112. Tian Y. и др. Cutting floating single-walled carbon nanotubes with a ‘CO2 blade’ // Carbon N Y. Pergamon, 2019. Т. 143. С. 481–486.

113. MacKenzie K.J., Dunens O.M., Harris A.T. An Updated Review of Synthesis Parameters and Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes in Fluidized Beds // Ind Eng Chem Res. 2010. Т. 49, № 11. С. 5323–5338.

114. Rabinovich O.S.S. и др. Simulation of transient processes of the catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized bed // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. Т. 48, № 1. С. 1–12.

115. Pigos E. и др. Carbon nanotube nucleation driven by catalyst morphology dynamics // ACS Nano. 2011. Т. 5, № 12. С. 10096–10101.

116. Kuznetsov V.L.V.L. и др. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe-Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis // Phys Status Solidi B Basic Res. 2012. Т. 249, № 12. С. 2390–2394.

117. Kuznetsov V., Usoltseva A., Chuvilin A. Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes // Phys Rev B. 2001.

118. Monzon A. и др. Kinetic Modeling of the SWNT Growth by CO Disproportionation on CoMo Catalysts // J Nanosci Nanotechnol. 2008. Т. 8, № 11. С. 6141–6152.

119. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2013. Т. 58. С. 2–39.

120. Moisala A. и др. On-line detection of single-walled carbon nanotube formation during aerosol synthesis methods // Carbon N Y. 2005. Т. 43, № 10. С. 2066–2074.

121. Kaskela A. и др. Toward the Limits of Uniformity of Mixed Metallicity SWCNT TFT Arrays with Spark-Synthesized and Surface-Density-Controlled Nanotube Networks // ACS Appl Mater Interfaces. 2015. Т. 7, № 51. С. 28134–28141.

122. Reynaud O. и др. Aerosol feeding of catalyst precursor for CNT synthesis and highly conductive and transparent film fabrication // Chemical Engineering Journal. 2014. Т. 255. С. 134–140.

123. Kurochkin V.D., Kravchenko L.P. Numerical Simulation of Impact of the Spark Discharge Parameters and Electrode Material on the Intensity of Spectral Lines in the Emission Spectral Analysis. 2015. Т. 10, № 4. С. 195–201.

124. He M. и др. Growth modes and chiral selectivity of single-walled carbon nanotubes // Nanoscale. 2018. Т. 10, № 14. С. 6744–6750.

125. Mustonen K. и др. Uncovering the ultimate performance of single-walled carbon nanotube films as transparent conductors. С. 1–17.

126. Brown D.P., Nasibulin A.G., Kauppinen E.I. CFD-aerosol modeling of the effects of wall composition and inlet conditions on carbon nanotube catalyst particle activity // J Nanosci Nanotechnol. 2008. Т. 8, № 8. С. 3803–3819.

127. Kaskela A. и др. Aerosol-Synthesized SWCNT Networks with Tunable Conductivity and Transparency by a Dry Transfer Technique // Nano Lett. 2010. Т. 10. С. 4349–4355.

128. Nasibulin A.G. и др. Studies on Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube Formation // J Nanosci Nanotechnol. 2006. Т. 6, № 5. С. 1233–1246.

129. Liao Y. и др. Direct Synthesis of Colorful Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films (supporting information) // J Am Chem Soc. 2018. Т. 140, № 31. С. 8–11.

130. Shandakov S.D. и др. Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes // Carbon N Y. 2018. Т. 126. С. 522–531.

131. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO 2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. 2018. Т. 1801209. С. 1–10.

132. Tian Y. и др. Growth of single-walled carbon nanotubes with controlled diameters and lengths by an aerosol method // Carbon N Y. 2011. Т. 59. С. 4636–4643.

133. Jorio A., Filho A.G.S. Raman Studies of Carbon Nanostructures // Annu Rev Mater Res. 2016. T. 46. C. 357–382.

134. Krasnikov D. V. и др. Influence of the Growth Temperature on the Defective Structure of the Multi-Walled Carbon Nanotubes // Physica Status Solidi (B). 2017. T. 1700255. C. 1700255.

135. Kuznetsov V.L. и др. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes // physica status solidi (b). 2014. T. 251, № 12. C. 2444–2450.

136. Yuan Q. и др. Efficient defect healing in catalytic carbon nanotube growth // Phys Rev Lett. 2012. T. 108, № 24. C. 1–5.

137. Nasibulin A.G. и др. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters // Carbon N Y. 2005. T. 43, № 11. C. 2251–2257.

138. Hinds W.C. Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles.

139. Krasnikov D. V. и др. A spark discharge generator for scalable aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes with tailored characteristics // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2019.

140. Marin G.B., I͡Ablonskiĭ G.S. (Grigoriĭ S., Constales D. Kinetics of chemical reactions : decoding complexity.

141. Froment G.F., De Wilde Juray., Bischoff K.B. Chemical reactor analysis and design. Wiley, 2011. 860 c.

142. Chorkendorff I. (Ib), Niemantsverdriet J.W. Concepts of modern catalysis and kinetics. Wiley-VCH, 2007. 457 c.

143. Hata K. и др. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. // Science. 2004. T. 306, № 5700. C. 1362–1364.

144. Hoecker C. и др. The influence of carbon source and catalyst nanoparticles on CVD synthesis of CNT aerogel // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2017. Т. 314. С. 388–395.

145. He M. и др. Designing Catalysts for Chirality-Selective Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes: Past Success and Future Opportunity // a. 2018.

146. Jorio A., Kauppinen E., Hassanien A. Carbon-Nanotube Metrology. Springer Berlin Heidelberg, 2007. С. 63–100.

147. Saliev T. The Advances in Biomedical Applications of Carbon Nanotubes // C (Basel). 2019. Т. 5, № 2. С. 29.

148. Serpell C.J., Kostarelos K., Davis B.G. Can Carbon Nanotubes Deliver on Their Promise in Biology? Harnessing Unique Properties for Unparalleled Applications // ACS Cent Sci. American Chemical Society, 2016. Т. 2, № 4. С. 190–200.

149. Zhang Q. и др. Recent Developments in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films Fabricated by Dry Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition // Top Curr Chem / под ред. Li Y., Maruyama S. Cham: Springer International Publishing, 2017. Т. 375, № 6. С. 90.

150. Journet C., Picher M., Jourdain V. Carbon nanotube synthesis: from large-scale production to atom-by-atom growth // Nanotechnology. 2012. Т. 23, № 14. С. 142001.

151. Zhang Q. и др. The road for nanomaterials industry: A review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage // Small. 2013. Т. 9, № 8. С. 1237–1265.

152. Salmi T.O. Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology // Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology. CRC Press, 2010.

153. Hagen V.J. Industrial Catalysis: A Practical Approach // Wiley-VCH. 2006. 507 с.

154. Nasibulin A.G. и др. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters // Carbon N Y. 2005. Т. 43, № 11. С. 2251–2257.

155. Kataura H. и др. Optical properties of single-wall carbon nanotubes // Synth Met. 1999. Т. 103, № 1–3. С. 2555–2558.

156. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. 2018. Т. 5, № 23. С. 1–10.

157. Tian Y. и др. Tailoring the diameter of single-walled carbon nanotubes for optical applications // Nano Res. 2011. Т. 4, № 8. С. 807–815.

158. Khabushev E.M. и др. Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films // J Phys Chem Lett. 2019. Т. 10, № 21. С. 6962–6966.

159. Hecht D., Hu L., Grüner G. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks // Appl Phys Lett. 2006. Т. 89, № 13. С. 1–4.

160. Khabushev E.M. и др. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. Т. 161. С. 712–717.

161. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO 2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. 2018. Т. 1801209. С. 1–10.

162. Liao Y. и др. Direct Synthesis of Colorful Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films: rapid-communication // J Am Chem Soc. American Chemical Society, 2018. Т. 140, № 31. С. 9797–9800.

163. Anisimov A.S. и др. Mechanistic investigations of single-walled carbon nanotube synthesis by ferrocene vapor decomposition in carbon monoxide // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2009. Т. 48, № 2. С. 380–388.

164. Cheng C. и др. Monte Carlo simulation of carbon nanotube nucleation and growth using nonlinear dynamic predictions // Chem Phys Lett. Elsevier B.V., 2012. Т. 530. С. 81–85.

165. Journet C. и др. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes — a review The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes — a. 2003.

166. Nasibulin A.G., Pikhitsa P. V. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. 2005. T. 43. C. 2251–2257.

167. Hofmann S. и др. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation // Nano Lett. 2007. T. 7, № 3. C. 602–608.

168. He M. и др. Growth modes and chiral selectivity of single-walled carbon nanotubes // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2018. T. 10, № 14. C. 6744–6750.

169. Diaz M.C. и др. Can Single-Walled Carbon Nanotube Diameter Be Defined by Catalyst Particle Diameter? // Journal of Physical Chemistry C. 2019. T. 123, № 50. C. 30305–30317.

170. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. 2018. T. 5, № 23. C. 1–10.

171. Tian Y. и др. Growth of single-walled carbon nanotubes with controlled diameters and lengths by an aerosol method // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2011. T. 49, № 14. C. 4636–4643.

172. Kaskela A. и др. Highly individual SWCNTs for high performance thin film electronics // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2016. T. 103. C. 228–234.

173. Romanov S.A. и др. Rapid, efficient, and non-destructive purification of single-walled carbon nanotube films from metallic impurities by Joule heating // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. T. 168. C. 193–200.

174. Anisimov A.S. и др. Mechanistic investigations of single-walled carbon nanotube synthesis by ferrocene vapor decomposition in carbon monoxide // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2010. T. 48, № 2. C. 380–388.

175. Tian Y. и др. Controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes in an aerosol reactor // Journal of Physical Chemistry C. 2011. Т. 115, № 15. С. 7309–7318.

176. Khabushev E.M. и др. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. Т. 161. С. 712–717.

177. Hata K. и др. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes // Science (1979). 2004. Т. 306, № 5700. С. 1362–1364.

178. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2013. Т. 58. С. 2–39.

179. Yasuda S. и др. Existence and Kinetics of Graphitic Carbonaceous Impurities in Carbon Nanotube Forests to Assess the Absolute Purity 2009. 2009.

180. MacDonald M., Stöver H., Kane D. Editorial // Int J Prison Health. 2006. Т. 2, № 2. С. 69–70.

181. Postma H.W. и др. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 2000. Т. 62, № 16. С. R10653–R10656.

182. Hecht D., Hu L., Grüner G. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks // Appl Phys Lett. 2006. Т. 89, № 13. С. 1–4.

183. Zhang Q. и др. Recent Developments in Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films Fabricated by Dry Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition // Top Curr Chem. Springer International Publishing, 2017. Т. 375, № 6. С. 1–30.

184. Khabushev E.M. и др. Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films // Journal of Physical Chemistry Letters. 2019. С. 6962–6966.

185. Kim K.K. и др. Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl3 doping. // J Am Chem Soc. 2008. Т. 130, № 38. С. 12757–12761.

186. Satco D. и др. Intersubband plasmon excitations in doped carbon nanotubes. 2019. Т. 99. С. 75403.

187. Satco D. и др. Intersubband Plasmon Observation in Electrochemically Gated Carbon Nanotube Films // ACS Appl Electron Mater. 2020. Т. 2, № 1. С. 195–203.

188. Nasibulin A.G. и др. Carbon nanotubes and onions from carbon monoxide using Ni(acac) 2 and Cu(acac)2 as catalyst precursors // Carbon N Y. 2003. Т. 41, № 14. С. 2711–2724.

189. Yang X. и др. Open-ended aligned carbon nanotube arrays produced using CO 2-assisted floating-ferrocene chemical vapor deposition // Journal of Physical Chemistry C. 2011. Т. 115, № 29. С. 14093–14097.

190. Tian Y. и др. Growth of single-walled carbon nanotubes with controlled diameters and lengths by an aerosol method // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2011. Т. 49, № 14. С. 4636–4643.

191. Anoshkin I. V. и др. Hybrid carbon source for single-walled carbon nanotube synthesis by aerosol CVD method // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2014. Т. 78. С. 130–136.

192. Kim S. и др. Oxygen plasma effects on the electrical conductance of single-walled carbon nanotube bundles // J Phys D Appl Phys. 2010. Т. 43, № 30.

193. Znidarsic A. и др. Spatially resolved transport properties of pristine and doped single-walled carbon nanotube networks // Journal of Physical Chemistry C. 2013. Т. 117, № 25. С. 13324–13330.

194. B. M.T. Massalski T.B.-Binary alloy phase diagrams. V2.

195. Vallée R. и др. Size and segregation effects on the phase diagrams of nanoparticles of binary systems // Nanotechnology. 2001. Т. 12, № 1. С. 68–74.

196. Krasnikov D. V. и др. Investigation of Fe-Co catalyst active component during multi-walled carbon nanotube synthesis by means of synchrotron radiation X-ray diffraction // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2013. Т. 77, № 2. С. 155–158.

197. Hofmann S. и др. In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation // Nano Lett. 2007. Т. 7, № 3. С. 602–608.

198. Schneider A., Inden G. Carbon diffusion in cementite (Fe3C) and Hägg carbide (Fe5C2) // CALPHAD. 2007. Т. 31, № 1. С. 141–147.

199. Wirth C.T. и др. The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth // Chemistry of Materials. 2012. Т. 24, № 24. С. 4633–4640.

200. Kuznetsov V.L. и др. In situ and ex situ time resolved study of multi-component Fe-Co oxide catalyst activation during MWNT synthesis // Phys Status Solidi B Basic Res. 2012. Т. 249, № 12. С. 2390–2394.

201. Ojeda M. и др. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis // J Catal. Elsevier Inc., 2010. Т. 272, № 2. С. 287–297.

202. Melander M., Latsa V., Laasonen K. CO dissociation on iron nanoparticles: Size and geometry effects // Journal of Chemical Physics. 2013. Т. 139, № 16.

203. CHASE, Ed. M.W.Jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph. Am. Chem. Soc. Am. Inst. Phys., 1998. Т. 9.

204. Hata K. и др. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes // Science (1979). 2004. Т. 306, № 5700. С. 1362–1364.

205. Nasibulin A.G. и др. An essential role of CO2 and H2O during single-walled CNT synthesis from carbon monoxide // Chem Phys Lett. 2006. Т. 417, № 1–3. С. 179–184.

206. Iakovlev V.Y. и др. Improvement of optoelectronic properties of single-walled carbon nanotube films by laser treatment // Diam Relat Mater. Elsevier, 2018. Т. 88, № June. С. 144–150.

207. Masuda M. The general theory of stoichiometric number by Juro Horiuti—Application to the analysis of the stoichiometries of chemical oscillation systems // J Mol Catal A Chem. 2003. Т. 199, № 1–2. С. 175–184.

208. Murzin Dmitry., Salmi Tapio. Catalytic kinetics : chemistry and engineering. Elsevier, 2016. 740 c.

209. Novikov I. V. и др. Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2021. Т. 420, № P1. С. 129869.

210. Khabushev E.M. и др. Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films // Journal of Physical Chemistry Letters. 2019. С. 6962–6966.

211. Khabushev E.M. и др. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. Т. 161. С. 712–717.

212. Khabushev E.M. и др. Activation of catalyst particles for single-walled carbon nanotube synthesis // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2021. Т. 413.

213. Kataura A' H. и др. Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes // Synthetic Metals. 1999. Т. 103. 2555–2558 с.

214. Romanov S.A. и др. Highly efficient thermophones based on freestanding single-walled carbon nanotube films // Nanoscale Horiz. Royal Society of Chemistry, 2019. Т. 4, № 5. С. 1158–1163.

215. Kaskela A. и др. Aerosol-synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique // Nano Lett. 2010. Т. 10, № 11. С. 4349–4355.

216. Melander M., Latsa V., Laasonen K. CO dissociation on iron nanoparticles: Size and geometry effects // Journal of Chemical Physics. 2013. Т. 139, № 16.

217. Kopylova D.S. и др. Electrochemical enhancement of optoelectronic performance of transparent and conducting single-walled carbon nanotube films // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. Т. 167. С. 244–248.

218. Goldt A.E. и др. Highly efficient bilateral doping of single-walled carbon nanotubes // J Mater Chem C Mater. Royal Society of Chemistry, 2021. Т. 9, № 13. С. 4514–4521.

219. Tsapenko A.P. и др. Highly conductive and transparent films of HAuCl4-doped single-walled carbon nanotubes for flexible applications // Carbon N Y. 2018. Т. 130. С. 448–457.

220. Khabushev E.M. и др. Joint effect of ethylene and toluene on carbon nanotube growth // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2022. Т. 189. С. 474–483.

221. Kaskela A. и др. Highly individual SWCNTs for high performance thin film electronics // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2016. Т. 103. С. 228–234.

222. Anoshkin I. V. и др. Hybrid carbon source for single-walled carbon nanotube synthesis by aerosol CVD method // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2014. Т. 78. С. 130–136.

223. Nasibulin A.G. и др. Multifunctional free-standing single-walled carbon nanotube films // ACS Nano. 2011. Т. 5, № 4. С. 3214–3221.

224. Mustonen K. и др. Gas phase synthesis of non-bundled, small diameter single-walled carbon nanotubes with near-armchair chiralities // Appl Phys Lett. American Institute of Physics Inc., 2015. Т. 107, № 1.

225. Laiho P. и др. Dry and Direct Deposition of Aerosol-Synthesized Single-Walled Carbon Nanotubes by Thermophoresis // ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society, 2017. Т. 9, № 24. С. 20738–20747.

226. Hinds W.C.. Aerosol Technology : Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. Wiley, 2012. 506 с.

227. Hecht D., Hu L., Grüner G. Conductivity scaling with bundle length and diameter in single walled carbon nanotube networks // Appl Phys Lett. 2006. Т. 89, № 13. С. 1–4.

228. Chen G. и др. The relationship between the growth rate and the lifetime in carbon nanotube synthesis // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 7, № 19. С. 8873–8878.

229. Seung Min Kim и др. Evolution in catalyst morphology leads to carbon nanotube growth termination // Journal of Physical Chemistry Letters. 2010. Т. 1, № 6. С. 918–922.

230. Cho W., Schulz M., Shanov V. Growth termination mechanism of vertically aligned centimeter long carbon nanotube arrays // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2014. T. 69. C. 609–620.

231. Zhu L., Hess D.W., Wong C.P. Monitoring carbon nanotube growth by formation of nanotube stacks and investigation of the diffusion-controlled kinetics // Journal of Physical Chemistry B. 2006. T. 110, № 11. C. 5445–5449.

232. Xiang R. и др. Growth deceleration of vertically aligned carbon nanotube arrays: Catalyst deactivation or feedstock diffusion controlled? // Journal of Physical Chemistry C. 2008. T. 112, № 13. C. 4892–4896.

233. Futaba D.N. и др. Kinetics of water-assisted single-walled carbon nanotube synthesis revealed by a time-evolution analysis // Phys Rev Lett. 2005. T. 95, № 5. C. 1–4.

234. Yamada T. и др. Revealing the secret of water-assisted carbon nanotube synthesis by microscopic observation of the interaction of water on the catalysts // Nano Lett. 2008. T. 8, № 12. C. 4288–4292.

235. Patole S.P. и др. Optimization of water assisted chemical vapor deposition parameters for super growth of carbon nanotubes // Carbon N Y. 2008. T. 46, № 14. C. 1987–1993.

236. Picher M. и др. Self-deactivation of single-walled carbon nanotube growth studied by in situ Raman measurements // Nano Lett. 2009. T. 9, № 2. C. 542–547.

237. Zhang L. и др. Growth Termination and Multiple Nucleation of Single-Wall Carbon Nanotubes Evidenced by in Situ Transmission Electron Microscopy // ACS Nano. 2017. T. 11, № 5. C. 4483–4493.

238. Tian Y. и др. Tailoring the diameter of single-walled carbon nanotubes for optical applications // Nano Res. 2011. T. 4, № 8. C. 807–815.

239. Li H.B. и др. Single-walled carbon nanotube growth from chiral carbon nanorings: Prediction of chirality and diameter influence on growth rates // J Am Chem Soc. 2012. T. 134, № 38. C. 15887–15896.

240. Puretzky A.A. и др. In situ measurements and modeling of carbon nanotube array growth kinetics during chemical vapor deposition // Appl Phys A Mater Sci Process. 2005. Т. 81, № 2. С. 223–240.

241. Bedewy M., Meshot E.R., Hart A.J. Diameter-dependent kinetics of activation and deactivation in carbon nanotube population growth // Carbon N Y. 2012. Т. 50, № 14. С. 5106–5116.

242. Ma H., Pan L., Nakayama Y. Modelling the growth of carbon nanotubes produced by chemical vapor deposition // Carbon N Y. 2011. Т. 49, № 3. С. 854–861.

243. Wijngaarden R.J. (Ruud J.), Kronberg A., Westerterp K.R. Industrial catalysis : optimizing catalysts and processes. Wiley-VCH, 1998. 268 с.

244. Krasnikov D. V. и др. Investigation of Fe-Co catalyst active component during multi-walled carbon nanotube synthesis by means of synchrotron radiation X-ray diffraction // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2013. Т. 77, № 2. С. 155–158.

245. Hofmann S. и др. In situ observations of catalyst dynamics during surface-bound carbon nanotube nucleation // Nano Lett. 2007. Т. 7, № 3. С. 602–608.

246. Hofmann S. и др. Low-temperature growth of carbon nanotubes by plasma-enhanced chemical vapor deposition // Appl Phys Lett. 2003. Т. 83, № 1. С. 135–137.

247. Tian Y. и др. Growth of single-walled carbon nanotubes with controlled diameters and lengths by an aerosol method // Carbon N Y. 2011. Т. 49, № 14. С. 4636–4643.

248. Ding E.X. и др. Highly conductive and transparent single-walled carbon nanotube thin films from ethanol by floating catalyst chemical vapor deposition // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2017. Т. 9, № 44. С. 17601–17609.

249. Ding E.X. и др. High-performance transparent conducting films of long single-walled carbon nanotubes synthesized from toluene alone // Nano Res. 2020. Т. 13, № 1. С. 112–120.

250. Jiang S. и др. Ultrahigh-performance transparent conductive films of carbon-welded isolated single-wall carbon nanotubes // Sci Adv. 2018. Т. 4, № 5.

251. Kalescky R., Kraka E., Cremer D. Identification of the strongest bonds in chemistry // Journal of Physical Chemistry A. 2013. Т. 117, № 36. С. 8981–8995.

252. Novikov I. V. и др. Boosting CO-based synthesis of single-walled carbon nanotubes with hydrogen // Chemical Engineering Journal. 2023. Т. 476. С. 146527.

253. Krasnikov D. v. и др. Side reaction in catalytic CVD growth of carbon nanotubes: Surface pyrolysis of a hydrocarbon precursor with the formation of lateral carbon deposits // Carbon N Y. Pergamon, 2018. Т. 139. С. 105–117.

254. Halstead M.P., Quinn C.P. Pyrolysis of ethylene // Transactions of the Faraday Society. The Royal Society of Chemistry, 1968. Т. 64, № 0. С. 103.

255. Khabushev E.M. и др. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon N Y. Pergamon, 2020. Т. 161. С. 712–717.

256. Topinka M.A. и др. Charge Transport in Interpenetrating Networks of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes // Nano Lett. American Chemical Society, 2009. Т. 9, № 5. С. 1866–1871.

257. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Т. 5, № 23. С. 1801209.

258. Kataura H. и др. Optical properties of single-wall carbon nanotubes // Synth Met. Elsevier, 1999. Т. 103, № 1–3. С. 2555–2558.

259. Saito T. и др. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis // J Nanosci Nanotechnol. 2008. Т. 8, № 11. С. 6153–6157.

260. Khabushev E.M. и др. Joint effect of ethylene and toluene on carbon nanotube growth // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2022. Т. 189. С. 474–483.

261. Ma Y. и др. Control of product nature and morphology by adjusting the hydrogen content in a continuous chemical vapor deposition process for carbon nanotube synthesis // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2016. Т. 107. С. 171–179.

262. Zhang H. и др. Influence of ethylene and hydrogen flow rates on the wall number, crystallinity, and length of millimeter-long carbon nanotube array // Journal of Physical Chemistry C. American Chemical Society, 2008. Т. 112, № 33. С. 12706–12709.

263. Guellati O. и др. Influence of ethanol in the presence of H 2 on the catalytic growth of vertically aligned carbon nanotubes // Appl Catal A Gen. 2012. Т. 423–424. С. 7–14.

264. Kaskela A. и др. Aerosol-Synthesized SWCNT Networks with Tunable Conductivity and Transparency by a Dry Transfer Technique // Nano Lett. American Chemical Society, 2010. Т. 10, № 11. С. 4349–4355.

265. Bokros J.C., Thrower P.A. Chemistry and physics of carbon. 5-е изд. 1969.

266. Tesner P.A., Shurupov S. V. Some Physico-Chemieal Parameters of Soot Formation During Pyrolysis of Hydrocarbons // Combustion Science and Technology. Taylor & Francis Group , 1995. Т. 105, № 1–3. С. 147–161.

267. Krasnikov D. V. и др. Influence of the Growth Temperature on the Defective Structure of the Multi-Walled Carbon Nanotubes // Physica Status Solidi (B). 2017. Т. 1700255. С. 1700255.

268. Nasibulin A.G. и др. Studies on Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotube Formation // J Nanosci Nanotechnol. 2006. Т. 6, № 5. С. 1233–1246.

269. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2013. Т. 58. С. 2–39.

270. Khabushev E.M. и др. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2020. Т. 161. С. 712–717.

271. Reynaud O. и др. Aerosol feeding of catalyst precursor for CNT synthesis and highly conductive and transparent film fabrication // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2014. Т. 255. С. 134–140.

272. Iakovlev V.Ya. и др. Fine-tuning of spark-discharge aerosol CVD reactor for single-walled carbon nanotube growth: The role of ex situ nucleation // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2019. С. 123073.

273. Iakovlev V.Y. и др. Fine-tuning of spark-discharge aerosol CVD reactor for single-walled carbon nanotube growth: The role of ex situ nucleation // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 383.

274. Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2013. Т. 58. С. 2–39.

275. McLean B., Kauppinen E.I., Page A.J. Initial competing chemical pathways during floating catalyst chemical vapor deposition carbon nanotube growth // J Appl Phys. AIP Publishing LLC, 2021. Т. 044302, № 129.

276. Saito T. и др. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis. 2008. Т. 8, № 11. С. 6153–6157.

277. Khabushev E.M. и др. Structure-dependent performance of single-walled carbon nanotube films in transparent and conductive applications // Carbon N Y. 2020. Т. 161.

278. Mustonen K. и др. Uncovering the ultimate performance of single-walled carbon nanotube films as transparent conductors // Appl Phys Lett. 2015. Т. 107, № 14. С. 1–6.

279. Kaskela A. и др. Aerosol-synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique // Nano Lett. 2010. Т. 10, № 11. С. 4349–4355.

280. Ohta Y. и др. Rapid growth of a single-walled carbon nanotube on an iron cluster: Density-functional tight-binding molecular dynamics simulations // ACS Nano. 2008. Т. 2, № 7. С. 1437–1444.

281. Ago H. и др. Gas-phase synthesis of single-wall carbon nanotubes from colloidal solution of metal nanoparticles // Journal of Physical Chemistry B. 2001. Т. 105, № 43. С. 10453–10456.

282. Ma Y. и др. Control of product nature and morphology by adjusting the hydrogen content in a continuous chemical vapor deposition process for carbon nanotube synthesis // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2016. Т. 107. С. 171–179.

283. Goldt A.E. и др. Highly efficient bilateral doping of single-walled carbon nanotubes // J Mater Chem C Mater. 2021. Т. 9, № 13. С. 4514–4521.

284. Ding E. и др. High-performance single-walled carbon nanotube transparent conducting film fabricated by using low feeding rate of ethanol solution // R Soc Open Sci. 2018. Т. 5, № 6. С. 180392.

285. Jiang S. и др. Ultrahigh-performance transparent conductive films of carbon-welded isolated single-wall carbon nanotubes // Sci Adv. 2018. Т. 4, № 5.

286. Hussain A. и др. Floating catalyst CVD synthesis of single walled carbon nanotubes from ethylene for high performance transparent electrodes // Nanoscale. Royal Society of Chemistry, 2018. Т. 10, № 20. С. 9752–9759.

287. Ding E.-X. и др. High-performance transparent conducting films of long single-walled carbon nanotubes synthesized from toluene alone // Nano Res. 2020. Т. 13, № 1. С. 112–120.

288. Novikov I. V. и др. Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2021. Т. 420. С. 129869.

289. Zhang Z. и др. Accelerated discoveries of mechanical properties of graphene using machine learning and high-throughput computation // Carbon N Y. Pergamon, 2019. Т. 148. С. 115–123.

290. Yang Z., Qiao W.-M., Liang X.-Y. Modelling and optimization of the pore structure of carbon aerogels using an artificial neural network // NEW CARBON MATERIALS. 2017. Т. 32, № 1.

291. Taylor L., Nitschke G. Improving Deep Learning using Generic Data Augmentation. 2017.

292. Hawkins D.M. The Problem of Overfitting // J Chem Inf Comput Sci. 2004. Т. 44, № 1. С. 1–12.

293. Li Z., Wang S., Xin H. Toward artificial intelligence in catalysis // Nat Catal. Springer US, 2018. T. 1, № 9. C. 641–642.

294. Pedregosa F. и др. Scikit-learn: Machine Learning in Python // Journal of Machine Learning Research. 2012. T. 12. C. 2825–2830.

295. Were K. и др. A comparative assessment of support vector regression , artificial neural networks , and random forests for predicting and mapping soil organic carbon stocks across an Afromontane landscape // Ecol Indic. Elsevier Ltd, 2015. T. 52. C. 394–403.

296. F. A., Elsir S., Faris H. A Comparison between Regression, Artificial Neural Networks and Support Vector Machines for Predicting Stock Market Index // International Journal of Advanced Research in Artificial Intelligence. 2015. T. 4, № 7.

297. Ring M., Eskofier B.M. An approximation of the Gaussian RBF kernel for efficient classification with SVMs R // Pattern Recognit Lett. Elsevier B.V., 2016. T. 84. C. 107–113.

298. Mirri F. и др. High-performance carbon nanotube transparent conductive films by scalable dip coating // ACS Nano. 2012. T. 6, № 11. C. 9737–9744.

299. Tsapenko A.P. и др. Aerosol-Assisted Fine-Tuning of Optoelectrical Properties of SWCNT Films // J Phys Chem Lett. 2019. T. 10, № 14. C. 3961–3965.

300. Satco D. и др. Intersubband plasmon excitations in doped carbon nanotubes // Phys Rev B. 2019. T. 99. C. 75403.

301. Kim S.M. и др. Role of anions in the AuCl3-doping of carbon nanotubes // ACS Nano. 2011. T. 5, № 2. C. 1236–1242.

302. Novikov I. V. и др. Residence time effect on single-walled carbon nanotube synthesis in an aerosol CVD reactor // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2021. T. 420. C. 129869.

303. Weller L. и др. Mapping the parameter space for direct-spun carbon nanotube aerogels // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2019. T. 146. C. 789–812.

304. Zhang Z. и др. Controlled synthesis of single-walled carbon nanotubes by floating catalyst CVD for transparent conducting films: A critical role of loops // Diam Relat Mater. Elsevier, 2022. Т. 124. С. 108942.

305. Khabushev E.M. и др. Machine Learning for Tailoring Optoelectronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Films // Journal of Physical Chemistry Letters. 2019. С. 6962–6966.

306. Ji Z.H. и др. High-throughput screening and machine learning for the efficient growth of high-quality single-wall carbon nanotubes // Nano Res. 2021. Т. 14, № 12. С. 4610–4615.

307. Chen T., Guestrin C. XGBoost // Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. New York, NY, USA: ACM, 2016. С. 785–794.

308. Iakovlev V.Y. и др. Artificial neural network for predictive synthesis of single-walled carbon nanotubes by aerosol CVD method // Carbon N Y. 2019. Т. 153.

309. Gulli A., Pal S. Deep Learning with Keras. PackT Publishing, 2017.

310. Shandakov S.D., Lomakin M. V., Nasibulin A.G. The effect of the environment on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes // Technical Physics Letters 2016 42:11. Springer, 2016. Т. 42, № 11. С. 1071–1075.

311. Bak Y.C. Reaction of NO and N2O gases with graphite in TGA // Korean Journal of Chemical Engineering. Korean Institute of Chemical Engineers, 1998. Т. 15, № 3.

312. Stanmore B.R., Tschamber V., Brilhac J.F. Oxidation of carbon by NOx, with particular reference to NO2 and N2O // Fuel. 2008. Т. 87, № 2. С. 131–146.

313. Namuangruk S. и др. Decomposition of nitrous oxide on carbon nanotubes // J Mol Graph Model. 2007. Т. 26, № 1. С. 179–186.

314. Jorio A., Saito R. Raman spectroscopy for carbon nanotube applications // J Appl Phys. AIP Publishing LLC, 2021. Т. 129, № 2. С. 021102.

315. Dehghani S., Moravvej-Farshi M.K., Sheikhi M.H. Compact Formulas for the Electrical Resistance of Semiconducting and Metallic Single Wall Carbon Nanotubes // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2015. Т. 23, № 10. С. 899–905.

316. Kurtukova T.N. и др. Plasma-treated carbon nanotubes for fast infrared bolometers // Appl Phys Lett. American Institute of Physics Inc., 2023. Т. 122, № 9.

317. Liao Y. и др. Tuning Geometry of SWCNTs by CO2 in Floating Catalyst CVD for High-Performance Transparent Conductive Films // Adv Mater Interfaces. 2018. Т. 5, № 23. С. 1–10.

318. Tsapenko A.P. и др. Aerosol-Assisted Fine-Tuning of Optoelectrical Properties of SWCNT Films // Journal of Physical Chemistry Letters. American Chemical Society, 2019. Т. 10, № 14. С. 3961–3965.

319. Yang C.M. и др. Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids // Journal of Physical Chemistry B. 2005. Т. 109, № 41. С. 19242–19248.

320. Yang C.M. и др. Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 2006. Т. 73, № 7.

321. Levshov D.I. и др. Accurate determination of the chiral indices of individual carbon nanotubes by combining electron diffraction and Resonant Raman spectroscopy // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2017. Т. 114. С. 141–159.

322. Wei N. и др. Fast and Ultraclean Approach for Measuring the Transport Properties of Carbon Nanotubes // Adv Funct Mater. 2020. Т. 30, № 5. С. 1907150.

323. Zaremba O.T. и др. Highly efficient doping of carbon nanotube films with chloroauric acid by dip-coating // Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol. 2022. Т. 278.

324. Gorshunov B.P. и др. Terahertz spectroscopy of charge transport in films of pristine and doped single-wall carbon nanotubes // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2018. Т. 126. С. 544–551.

325. Aarna I., Suuberg E.M. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction // Fuel. Elsevier, 1997. Т. 76, № 6. С. 475–491.

326. Stanmore B.R., Tschamber V., Brilhac J.F. Oxidation of carbon by NOx, with particular reference to NO2 and N2O // Fuel. 2008. Т. 87, № 2. С. 131–146.

327. Wongwiriyapan W. и др. Adsorption Kinetics of NO 2 on Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor // Jpn J Appl Phys. 2008. Т. 47, № 10. С. 8145–8147.

328. Ellison M.D. и др. Adsorption of NH 3 and NO 2 on single-walled carbon nanotubes // Journal of Physical Chemistry B. American Chemical Society , 2004. Т. 108, № 23. С. 7938–7943.

329. Wehling T.O. и др. Molecular doping of graphene // Nano Lett. American Chemical Society , 2008. Т. 8, № 1. С. 173–177.

330. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Adsorption of H 2 O, NH 3 , CO, NO 2 , and NO on graphene: A first-principles study. 2008.

331. Lee S.W. и др. Recent advances in carbon material-based NO2 gas sensors // Sens Actuators B Chem. Elsevier, 2018. Т. 255. С. 1788–1804.

332. Rao A.M. и др. Raman spectroscopy of pristine and doped single wall carbon nanotubes // Thin Solid Films. Elsevier, 1998. Т. 331, № 1–2. С. 141–147.

333. Goldoni A. и др. Spectroscopic characterization of contaminants and interaction with gases in single-walled carbon nanotubes // Carbon N Y. Pergamon, 2004. Т. 42, № 10. С. 2099–2112.

334. Goldoni A. и др. Single-wall carbon nanotube interaction with gases: Sample contaminants and environmental monitoring // J Am Chem Soc. American Chemical Society , 2003. Т. 125, № 37. С. 11329–11333.

335. Ruiz-Soria G. и др. Revealing the adsorption mechanisms of nitroxides on ultrapure, metallicity-sorted carbon nanotubes // ACS Nano. 2014. Т. 8, № 2. С. 1375–1383.

336. Baltrusaitis J., Jayaweera Ac P.M., Grassian V.H. XPS study of nitrogen dioxide adsorption on metal oxide particle surfaces under different environmental conditionsw. 2009.

337. Lazar P., Mach R., Otyepka M. Spectroscopic Fingerprints of Graphitic, Pyrrolic, Pyridinic, and Chemisorbed Nitrogen in N-Doped Graphene // Journal of Physical Chemistry C. 2019. Т. 123, № 16. С. 10695–10702.

338. Peng S. и др. Ab initio study of CNT NO2 gas sensor // Chem Phys Lett. North-Holland, 2004. Т. 387, № 4–6. С. 271–276.

339. Kroes J.M.H. и др. The response of single-walled carbon nanotubes to NO_2 and the search for a long-living adsorbed species // Appl Phys Lett. 2016. Т. 108, № 3. С. 033111.

340. Dai J., Giannozzi P., Yuan J. Adsorption of pairs of NOx molecules on single-walled carbon nanotubes and formation of NO + NO3 from NO2 // Surf Sci. 2009. Т. 603, № 21. С. 3234–3238.

341. Agranovski I. Aerosols - Science and Technology // Aerosols - Science and Technology. 2010.

342. Hinds W.C. Aerosol Technology: Properties // Behavior, and Measurement of airborne Particles (2nd. 1999. С. 504.

343. The mechanics of aerosols. By N. A. Fuchs. Translated by R. E. Daisley and Marina Fuchs; Edited by C. N. Davies. London (Pergamon Press), 1964. Pp. xiv, 408; 82 Figures; 40 Tables. £6 // Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. 1965. Т. 91, № 388. С. 249–249.

344. Keh H.J., Tu H.J. Thermophoresis and photophoresis of cylindrical particles // Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2001. Т. 176, № 2–3. С. 213–223.

345. Leong K.H. Thermophoresis and diffusiophoresis of large aerosol particles of different shapes // J Aerosol Sci. 1984. Т. 15, № 4. С. 511–517.

346. Tsai C.J. и др. Thermophoretic Deposition of Particles in Laminar and Turbulent Tube Flows // Aerosol Science and Technology. 2004. Т. 38, № 2. С. 131–139.

347. Zheng F. Thermophoresis of spherical and non-spherical particles: A review of theories and experiments // Adv Colloid Interface Sci. 2002. Т. 97, № 1–3. С. 255–278.

348. Patrik L. Thermophoretic and diffusive gas-phase transport of single-walled carbon nanotubes and their applications in thin film electronics. Aalto University, 2018. 107 c.

349. Bernstein O., Shapiro M. Direct determination of the orientation distribution function of cylindrical particles immersed in laminar and turbulent shear flows // J Aerosol Sci. 1994. T. 25, № 1. C. 113–136.

350. Jianzhong L., Weifeng Z., Zhaosheng Y. Numerical research on the orientation distribution of fibers immersed in laminar and turbulent pipe flows // J Aerosol Sci. 2004. T. 35, № 1. C. 63–82.

351. Gong S., Zhu Z.H., Meguid S.A. Anisotropic electrical conductivity of polymer composites with aligned carbon nanotubes // Polymer (Guildf). 2015. T. 56.

352. Li Y.L., Kinloch I.A., Windle A.H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis // Science (1979). 2004. T. 304, № 5668.

353. Khabushev E.M. и др. High-temperature adsorption of nitrogen dioxide for stable, efficient, and scalable doping of carbon nanotubes // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2024. T. 224. C. 119082.

354. Zou J., Zhang Q. Advances and Frontiers in Single-Walled Carbon Nanotube Electronics // Advanced Science. 2021. T. 8, № 23.

355. Nandi S., Misra A. Carbon Nanotube-Based Uncooled Bolometers: Advances and Progress // ACS Materials Letters. 2023. T. 5, № 1.

356. Novikov I. V. и др. Fast liquid-free patterning of SWCNT films for electronic and optical applications // Chemical Engineering Journal. 2024. C. 149733.

357. He X., Htoon H., Doorn S.K. Tunable roomerature single-photon emission at telecom wavelengths from sp3 defects in carbon nanotubes // International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics. 2017.

358. Serebrennikova S.I. и др. Photogating interfacial effects in carbon nanotube-based transistors on Si/SiO 2 substrate toward highly sensitive photodetection // Nanoscale. Royal Society of Chemistry (RSC), 2023.

359. Franklin A.D., Hersam M.C., Wong H.S.P. Carbon nanotube transistors: Making electronics from molecules // Science. 2022. T. 378, № 6621.

360. Pereira D.J.S., Panão M.R.O. Photophoresis of spherical particles in slip-flow regime // Physics of Fluids. AIP Publishing LLC, 2022. T. 34, № 10.

361. Mackowski D.W. Photophoresis of aerosol particles in the free molecular and slip-flow regimes // Int J Heat Mass Transf. 1988. T. 32, № 5. C. 843–854.

362. Talbot, L.Cheng, R. K., Schefer, R. W., & Willis D.R. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer // J Fluid Mech. 1980. T. 101, № 4. C. 737–758.

363. Keh H.J., Tu H.J. Thermophoresis and photophoresis of cylindrical particles // Colloids Surf A Physicochem Eng Asp. 2001. T. 176, № 2–3. C. 213–223.

364. Chang Y.C., Keh H.J. Thermophoresis and photophoresis of an aerosol cylinder with thermal stress slip // American Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. T. 4, № 2. C. 85–103.

365. Ilatovskii D.A. и др. Photophoretic deposition and separation of aerosol-synthesized single-walled carbon nanotubes // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2024. T. 218. C. 118725.

366. Erokhin A. V. и др. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H2 activation // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2014. T. 74, № Cvd. C. 291–301.

367. Tabakman S.M. и др. Optical properties of single-walled carbon nanotubes separated in a density gradient: Length, bundling, and aromatic stacking effects // Journal of Physical Chemistry C. 2010. T. 114, № 46. C. 19569–19575.

368. O'Connell M.J. и др. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes // Science (1979). 2002. T. 297, № 5581. C. 593–596.

369. Appenzeller J. Carbon nanotubes for high-performance electronics - Progress and prospect // Proceedings of the IEEE. 2008. T. 96, № 2. C. 201–211.

370. Gotthardt J.M. и др. Molecular n-Doping of Large- And Small-Diameter Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Tetrakis(tetramethylguanidino)benzene // ACS Appl Electron Mater. 2021. Т. 3, № 2. С. 804–812.

371. Weisman R.B. Fluorimetric characterization of single-walled carbon nanotubes // Anal Bioanal Chem. 2010. Т. 396, № 3. С. 1015–1023.

372. Barone P.W. и др. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes // Nat Mater. 2005. Т. 4, № 1. С. 86–92.

373. Jeantet A. и др. Widely Tunable Single-Photon Source from a Carbon Nanotube in the Purcell Regime // Phys Rev Lett. 2016. Т. 116, № 24. С. 1–5.

374. Zavodchikova M.Y. и др. Carbon nanotube thin film transistors based on aerosol methods // Nanotechnology. 2009. Т. 20, № 8.

375. Fukaya N. и др. One-step sub-10 μm patterning of carbon-nanotube thin films for transparent conductor applications // ACS Nano. 2014. Т. 8, № 4. С. 3285–3293.

376. Park S., Vosguerichian M., Bao Z. A review of fabrication and applications of carbon nanotube film-based flexible electronics // Nanoscale. 2013. Т. 5, № 5. С. 1727–1752.

377. Jiang S. и др. High-performance single-wall carbon nanotube transparent conductive films // J Mater Sci Technol. Elsevier Ltd, 2019. Т. 35, № 11. С. 2447–2462.

378. Ermolaev G.A. и др. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films // Appl Phys Lett. American Institute of Physics Inc., 2020. Т. 116, № 23.

379. Mitin D. и др. Optimization of Optoelectronic Properties of Patterned Single-Walled Carbon Nanotube Films // ACS Appl Mater Interfaces. 2020. Т. 12, № 49. С. 55141–55147.

380. Hartmann R.R., Kono J., Portnoi M.E. Terahertz science and technology of carbon nanomaterials // Nanotechnology. Institute of Physics Publishing, 2014. Т. 25, № 32.

381. Liu L., Das A., Megaridis C.M. Terahertz shielding of carbon nanomaterials and their composites - A review and applications // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2014. Т. 69. С. 1–16.

382. Burdanova M.G. и др. A Review of the Terahertz Conductivity and Photoconductivity of Carbon Nanotubes and Heteronanotubes // Advanced Optical Materials. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 9, № 24.

383. Jin M. и др. Terahertz Detectors Based on Carbon Nanomaterials // Advanced Functional Materials. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 32, № 11.

384. Seo M.A. и др. Terahertz electromagnetic interference shielding using single-walled carbon nanotube flexible films // Appl Phys Lett. 2008. Т. 93, № 23.

385. Polley D., Barman A., Mitra R.K. EMI shielding and conductivity of carbon nanotube-polymer composites at terahertz frequency. 2014. Т. 39, № 6. С. 1541–1544.

386. Novikov I. V. и др. Multifunctional Elastic Nanocomposites with Extremely Low Concentrations of Single-Walled Carbon Nanotubes // ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society, 2022. Т. 14, № 16. С. 18866–18876.

387. Ren L. и др. Broadband terahertz polarizers with ideal performance based on aligned carbon nanotube stacks // Nano Lett. 2012. Т. 12, № 2. С. 787–790.

388. Wood R.W. Anomalous Diffraction Gratings // Physical Review. 1935. Т. 48, № 12. С. 928–936.

389. Sirenko A.A. и др. Terahertz Vortex Beam as a Spectroscopic Probe of Magnetic Excitations // Phys Rev Lett. 2019. Т. 122, № 23. С. 237401.

390. Koenig S. и др. Wireless sub-THz communication system with high data rate // Nat Photonics. 2013. Т. 7, № 12. С. 977–981.

391. Leibov L. и др. Speckle patterns formed by broadband terahertz radiation and their applications for ghost imaging // Sci Rep. 2021. Т. 11, № 1. С. 20071.

392. Corletto A., Shapter J.G. Nanoscale Patterning of Carbon Nanotubes: Techniques, Applications, and Future // Advanced Science. John Wiley and Sons Inc, 2021. Т. 8, № 1.

393. Kim Y., Kuljanishvili I. Recent advances in carbon nanotube patterning technologies for device applications // Frontiers in Carbon. Frontiers Media SA, 2023. Т. 2.

394. Yan Y., Chan-Park M.B., Zhang Q. Advances in carbon-nanotube assembly // Small. 2007. Т. 3, № 1. С. 24–42.

395. Venkataraman A. и др. Carbon Nanotube Assembly and Integration for Applications // Nanoscale Research Letters. Springer New York LLC, 2019. Т. 14, № 1.

396. Iakovlev V.Y. и др. Improvement of optoelectronic properties of single-walled carbon nanotube films by laser treatment // Diam Relat Mater. Elsevier Ltd, 2018. Т. 88. С. 144–150.

397. Behnam A. и др. Nanolithographic patterning of transparent, conductive single-walled carbon nanotube films by inductively coupled plasma reactive ion etching // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. American Vacuum Society, 2007. Т. 25, № 2. С. 348–354.

398. Su Y. и др. Patterning flexible single-walled carbon nanotube thin films by an ozone gas exposure method // Carbon N Y. 2013. Т. 53. С. 4–10.

399. Du F. и др. Laser-induced nanoscale thermocapillary flow for purification of aligned arrays of single-walled carbon nanotubes // ACS Nano. American Chemical Society, 2014. Т. 8, № 12. С. 12641–12649.

400. Ilatovskii D.A. и др. Transparent Conducting Films Based on Carbon Nanotubes: Rational Design toward the Theoretical Limit // Advanced Science. John Wiley and Sons Inc, 2022. Т. 9, № 24.

401. Novikov I. V. и др. Fast liquid-free patterning of SWCNT films for electronic and optical applications // Chemical Engineering Journal. Elsevier BV, 2024. С. 149733.

402. Katyba G.M. и др. Tunable THz flat zone plate based on stretchable single-walled carbon nanotube thin film // Optica. Optica Publishing Group, 2023. Т. 10, № 1. С. 53.

403. Radivon A. V. и др. Expanding THz Vortex Generation Functionality with Advanced Spiral Zone Plates Based on Single-Walled Carbon Nanotube Films // Adv Opt Mater. John Wiley and Sons Inc, 2024. Т. 12, № 17.

404. Shivananju B.N. и др. Carbon nanotube coated fiber Bragg grating for photomechanical optic modulator // Review of Scientific Instruments. 2013. Т. 84, № 9.

405. Zhao Z. и др. Microheater Chips with Carbon Nanotube Resistors // ACS Appl Mater Interfaces. American Chemical Society, 2024. Т. 16, № 19. С. 25080–25089.

406. Liu P. и др. Wafer-Scale Fabrication of Wearable All-Carbon Nanotube Photodetector Arrays // ACS Nano. American Chemical Society, 2024. Т. 18, № 29. С. 18900–18909.

407. Dong H. и др. Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition Patterning Nitrogen-Doped Single-Walled Carbon Nanotubes for Shape Tailorable and Flexible Micro-Supercapacitors // Adv Funct Mater. John Wiley and Sons Inc, 2023. Т. 33, № 29.

408. Krasnikov D. V. и др. Electromagnetic Interaction Between Spherical Aerogels of Multi-Walled Carbon Nanotubes // Phys Status Solidi B Basic Res. Wiley-VCH Verlag, 2018. Т. 255, № 1.

409. Park J.G. и др. Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotube buckypaper composites // Nanotechnology. 2009. Т. 20, № 41.

410. Arun H. Advancements in the use of carbon nanotubes for antenna realization // AEU - International Journal of Electronics and Communications. Elsevier GmbH, 2021. Т. 136.

411. Zhou Z. и др. Theory and modeling of multi-layer carbon nanotube thin film thermoacoustic transducer // Appl Therm Eng. Elsevier Ltd, 2019. Т. 150. С. 143–149.

412. Ananthasubramanian P., Sahay R., Raghavan N. Enhancement of the mechanical properties in ultra-low weight SWCNT sandwiched PDMS composites using a novel stacked architecture // Sci Rep. Nature Research, 2024. Т. 14, № 1.

413. Loh K.J. и др. Multifunctional layer-by-layer carbon nanotube-polyelectrolyte thin films for strain and corrosion sensing // Smart Mater Struct. 2007. Т. 16, № 2. С. 429–438.

414. Yoshida S. и др. Morphology dependence of the thermal transport properties of single-walled carbon nanotube thin films // Nanotechnology. Institute of Physics Publishing, 2017. Т. 28, № 18.

415. Lee D., Cui T. Carbon nanotube thin film pH electrode for potentiometric enzymatic acetylcholine biosensing // Microelectron Eng. 2012. T. 93. C. 39–42.

416. Ni Y.Q. и др. Layer-by-layer assembly of polyelectrolytes-wrapped multi-walled carbon nanotubes on long period fiber grating sensors // Sens Actuators B Chem. Elsevier B.V., 2019. T. 301.

417. Kim Y.A. и др. Thermal stability and structural changes of double-walled carbon nanotubes by heat treatment // Chem Phys Lett. 2004.

418. Andrews R. и др. Purification and structural annealing of multiwalled carbon nanotubes at graphitization temperatures // Carbon N Y. 2001.

419. Kim Y.A. и др. Annealing effect on disordered multi-wall carbon nanotubes // Chem Phys Lett. 2003.

420. Kulkarni P., Baron P.A., Willeke K. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications: Third Edition // Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications: Third Edition. 2011.

421. Moore G.E. Cramming more components onto integrated circuits // Proceedings of the IEEE. 1998. T. 86, № 1. C. 82–85.

422. Wagner C., Harned N. EUV lithography: Lithography gets extreme // Nat Photonics. Nature Publishing Group, 2010. T. 4, № 1. C. 24–26.

423. Fu N. и др. EUV Lithography: State-of-the-Art Review // Journal of Microelectronic Manufacturing. 2019. T. 2, № 2. C. 1–6.

424. Bakshi V. EUV Sources for Lithography / под ред. Bakshi V. SPIE, 2006.

425. van de Kerkhof M.A. и др. Understanding EUV-induced plasma and application to particle contamination control in EUV scanners // Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography XI / под ред. Felix N.M., Lio A. SPIE, 2020. № March. C. 29.

426. Shroff Y.A. и др. High transmission pellicles for extreme ultraviolet lithography reticle protection // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and

Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2010. Т. 28, № 6. С. C6E36-C6E41.

427. Pollentier I. и др. The EUV CNT pellicle: balancing material properties to optimize performance // Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography XI / под ред. Felix N.M., Lio A. SPIE, 2020. С. 47.

428. Klebanoff L.E. и др. Protection of extreme ultraviolet lithography masks. I. Thermophoretic protection factors at low pressure for diffusing nanoscale particles // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2015. Т. 33, № 3. С. 031601.

429. Elg D.T. и др. In situ collector cleaning and extreme ultraviolet reflectivity restoration by hydrogen plasma for extreme ultraviolet sources // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2016. Т. 34, № 2. С. 021305.

430. Böwering N., Meier C. In situ transformation and cleaning of tin-drop contamination on mirrors for extreme ultraviolet light // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2018. Т. 36, № 2. С. 021602.

431. Brouns D. Development and performance of EUV pellicles // Advanced Optical Technologies. 2017. Т. 6, № 3–4. С. 221–227.

432. Kim E. Multi-Stacked Graphene Pellicle for Extreme Ultra Violet Lithography. С. 30.

433. Nasalevich M. и др. Researching new EUV pellicle films for source powers beyond 250 watts // 32nd European Mask and Lithography Conference. 2016. Т. 10032. С. 100320L.

434. Gubarev V.M. и др. Single-walled carbon nanotube membranes for optical applications in the extreme ultraviolet range // Carbon N Y. 2019. Т. 155. С. 734–739.

435. Scholze F. и др. EUV optical characterization of alternative membrane materials for EUV pellicles // Photomask Technology 2017 / под ред. Buck P.D., Gallagher E.E. SPIE, 2017. Т. 10451. С. 182 – 189.

436. Yaws C. The Yaws Handbook of Vapor Pressure // The Yaws Handbook of Vapor Pressure. Elsevier, 2015.

437. Lacaze J., Sertucha J. Effect of Tin on the Phase Transformations of Cast Irons // Journal of Phase Equilibria and Diffusion 2017 38:5. Springer, 2017. Т. 38, № 5. С. 743–749.

438. Oden L.L., Gokcen N.A. Sn-C and Al-Sn-C phase diagrams and thermodynamic properties of C in the alloys: 1550 °C to 2300 °C // Metallurgical Transactions B 1993 24:1. Springer, 1993. Т. 24, № 1. С. 53–58.

439. Chen J. и др. Sn-contained N-rich carbon nanowires for high-capacity and long-life lithium storage // Electrochim Acta. Pergamon, 2014. Т. 127. С. 390–396.

440. Sun L. и др. High performance binder-free Sn coated carbon nanotube array anode // Carbon N Y. Pergamon, 2015. Т. 82, № С. С. 282–287.

441. Chambers D.K. и др. The effect of helium plasma etching on polymer-based optoelectronic devices // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2009. Т. 517, № 19. С. 5743–5746.

442. Ishii M. и др. Investigation of hydrogen plasma etched si surfaces // Jpn J Appl Phys. 1992. Т. 31, № 12 S. С. 4422–4427.

443. Peña O. и др. Hydrogen plasma etching of silicon dioxide in a hollow cathode system // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2010. Т. 518, № 12. С. 3156–3159.

444. Znidarsic A. и др. Spatially Resolved Transport Properties of Pristine and Doped Single-Walled Carbon Nanotube Networks // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Т. 117, № 25. С. 13324–13330.

445. Mustonen K. и др. Reinforcing randomly oriented transparent freestanding single-walled carbon nanotube films // Carbon. 2013. Т. 62.

446. Ahmad S. и др. Hybrid Low-Dimensional Carbon Allotropes Formed in Gas Phase // Adv Funct Mater. Wiley-VCH Verlag, 2020. Т. 30, № 45.

447. Zhang S. и др. Carbon nanotube/carbon composite fiber with improved strength and electrical conductivity via interface engineering // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2019. Т. 144. С. 628–638.

448. Jiang S. и др. Ultrahigh-performance transparent conductive films of carbon-welded isolated single-wall carbon nanotubes // Sci Adv. 2018. Т. 4, № 5.

449. Ch Postma H.W. и др. Electrical transport through carbon nanotube junctions created by mechanical manipulation. 2000. Т. 62.

450. Krasnikov D.V. и др. Side reaction in catalytic CVD growth of carbon nanotubes: Surface pyrolysis of a hydrocarbon precursor with the formation of lateral carbon deposits // Carbon N Y. 2018. Т. 139.

451. Nasibulin A.G. и др. Multifunctional free-standing single-walled carbon nanotube films // ACS Nano. 2011. Т. 5, № 4. С. 3214–3221.

452. Upama S. и др. Joule Heating in Controlled Atmospheres to Process Nanocarbon/Transition Metal Oxide Composites and Electrodes // ACS Appl Nano Mater. 2024.

453. Li L., Cai Z. Flame-retardant performance of transparent and tensile-strength-enhanced epoxy resins // Polymers (Basel). 2020. Т. 12, № 2.

454. Novikov I. V. и др. Multifunctional Elastic Nanocomposites with Extremely Low Concentrations of Single-Walled Carbon Nanotubes // ACS Appl Mater Interfaces. 2022. Т. 14, № 16. С. 18866–18876.

455. Agag T., Koga T., Takeichi T. Studies on thermal and mechanical properties of polyimide-clay nanocomposites // Polymer (Guildf). 2001. Т. 42, № 8.

456. Flinn B.D. и др. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering // J Eur Ceram Soc. 2000. Т. 20, № 14–15.

457. Cao S., Wang J., Wang H. Effect of heat treatment on the microstructure and tensile strength of KD-II SiC fibers // Materials Science and Engineering: A. 2016. Т. 673.

458. Cheng Z. и др. Preparation of the boron nitride fibers by chemical reaction // Advanced Materials Research. 2009. Т. 66.

459. Athanasiou C.E., Bellouard Y. A monolithic micro-tensile tester for investigating silicon dioxide polymorph micromechanics, fabricated and operated using a femtosecond laser // Micromachines (Basel). 2015. Т. 6, № 9.

460. Chen X.H. и др. Tensile properties of a nanocrystalline 316L austenitic stainless steel // Scr Mater. 2005. Т. 52, № 10.

461. Qiu C. и др. A comprehensive study on microstructure and tensile behaviour of a selectively laser melted stainless steel // Sci Rep. 2018. Т. 8, № 1.

462. Michel R. и др. Study of the tensile behaviour of tungsten wires from ambient temperature to 320 °C in relation to their microstructure // Int J Refract Metals Hard Mater. 2020. Т. 92.

463. Sinha S., Ghosh A., Gurao N.P. Effect of initial orientation on the tensile properties of commercially pure titanium // Philosophical Magazine. 2016. Т. 96, № 15.

464. Chen Q. и др. Extremely strong and tough polythiophene composite for flexible electronics // Chemical Engineering Journal. 2019. Т. 368.

465. Huang L. и др. High tensile-strength and ductile titanium matrix composites strengthened by TiB nanowires // Scr Mater. 2017. Т. 141.

466. Alves M. и др. Ultra-strong and stiff randomly-oriented discontinuous composites: Closing the gap to quasi-isotropic continuous-fibre laminates // Compos Part A Appl Sci Manuf. 2020. Т. 132.

467. Fibre–polymer composites for aerospace structures and engines // Introduction to Aerospace Materials. 2012.

468. Park O.K. и др. High-modulus and strength carbon nanotube fibers using molecular cross-linking // Carbon N Y. 2017. Т. 118.

469. Liu Y.N. и др. A modified spray-winding approach to enhance the tensile performance of array-based carbon nanotube composite films // Carbon N Y. 2013. Т. 65.

470. Wang M.S., Golberg D., Bando Y. Tensile tests on individual single-walled carbon nanotubes: Linking nanotube strength with its defects // Advanced Materials. 2010. Т. 22, № 36.

471. Yu M.F. и др. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // Science (1979). 2000. Т. 287, № 5453.

472. Lee C. и др. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science (1979). 2008. Т. 321, № 5887.

473. Kotsilkova R. и др. Tensile and Surface Mechanical Properties of Polyethersulphone (PES) and Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membranes // Journal of Theoretical and Applied Mechanics (Bulgaria). 2018. Т. 48, № 3.

474. Fallah F., Khorasani M., Ebrahimi M. Improving the mechanical properties of waterborne nitrocellulose coating using nano-silica particles // Prog Org Coat. 2017. Т. 109.

475. Sales F.C.P. и др. Mechanical characterization of PDMS with different mixing ratios // Procedia Structural Integrity. 2021. Т. 37, № C.

476. Shandakov S.D. и др. Electromechanical properties of fibers produced from randomly oriented SWCNT films by wet pulling technique // Materials Science and Engineering: B. 2021. Т. 269.

477. Chetyrkina M.R. и др. Approaching Technological Limit for Wet-Pulling Technique // Adv Eng Mater. John Wiley and Sons Inc, 2024. Т. 26, № 10.

478. Zhilyaeva M.A. и др. A novel straightforward wet pulling technique to fabricate carbon nanotube fibers // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2019. Т. 150. С. 69–75.

479. Zhan H. и др. Highly aligned and densified carbon nanotube films with superior thermal conductivity and mechanical strength // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2022. Т. 186. С. 205–214.

480. Peng F. и др. A facile method to fabricate monolithic alumina–silica aerogels with high surface areas and good mechanical properties // J Eur Ceram Soc. 2020. Т. 40, № 6.

481. Perez-Moreno A. и др. Hydroxyl groups induce bioactivity in silica/chitosan aerogels designed for bone tissue engineering. In vitro model for the assessment of osteoblasts behavior // Polymers (Basel). 2020. Т. 12, № 12.

482. Maleki H. и др. Mechanically Strong Silica-Silk Fibroin Bioaerogel: A Hybrid Scaffold with Ordered Honeycomb Micromorphology and Multiscale Porosity for Bone Regeneration // ACS Appl Mater Interfaces. 2019. Т. 11, № 19.

483. Long S. и др. An ultralight, supercompressible, superhydrophobic and multifunctional carbon aerogel with a specially designed structure // Carbon N Y. 2020. Т. 158.

484. Guo F. и др. Highly stretchable carbon aerogels // Nat Commun. 2018. Т. 9, № 1.

485. Nautiyal P. и др. High-Temperature Mechanics of Boron Nitride Nanotube “Buckypaper” for Engineering Advanced Structural Materials // ACS Appl Nano Mater. American Chemical Society, 2019. Т. 2, № 7. С. 4402–4416.

486. Jakubinek M.B. и др. 3D chemically cross-linked single-walled carbon nanotube buckypapers // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2014. Т. 4, № 101. С. 57564–57573.

487. Chetyrkina M.R. и др. Approaching Technological Limit for Wet-Pulling Technique // Adv Eng Mater. John Wiley and Sons Inc, 2024. Т. 26, № 10.

488. Ko J., Joo Y. Review of Sorted Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes // Adv Mater Interfaces. 2021. Т. 8, № 11. С. 1–21.

489. Hofmann A.I., Cloutet E., Hadziioannou G. Materials for Transparent Electrodes: From Metal Oxides to Organic Alternatives // Adv Electron Mater. 2018. Т. 4, № 10.

490. Du J. и др. 25th anniversary article: Carbon nanotube- and graphene-based transparent conductive films for optoelectronic devices // Advanced Materials. 2014. Т. 26, № 13. С. 1958–1991.

491. Maruyama S., Matsuo Y. Direct and Dry Deposited Single-Walled Carbon Nanotube Films Doped with MoO. 2015. С. 8–11.

492. Meyer J. и др. Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications // Advanced Materials. 2012. Т. 24, № 40. С. 5408–5427.

493. Özer N. Electrochemical properties of sol-gel deposited vanadium pentoxide films // Thin Solid Films. 1997. Т. 305, № 1–2. С. 80–87.

494. Vinogradov A. V., Vinogradov V. V. Low-temperature sol–gel synthesis of crystalline materials // RSC Adv. 2014. Т. 4, № 86. С. 45903–45919.

495. Chenakin S.P., Prada Silvy R., Kruse N. Effect of X-rays on the Surface Chemical State of Al_2O_3, V_2O_5, and Aluminovanadate Oxide // J Phys Chem B. 2005. Т. 109, № 30. С. 14611–14618.

496. Gauntt B.D., Dickey E.C., Horn M.W. Stoichiometry and microstructural effects on electrical conduction in pulsed dc sputtered vanadium oxide thin films // J Mater Res. 2009. Т. 24, № 4. С. 1590–1599.

497. Hellstrom S.L. и др. Strong and Stable Doping of Carbon Nanotubes and Graphene by MoO // Nano Lett. 2012. Т. 12. С. 3574–3580.

498. Kim S.M. и др. Role of Anions in the $AuCl_3$ -Doping of Carbon Nanotubes // ACS Nano. 2011. № 2. С. 1236–1242.

499. Tsapenko A.P. и др. Highly conductive and transparent films of HAuCl4-doped single-walled carbon nanotubes for flexible applications // Carbon N Y. Pergamon, 2018. Т. 130. С. 448–457.

500. Kim K.K. и др. Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl3 doping. // J Am Chem Soc. 2008. Т. 130, № 38. С. 12757–12761.

501. Kaskela A. и др. Aerosol-synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique // Nano Lett. 2010. Т. 10, № 11. С. 4349–4355.

502. Igarashi T. и др. Tuning localized transverse surface plasmon resonance in electricity-selected single-wall carbon nanotubes by electrochemical doping // Phys Rev Lett. 2015. Т. 114, № 17. С. 176807.

503. Yanagi K. и др. Intersubband plasmons in the quantum limit in gated and aligned carbon nanotubes // Nat Commun. 2018. Т. 9. С. 1121.

504. Satco D. и др. Intersubband plasmon excitations in doped carbon nanotubes // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2019. Т. 99. С. 075403.

505. Shimotani H. и др. Continuous Band-Filling Control and One-Dimensional Transport in Metallic and Semiconducting Carbon Nanotube Tangled Films // Adv Funct Mater. 2014. Т. 24. С. 3305–3311.

506. Bisri S.Z. и др. Endeavor of Iontronics: From Fundamentals to Applications of Ion-Controlled Electronics // Advanced Materials. 2017. Т. 29. С. 1607054.

507. Yanagi K. и др. Electrochromic carbon electrodes: Controllable visible color changes in metallic single-wall carbon nanotubes // Advanced Materials. 2011. Т. 23. С. 2811–2814.

508. Moser M.L. и др. Fast Electrochromic Device Based on Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films // Nano Lett. 2016. Т. 16, № 9. С. 5386–5393.

509. Yang J.T. и др. Artificial synapses emulated by an electrolyte-gated tungsten-oxide transistor // Advanced Materials. 2018. Т. 30, № 34. С. 1801548.

510. Yang F. и др. AC electrochemical stability of ionic liquids // Chem Lett. 2011. Т. 40, № 12. С. 1423–1425.

511. Cao Y., Mu T. Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis // Ind Eng Chem Res. 2014. Т. 53, № 20. С. 8651–8664.

512. Zulkepli N. и др. Review of Thermoelectric Generators at Low Operating Temperatures: Working Principles and Materials // Micromachines 2021, Vol. 12, Page 734. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Т. 12, № 7. С. 734.

513. Zhang Y. и др. Skin-Like Soft Thermoelectric Composites with a “J-Shaped” Stress–Strain Behavior for Self-Powered Strain Sensing // Adv Funct Mater. John Wiley and Sons Inc, 2024.

514. Yang J. и др. Recent advances in carbon nanotubes-based organic thermoelectric composites-a mini review // Mater Today Nano. Elsevier Ltd, 2025. Т. 29. С. 100590.

515. Li Q. и др. Flexible Molybdenum Disulfide/Carbon Nanotube Composite Films for Thermoelectric Applications // Energy Material Advances. American Association for the Advancement of Science, 2024. Т. 5.

516. Blackburn J.L. и др. Carbon-Nanotube-Based Thermoelectric Materials and Devices // Advanced Materials. John Wiley & Sons, Ltd, 2018. Т. 30, № 11. С. 1704386.

517. Choi J. и др. High-Performance, Wearable Thermoelectric Generator Based on a Highly Aligned Carbon Nanotube Sheet // ACS Appl Energy Mater. American Chemical Society, 2020. Т. 3, № 1. С. 1199–1206.

518. Khongthong J. и др. Aerosol doping of SWCNT films with p- and n-type dopants for optimizing thermoelectric performance // Carbon N Y. Elsevier Ltd, 2024. Т. 218. С. 118670.

519. Li Y. и др. In-situ pulse electropolymerization of pyrrole on single-walled carbon nanotubes for thermoelectric composite materials // Chemical Engineering Journal. Elsevier, 2022. Т. 443. С. 136536.

520. Abrar M. и др. Enhancement of the electrical properties of carbon nanotubes with Ar–N2 plasma treatment // Current Applied Physics. 2013. Т. 13, № 3. С. 567–575.

521. Kopylova D.S. и др. Holey single-walled carbon nanotubes for ultra-fast broadband bolometers † // Nanoscale. 2018. Т. 10. С. 18665.

522. Choi H.J. и др. Defects, quasibound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes // Phys Rev Lett. 2000. Т. 84, № 13. С. 2917–2920.

523. Biercuk M.J. и др. Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes. 2007. С. 455–493.

524. Zhao W. и др. Flexible carbon nanotube papers with improved thermoelectric properties // Energy Environ. Sci. 2012. Т. 5, № 1. С. 5364–5369.

525. Hung N.T. и др. Diameter dependence of thermoelectric power of semiconducting carbon nanotubes // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. American Physical Society, 2015. Т. 92, № 16. С. 165426.

526. Horike S. и др. Highly stable n-type thermoelectric materials fabricated *via* electron doping into inkjet-printed carbon nanotubes using oxygen-abundant simple polymers // Mol Syst Des Eng. 2017. Т. 2, № 5. С. 616–623.

527. Rdest M., Janas D. Effective Doping of Single-Walled Carbon Nanotubes with Polyethyleneimine // Materials. 2020. Т. 14, № 1. С. 65.

528. Huang W. и др. Thermoelectric properties of sorted semiconducting single-walled carbon nanotube sheets // Sci Technol Adv Mater. Taylor and Francis Ltd., 2019. Т. 20, № 1. С. 97–104.

529. Nakai Y. и др. Giant Seebeck coefficient in semiconducting single-wall carbon nanotube film // Applied Physics Express. 2014. Т. 7, № 2.

530. Kumanek B. и др. Enhancing thermoelectric properties of single-walled carbon nanotubes using halide compounds at room temperature and above // Scientific Reports 2021 11:1. Nature Publishing Group, 2021. Т. 11, № 1. С. 1–18.

531. Miura K. и др. Improved Heat Dissipation of Dip-Coated Single-Walled Carbon Nanotube/Mesh Sheets with High Flexibility and Free-Standing Strength for Thermoelectric Generators // Coatings. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2024. Т. 14, № 1. С. 126.

532. Kumanek B., Janas D. Thermal conductivity of carbon nanotube networks: a review // Journal of Materials Science. Springer New York LLC, 2019. Т. 54, № 10. С. 7397–7427.

533. Lee H.R. и др. Carbon nanotube thermoelectric devices by direct printing: Toward wearable energy converters // Appl Phys Lett., 2021. Т. 118, № 17. С. 173901.

534. Horike S. и др. Large thermoelectric power factor in wafer-scale free-standing single-walled carbon nanotube films // Appl Phys Lett. American Institute of Physics Inc., 2021. Т. 118, № 17.

535. Miyama A., Oya T. Improved performance of thermoelectric power generating paper based on carbon nanotube composite papers // Carbon Trends. 2022. T. 7.

536. Taborowska P. и др. Carbon Nanotube-Based Thermoelectric Modules Enhanced by ZnO Nanowires // Materials. 2022. T. 15, № 5.

537. Hata S. и др. Cu-ion-induced n-to p-type switching in organic thermoelectric polyazacycloalkane/carbon nanotubes // Mater Adv. 2022. T. 3, № 1.

538. Mytafides C.K. и др. High-Power All-Carbon Fully Printed and Wearable SWCNT-Based Organic Thermoelectric Generator // ACS Appl Mater Interfaces. 2021. T. 13, № 9.

539. Wu X. и др. High Power Factor of p- and n-Type Single-walled Carbon Nanotubes by Solution Processing // Energy Material Advances. American Association for the Advancement of Science, 2024. T. 5.

540. Wu B. и др. From Carbon Nanotubes to Highly Adaptive and Flexible High-Performance Thermoelectric Generators // Nano Energy. 2021. T. 89, № June. C. 106487.

541. Macleod B.A. и др. Large n- and p-type thermoelectric power factors from doped semiconducting single-walled carbon nanotube thin films // Energy Environ Sci. Royal Society of Chemistry, 2017. T. 10, № 10. C. 2168–2179.

542. Jung J. и др. Ionic-Liquid Doping of Carbon Nanotubes with [HMIM][BF4] for Flexible Thermoelectric Generators // Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V., 2022. C. 135526.

543. Dai H. и др. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide // Chem Phys Lett. 1996. T. 260, № 3–4. C. 471–475.

544. Carenco S. Carbon Monoxide-Induced Dynamic Metal-Surface Nanostructuring // Chemistry – A European Journal. 2014. T. 20, № 34. C. 10616–10625.

545. Eren B. и др. Activation of Cu(111) surface by decomposition into nanoclusters driven by CO adsorption // Science (1979). 2016. T. 351, № 6272. C. 475–478.

546. Bronikowski M.J. и др. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. 2001. Т. 19, № 4. С. 1800–1805.

547. Vlassiouk I. и др. Graphene Nucleation Density on Copper: Fundamental Role of Background Pressure // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. Т. 117, № 37. С. 18919–18926.

548. Monachino E. и др. Reactivity of Carbon Dioxide on Nickel: Role of CO in the Competing Interplay between Oxygen and Graphene // J Phys Chem Lett. 2014. Т. 5, № 11. С. 1929–1934.

549. Liu Y. и др. Giant enhancement in vertical conductivity of stacked CVD graphene sheets by self-assembled molecular layers // Nat Commun. 2014. Т. 5, № 1. С. 5461.

550. Kovtun A. и др. Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy // Carbon N Y. 2019. Т. 143. С. 268–275.

551. Machac P. и др. Graphene prepared by chemical vapour deposition process // Graphene Technol. 2020. Т. 5, № 1–2. С. 9–17.

552. Boukhvalov D.W. и др. Atomic and electronic structure of a copper/graphene interface as prepared and 1.5 years after // Appl Surf Sci. 2017. Т. 426. С. 1167–1172.

553. Biesinger M.C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra // Surface and Interface Analysis. 2017. Т. 49, № 13. С. 1325–1334.

554. Pagliara S. и др. Nature of the surface states at the single-layer graphene/Cu(111) and graphene/polycrystalline-Cu interfaces // Phys Rev B. 2015. Т. 91, № 19. С. 195440.

555. Fan Y. и др. Crack-Free Growth and Transfer of Continuous Monolayer Graphene Grown on Melted Copper // Chemistry of Materials. 2014. Т. 26, № 17. С. 4984–4991.

556. Wu Y.A. и др. Large Single Crystals of Graphene on Melted Copper Using Chemical Vapor Deposition // ACS Nano. 2012. Т. 6, № 6. С. 5010–5017.

557. Seah C.-M., Chai S.-P., Mohamed A.R. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals // Carbon N Y. 2014. T. 70. C. 1–21.

558. Ani M.H. и др. A critical review on the contributions of chemical and physical factors toward the nucleation and growth of large-area graphene // J Mater Sci. 2018. T. 53, № 10. C. 7095–7111.

559. Mesters C. Sorption of oxygen on Cu(111)-Ni surfaces and its reaction with hydrogen // Applications of Surface Science. 1984. T. 20, № 1–2. C. 13–29.

560. SMITH A. Adsorption of carbon monoxide on copper Infrared absorption spectra and thermodesorption // J Catal. 1965. T. 4, № 2. C. 163–171.

561. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides // ChemCatChem. 2011. T. 3, № 1. C. 24–65.

562. Dorfman S., Fuks D. Carbon diffusion in copper-based metal matrix composites // Sens Actuators A Phys. 1995. T. 51, № 1. C. 13–16.

563. Olmos-Asar J.A. и др. CO on Supported Cu Nanoclusters: Coverage and Finite Size Contributions to the Formation of Carbide via the Boudouard Process // ACS Catal. 2015. T. 5, № 5. C. 2719–2726.

564. van Daelen M.A. и др. Transition states for NO and CO dissociation on Cu(100) and Cu(111) surfaces // Chem Phys Lett. 1994. T. 226, № 1–2. C. 100–105.

565. Kim H. и др. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu // ACS Nano. 2012. T. 6, № 4. C. 3614–3623.

566. Donohoe A.J., Robins J.L. Nucleation kinetics of silver deposited onto UHV cleaved surfaces of NaCl, KCl and KBr // Thin Solid Films. 1976. T. 33, № 3. C. 363–372.

567. Kim H. и др. Activation Energy Paths for Graphene Nucleation and Growth on Cu // ACS Nano. 2012. T. 6, № 4. C. 3614–3623.