

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Красников Дмитрий Викторович

**Новые методы создания и модификации углеродных
наноматериалов**

Специальность 1.4.15 Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2026

Диссертация подготовлена в лаборатории наноматериалов центра фотоники и фотонных технологий Сколковского института науки и технологий

Научный консультант: *Насибулин Альберт Галийевич,*
доктор технических наук, профессор РАН

Официальные оппоненты: *Коробов Михаил Валерьевич,*
доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, профессор кафедры физической химии.

Окотруб Александр Владимирович,
доктор физико-математических наук, Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией физикохимии наноматериалов.

Димиев Айрат Маратович,
доктор химических наук, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова, ведущий научный сотрудник.

Защита диссертации состоится «23» июня 2026 г. в 15 часов 15 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, строение 3, аудитория 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (к.х.н. Е. С. Климашина, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3920>

Автореферат разослан «22» апреля 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Е. С. Климашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы

Углерод является одним из немногих элементов известных с глубокой древности. Вместе с развитием человечества менялись и представления о строении, структуре и свойствах материалов на основе углерода, пройдя от понимания 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 же время постоянно пополняемый перечень 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 нефти и газе, неотвратимо приведут к необходимости решения вопроса об использовании CO_2 не только как объекта для сбора и захоронения, но и в качестве сырья, в том числе и для углеродных материалов. Ключевым аспектом успешного внедрения материалов в устройства является создание продукта с заданным набором свойств для конкретного применения. 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. Указанный аспект изучен недостаточно, а высокая химическая и термическая стабильность углеродных наноматериалов лишь подчёркивает актуальность разработки новых методов их создания и модификации.

Цель 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 СО (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 NO₂ 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 СО 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 СО является скорость-лимитирующей стадией. Предложена модель зародышеобразования, объясняющая роль температуры и содержания СО₂.

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

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

б. Развѣт 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 руководителем которых являлся автор, а также многими дипломниками-магистрантами (в особенности Забелич Б. Ю., Богданова 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 Российский 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.

Объем и структура 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи, представлено краткое изложение работы по главам.

В **первой главе** диссертации, состоящей из 6 разделов, представлен краткий аналитический обзор литературы. В первом разделе рассматривается структура однослойных и многослойных индивидуальных углеродных нанотрубок, а также обсуждается их взаимосвязь со свойствами УНТ; показана многогранность свойств углеродных нанотрубок как класса материалов, а также необходимость тонкой настройки структуры для каждого конкретного приложения. Во втором разделе представлен сравнительный анализ существующих методик синтеза углеродных нанотрубок и обоснование перспективности метода химического осаждения из газовой фазы (CVD) на поверхности катализатора, а также его инженерных модификаций (реакторы с неподвижным, движущимся и псевдооживленным слоем катализатора). На основании представленных данных сделан вывод о перспективности развития аэрозольного метода синтеза – частного случая CVD в установках с движущимся слоем крайне разбавленного катализатора. Данный метод позволяет получать индивидуальные углеродные нанотрубки, необходимые для широкого ряда приложений в оптике и электронике, а также создавать такие материалы на основе нанотрубок, как тонкие пленки, нити, мембраны. Раздел 3 посвящен механизму роста нанотрубок, а также сопутствующим каталитическим процессам на стадии активации и дезактивации катализатора. Проведен обзор существующих моделей, выявлены их основные недостатки и противоречия, а также обсуждается общая сложность механизма и возможности прецизионного контроля. В разделе 4 рассматриваются высокие уровни организации структуры материалов на основе нанотрубок: от характеристик агломератов (вторичная структура) до морфологии их клубков (третичная) и общей геометрии (четвертичная структура), а также обсуждаются фундаментальные ограничения по перестройке вторичной структуры уже готового материала. Раздел 5 рассматривает основные методы CVD синтеза графена. Основные выводы из литературного обзора, которые обосновывают постановку целей диссертации и предвещают методы и подходы к её решению, представлены в разделе 6.

Во **второй главе** приведено описание методической части работы, подробно рассмотрены исследуемые в работе вещества, экспериментальные установки и физико-химические методы исследования.

Третья глава диссертации посвящена аэрозольному синтезу нанотрубок с заданными характеристиками. В первом разделе обсуждается использование искрового генератора аэрозоля в качестве источника катализатора для синтеза ОУНТ. 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 было 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 (Рисунок 1а). Используемые в генераторе Fe электроды позволяли получать аэрозоль с средним размером 3-20 нм и настраиваемой концентрацией (до 10^8 см⁻³). Показано, что распределение частиц по размеру имеет логнормальную форму, что совпадает с множественными наблюдениями агломерации частиц аэрозолей. *Ex situ* генерация наночастиц обеспечила последовательный механизм зародышеобразования ОУНТ, что привело к независимости распределения частиц по диаметру от параметров генератора (Рисунок 1б). Данный эффект повышает масштабируемость процесса и уникален для метода, в котором, как правило, все параметры взаимосвязаны сложным образом. Более того показана возможность формирования аэрозоля из исключительно коротких ОУНТ (<500 нм) – объекта перспективного для биомедицинских применений. Использование генератора искрового разряда также позволило выявить особенности механизма роста нанотрубок с помощью реакции Будуара (диспропорционирование монооксида углерода; $2CO=C+CO_2$). При сравнении с классической установкой, использующей пары ферроцена в качестве предшественника каталитических частиц, было исследовано внедрение небольших количеств диоксида углерода в качестве окисляющего агента при одинаковом количестве подаваемого железа. Обнаружено, что, если зависимость дефектности нанотрубок и среднего диаметра практически совпадают, то выход ОУНТ, монотонноснижающийся в случае генератора искрового разряда, для реактора с использованием ферроцена имеет вулканообразную зависимость, а также кратно большие значения (Рисунок 2а). При исследовании аэрозоля на выходе из реактора методом анализа дифференциальной подвижности частиц показано (Рисунок 2б), что в случае использования генератора искрового разряда заряженных аэрозольных частиц внедрение диоксида углерода в систему снижает наблюдаемый с помощью данного метода размер частиц, свидетельствуя о частичном замедлении роста ОУНТ. Важно отметить, что

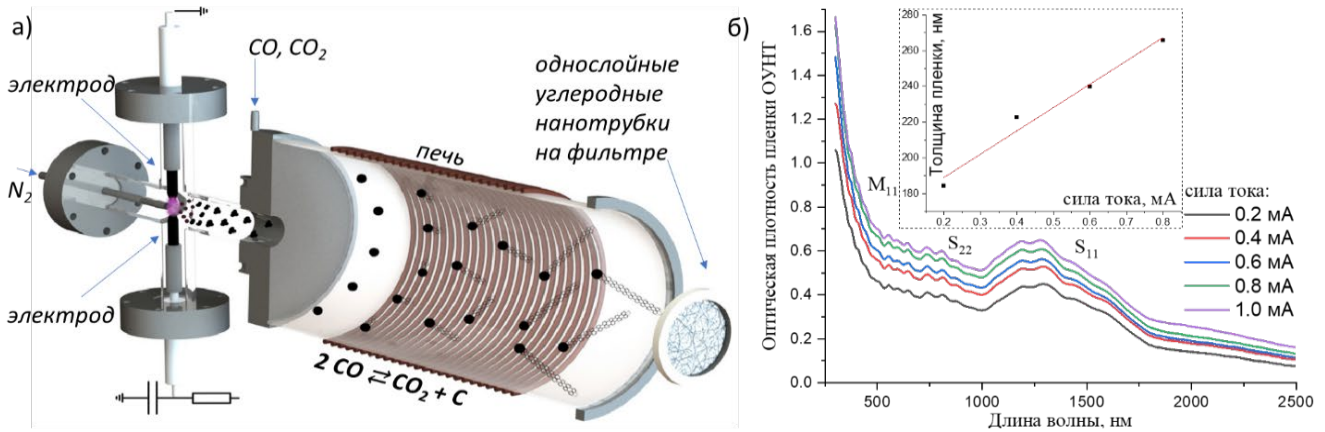


Рисунок 1 – Принципиальная схема реактора синтеза ОУНТ с использованием генератора искрового разряда (а) и спектры оптического поглощения тонких пленок ОУНТ, демонстрирующие независимость распределения нанотрубок по диаметру (связано с положением оптических переходов S_{11} , S_{22} , M_{11} между сингулярностями ван Хофа в зонной структуре нанотрубок) от силы тока, прямо связанной с количеством генерируемых металлических частиц, (б); зависимость толщины пленки от силы тока (врезка)

анализатор дифференциальной подвижности регистрирует движение заряженных аэрозольных частиц в электрическом поле (что делает его, по сути, аналогом масс-спектрометрического анализа), «пересчитывая» затем этот параметр в предположении плотных сферических аэрозолей. Таким образом, ОУНТ (диаметр 1-3 нм, длина 0,5-50 мкм) обнаруживаются в качестве частиц с характерным размером 40-200 нм. В случае использования паров ферроцена (Рисунок 2б) наблюдается иная ситуация – постепенное увеличение размера с резким ростом «неактивированного плеча» (< 20 нм) при повышении CO_2 , приводящих к снижению выхода (Рисунок 2а). Следует отметить, что наблюдаемый порядок для кривых выхода в области «негативного» влияния диоксида одинаков с точностью до погрешности, что позволяет сделать вывод о единообразии

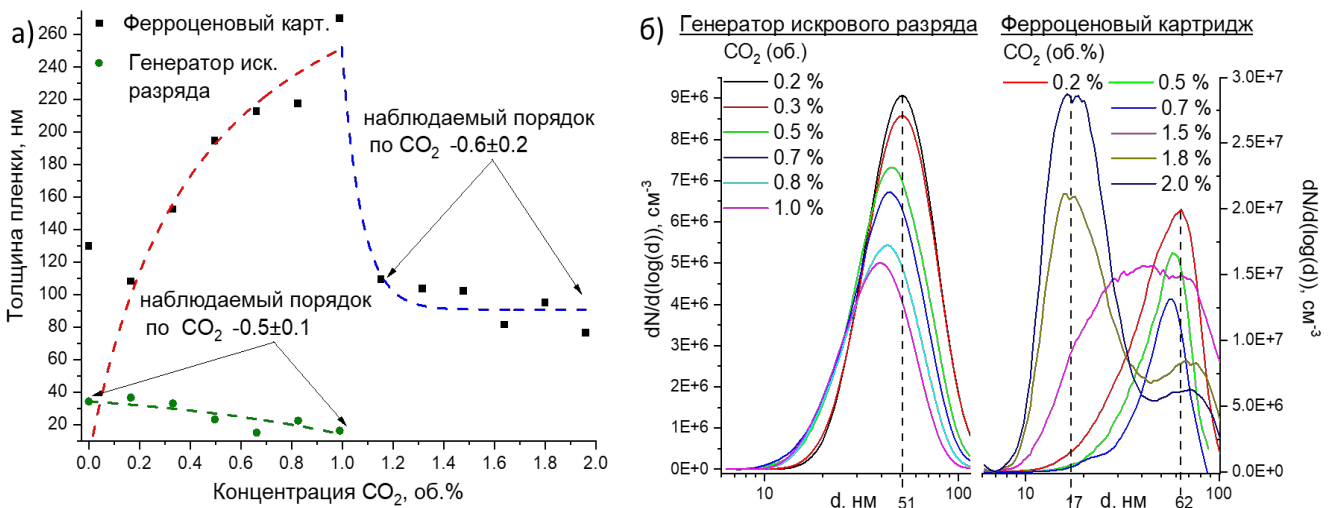


Рисунок 2 – Зависимость толщины пленки (при одинаковом времени сбора) ОУНТ от концентрации CO_2 для двух типов реакторов (а); распределение частиц по эффективному размеру аэрозольных частиц для установки с генератором искрового разряда и картриджа с ферроценом в качестве источников катализатора при разных концентрациях CO_2 (б)

процесса, скорее всего связанного с частичным окислением интермедиатов на поверхности катализатора. Исходя из того, что остальные параметры были едины (время контакта, состав и скорости потоков подводимых газов и т.п.), было выдвинуто предположение о ключевой роли углеводородных остатков ферроцена, являющихся более лабильными по сравнению с СО с одной стороны (увеличение выхода), но приводящими и к частичной дезактивации ввиду зауглероживания доступной поверхности. Введение СО₂ же позволяет «сбалансировать» эти процессы, приводя к росту выхода ОУНТ.

Эффективность активации катализатора также может быть повышена путем оптимизации доставки паров ферроцена в реактор. Действительно, при синтезе методом химического осаждения из газовой фазы диаметр ОУНТ сопоставим с размером активного компонента. В случае аэрозольного синтеза с *in situ* формированием катализатора эффективная доставка может быть организована с помощью инжектора, вводящего поток с парами ферроцена или продуктами его разложения непосредственно в горячую зону (Рисунок 3а). Была разработана оригинальная методика по настройке активации катализатора с сохранением общего времени контакта. Показано, что оптимизация потока через инжектор позволяет увеличить выход до 9 раз (Рисунок 3б). При этом вне зависимости от концентрации СО₂ (вводится с общим потоком) паттерны активации и роста сохраняются, что подтверждается отсутствием изменения среднего диаметра ОУНТ (приведено в диссертации) и эквивалентного поверхностного сопротивления пленок (поверхностное сопротивление тонкой пленки ОУНТ при коэффициенте пропускания 90% на длине волны 550 нм; R₉₀; Рисунок 3в). Вторым ключом к масштабированию процессов синтеза в установках с движущимся слоем является понимание дезактивации катализатора.

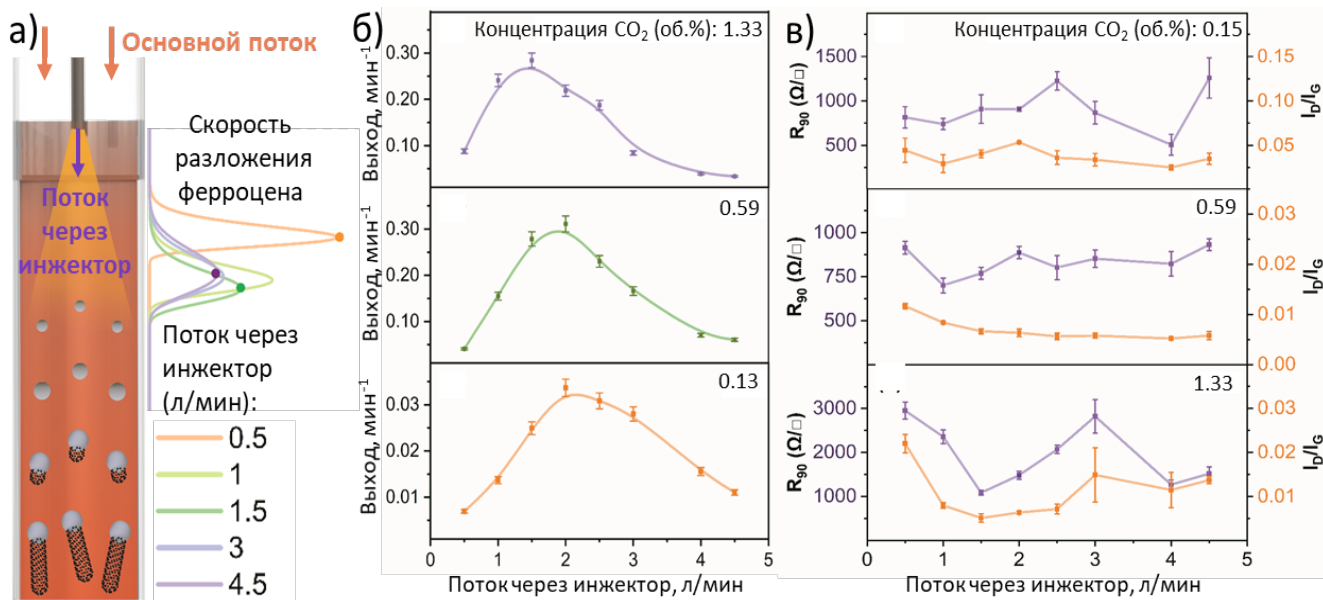


Рисунок 3 – Схема соотношения потоков через инжектор и трубу реактора, а также рассчитанная с помощью методов вычислительной гидродинамики скорость разложения ферроцена в реакторе (а); зависимость выхода от потока через инжектор для разных концентраций СО₂ и комплементарная зависимость R₉₀ (б) и дефектности (I_D/I_G) УНТ (в)

Действительно, если время пребывания частиц в горячей зоне (время контакта) существенно больше времени жизни катализатора, то процесс не настроен оптимально, а увеличение объема лишь негативно скажется на показателях технологии (ввиду потерь на стенках реактора и излишней агломерации ОУНТ). Понимание процессов активации позволило провести обоснованное изучение влияния среднего времени контакта на процесс синтеза. При неизменности распределения ОУНТ по диаметру как ключевого «отпечатка» активационного процесса (заканчивается зародышем определенного размера) было обнаружено существенное увеличение длины (Рисунок 4а) и соответствующее снижение R_{90} (Рисунок 4б), являющегося ключевой характеристикой для прозрачных электродов. Интересным также оказался феномен снижения выхода (Рисунок 4в). Теоретические оценки потерь ОУНТ на стенках за счет диффузии и термофореза не позволяют объяснить снижение выхода вчетверо. Моделирование потоков в реакторе методом вычислительной гидродинамики (CFD) показало возрастающую роль Архимедовой силы, приводящей к рециркуляции ферроцена на входе в реактор, снижая активацию катализатора.

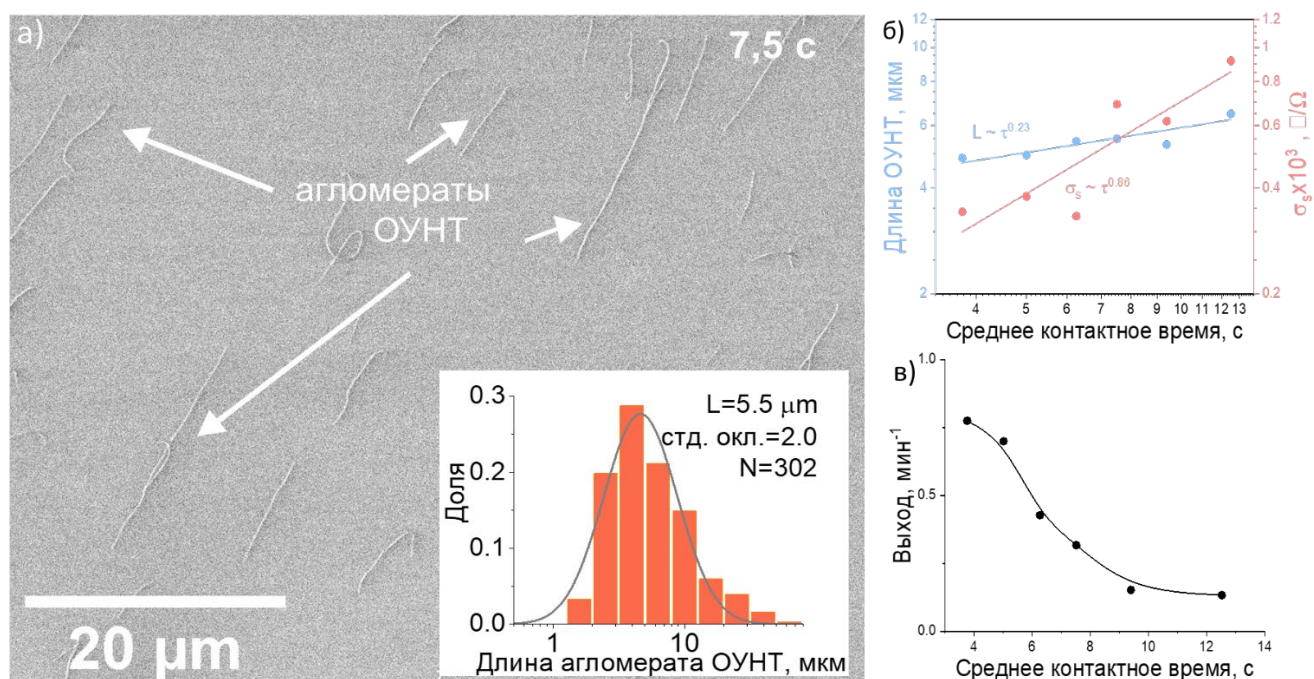


Рисунок 4 – Снимок растровой электронной микроскопии (РЭМ) индивидуальных ОУНТ или их агломератов (а) и их распределением по длине; зависимость длины (б) и выхода ОУНТ (в) от среднего контактного времени в реакторе

Пятый раздел третьей главы посвящен взаимосвязи свойств получаемых тонких пленок ОУНТ и их структуры с целью выявления особенностей механизма роста. Невозможность фиксации одиночной аэрозольной частицы с целью детального изучения кинетики позволяет изучать процесс лишь по косвенным данным. Одним из важных для измерения и настройки параметров ОУНТ с точки зрения изучения механизма является их 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. Предложено использовать комбинацию выхода и эквивалентного поверхностного сопротивления (R_{90}) в качестве косвенной меры изменения длины ОУНТ. Будучи функцией длины, а также ряда быстро измеримых (дефектность, диаметр) или не изменяющихся для данного набора данных параметров (например, степень агломерации или соотношение металлических и полупроводниковых ОУНТ), R_{90} также может быть рутинно измерено. В ходе исследований в широком диапазоне температур было показано, что если снижение дефектности (Рисунок 5а) и увеличение диаметра (Рисунок 5б) ожидаемо приводят к снижению сопротивления пленки, то в случае выхода было обнаружено два режима. При $T < 950$ °С увеличение выхода ожидаемо приводит к снижению сопротивления (Рисунок 5в), в то время как при $T > 950$ °С какой-либо внятной корреляции не наблюдается (Рисунок 5г). В ходе детального исследования было обнаружено, что для предела низких температур мы имеем дело как раз с увеличением длины нанотрубок, в то время как для высокотемпературной зоны кратно растет концентрация аэрозоля нанотрубок на выходе из реактора (т.е. степень активации катализатора). Более того, при изучении наблюдаемой энергии активации были обнаружены два режима роста (Рисунок 6а), а перегиб в области 900-950 °С совпадает с фазовым переходом α -Fe в γ -Fe (Рисунок 6б). Следует отметить, что если, например, размерный эффект значительным образом снижает температуру плавления наночастиц, то изменение температуры фазового перехода α -Fe в γ -Fe незначительно ввиду близости значений поверхностного натяжения этих фаз (Рисунок 6г). Таким образом, наиболее вероятно, что фазовый переход изменяет механизм работы катализатора (Рисунок 6в).

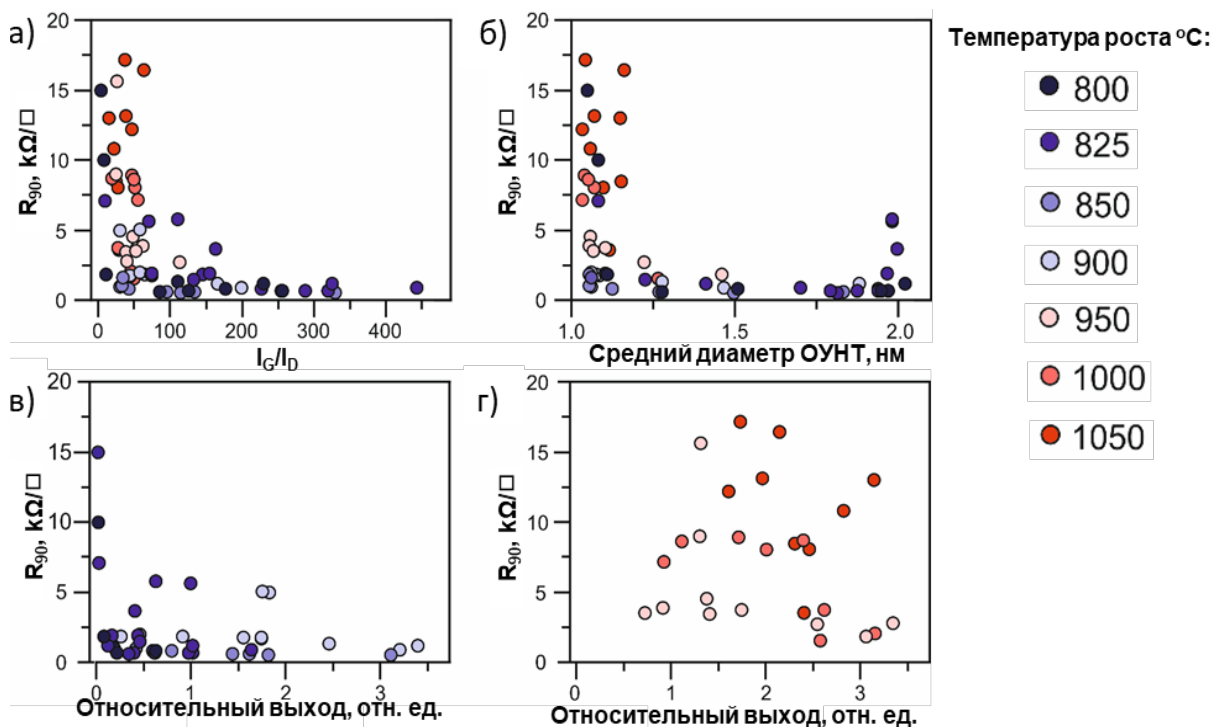


Рисунок 5 – Корреляция между R_{90} пленок ОУНТ, полученных при температурах 800-1050 °С (разные цвета), в зависимости от (а) обратной дефектности (I_G/I_D спектра комбинационного рассеяния (КР) света), (б) среднего диаметра (в) и относительного выхода (г)

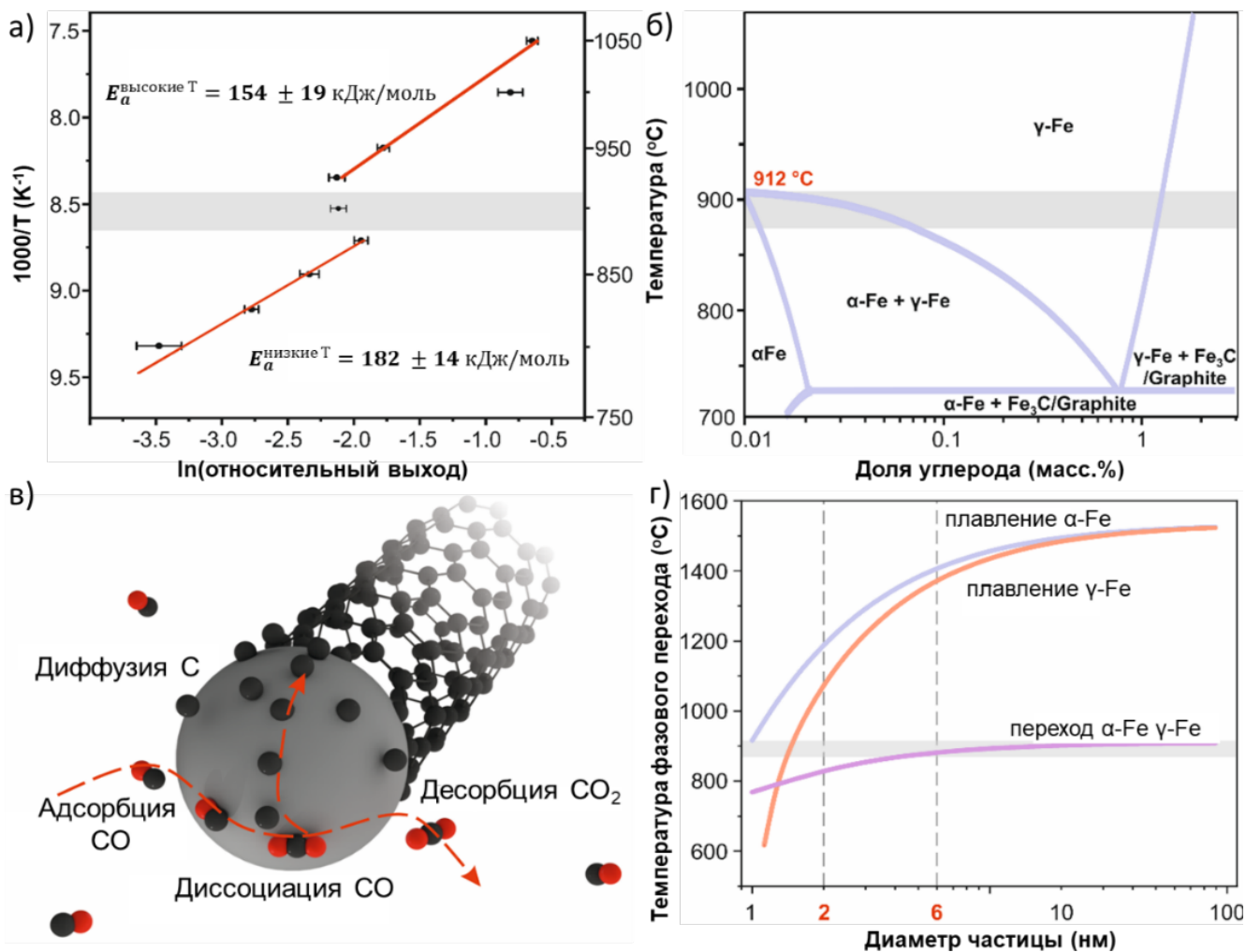


Рисунок 6 – Температурная зависимость относительного выхода ОУНТ (а), построенная в обратных координатах Аррениуса (для визуального упрощения). Фазовая диаграмма Fe-C (б); упрощенная схема механизма роста ОУНТ, показывающая возможные скорость-лимитирующие процессы (в); рассчитанные размерные зависимости T плавления α - и γ -Fe (синяя и морковная кривые) и фазового перехода α -Fe в γ -Fe (фиолетовая кривая; г)

При анализе литературы обнаружено, что для $T > 900$ °C значение наблюдаемой энергии активации (154 кДж/моль) близко к показателю диффузии в γ -Fe (137 кДж/моль), так и попадает в диапазон оценок барьера для разложения CO на поверхности γ -Fe (106-205 кДж/моль). При $T < 900$ °C (182 кДж/моль) $E_a^{\text{набл}}$ аналогично подпадает под два случая – диффузия углерода в карбиде железа (Fe₃C; 173 кДж/моль) и разложение CO на поверхности α -Fe (189 кДж/моль). Следует отметить, что в 2012 в работах Кузнецова и Hofmann с помощью *in situ* рентгенофазового анализа была независимо показана нестабильность α -Fe как активного компонента катализатора роста многослойных углеродных нанотрубок и его переход в цементит (Fe₃C). Также Hofmann показал стабильность активного компонента γ -Fe при $T > 912$ °C, что согласуется с наблюдениями. 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 СО в воду и углерод (новый «канал» поставки углеродных интермедиатов) и метанирование углерода («канал» удаления интермедиатов). Термодинамический анализ позволяет утверждать, что хоть в области роста ОУНТ обе реакции с водородом, равно как и реакция Будуара, сдвинуты в сторону исходных веществ (Рисунок 7а), то отсутствие H_2O и CH_4 делает их протекание возможным (Рисунок 7б).

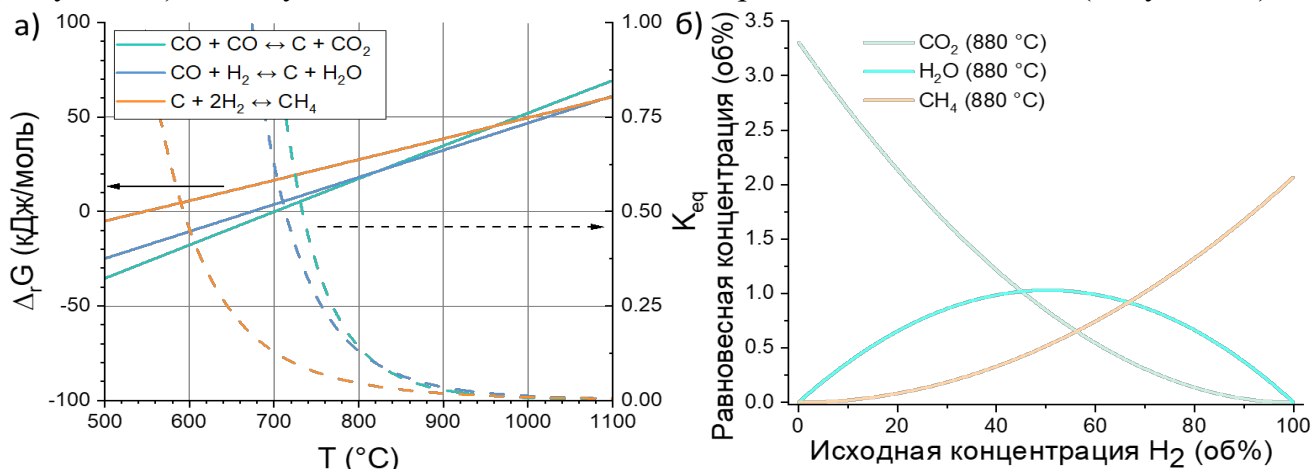


Рисунок 7 – Энергии Гиббса возможных реакций ($\Delta_r G^0$; левая ось, сплошные линии), построенные в зависимости от T (а), и соответствующие константы равновесия (K_{eq} ; пунктирные кривые; правая ось); (б) рассчитанные равновесные концентрации CO_2 , H_2O и CH_4 в зависимости от начальной концентрации H_2 в атмосфере чистого СО (880 °С)

Обнаружено, что H_2 по-разному проявляет себя при низких и высоких температурах. При 880 °С при концентрациях водорода ниже 7 об.% наблюдается увеличение выхода при сохранении R_{90} , что свидетельствует об увеличении степени активации катализатора (Рисунок 8). При высокой же температуре (1000 °С) мы наблюдаем падение сопротивления с умеренным ростом выхода, что может быть описано как увеличение длины ОУНТ. Под выходом понимается площадь тонких пленок ОУНТ с 90% прозрачностью, получаемая с одного литра поданной газовой смеси. Аналогичные исследования влияния добавки инертного N_2 показали, что общее падение выхода и рост R_{90} при высоких концентрациях водорода связаны с разбавлением источника углерода, которое снижает как степень активации, так и скорость процесса. Таким образом, внедрение водорода не только «улучшает» недостатки каждого режима (недостаточная степень активации при низких температурах и низкая длина при высоких), но и позволяет сделать предположение о природе скорость-лимитирующей стадии. В частности, при $T < 900$ °С скорость-лимитирующая стадия наиболее вероятно происходит не на поверхности катализатора. Действительно, если бы скорость-лимитирующей стадией являлось разложение СО на поверхности, то добавление дополнительного канала с образованием воды ($\text{CO} + \text{H}_2 = \text{C} + \text{H}_2\text{O}$) ускорило бы рост, в то время как в случае диффузии как «узкого места» H_2 не повлиял бы на длину. Аналогично для активации катализатора необходимы пересыщенные состояния и большой поток углеродных интермедиатов,

ингибированный стабильностью молекулы CO. Внедрение дополнительного канала с использованием H_2 как раз таки позволяет ожидать рост степени активации, наблюдаемый в эксперименте. Таким образом, наиболее вероятной скоростью-лимитирующей стадией роста ОУНТ при $T < 900$ °C является диффузия углерода в цементите (Fe_3C). В высокотемпературном режиме скорость-лимитирующая стадия наиболее вероятно протекает на поверхности, поэтому, исходя из наблюдаемой энергии активации, разложение CO на γ -Fe предлагается скоростью-лимитирующей стадией.

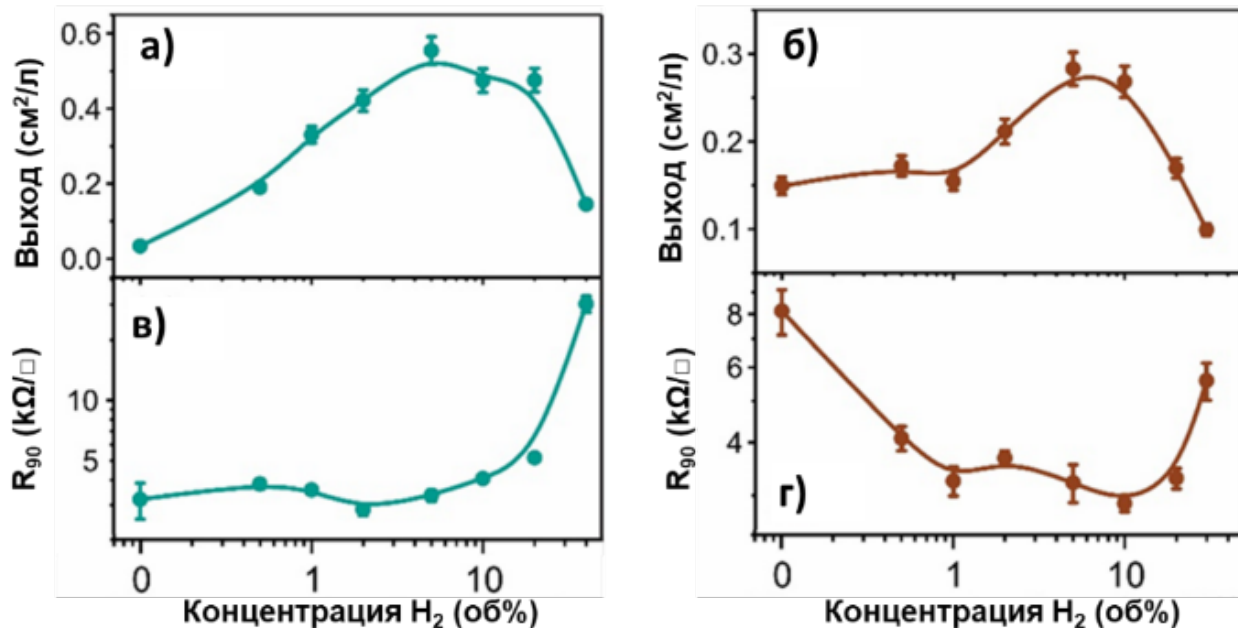


Рисунок 8 – Влияние H_2 на выход ((а) и (б)) и R_{90} ((в) и (г)) в атмосфере CO при 880 °C ((а) и (в)) и 1000 °C ((б) и (г))

Несмотря на то, что высокотемпературный режим обеспечивает высокую степень активации катализатора и ожидаемо повышенные значения скорости роста (ввиду природы энергетического барьера), интегральный выход ОУНТ в данной области T ниже, а R_{90} выше, чем, например при 880 °C. Подобная комбинация наблюдений позволяет предположить высокую скорость дезактивации катализатора для γ -Fe. Исследование времени контакта заложило основы для оригинального изучения кинетики роста аэрозольных частиц. При изучении влияния времени контакта при разных температурах концентрациях CO_2 обнаружено, что при 1000 °C даже минимально доступное для данной геометрии реактора время контакта (ограничение связано с изменением профиля температур при высоких скоростях потока и перегреве фильтра для сбора нанотрубок) выше, чем характерное время дезактивации катализатора (Рисунок 9а), что согласуется с предыдущими данными. Интересным и оригинальным наблюдением явилось ускорение дезактивации при увеличении содержания CO_2 (Рисунок 9б). Внедрение небольших количеств диоксида углерода позволяет увеличить скорость реакции. Более того, именно суперпозиция между ускорением каталитического процесса и скоростью дезактивации катализатора обеспечивает вулканообразную зависимость производительности, как

представленную в данной работе (Рисунок 2а), так и широко обсуждавшуюся ранее в литературе. Следует отметить, что стандартным объяснением роли CO_2 в синтезе нанотрубок с помощью реакции Будуара является окисление углеродных интермедиатов, которое сначала снимает избыток высокоактивных углеродных интермедиатов на поверхности, снижая вероятность инкапсуляции катализатора углеродом (положительное влияние на рост), а затем начинает окислять либо нанотрубки, либо оставшиеся интермедиаты, снижая итоговую длину ОУНТ. Аналогичный механизм был предложен для влияния воды. Тем не менее, подобное объяснение не согласуется с термодинамикой процесса. То есть, если CO_2 начинает окислять углеродные нанотрубки, реакция Будуара должна быть сдвинута влево и рост ОУНТ не должен наблюдаться вовсе (в случае с водой подобное противоречие удается избежать тем, что реакция окисления не является обратной к основному каналу синтеза нанотрубок). Представленные же данные позволяют предположить, что CO_2 постепенно ускоряет процесс, неуклонно повышая скорость дезактивации катализатора при этом. Суперпозиция же этих процессов и приводит к вулканообразной зависимости производительности и эквивалентного поверхностного сопротивления. Понимание подобного феномена является ключом к масштабированию процесса путем как увеличения размеров реактора, так и времени контакта.

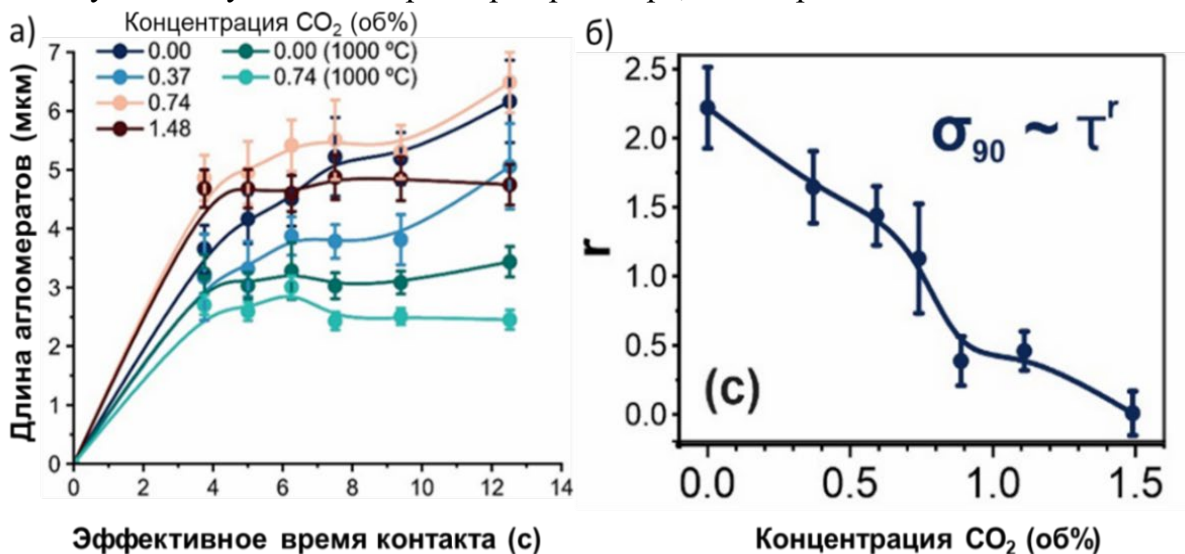


Рисунок 9 – Зависимость (а) длины ОУНТ от концентрации CO_2 в атмосфере CO при 1000 °С (обозначены отдельно) и 880 °С (все остальные кривые). Зависимость условного наклона «скорости роста ОУНТ» для $1/R_{90}$ от концентрации CO_2 (б)

Тем не менее, основное достоинство CO – высокая стабильность молекулы и устойчивость к пиролизу, которые обеспечивают формирование эксклюзивно ОУНТ, приводит к ограниченной производительности. Действительно, для таких приложений нанотрубок как, например, защитные мембраны, механические и газовые сенсоры длина и чистота материала не являются ключевыми критериями, поэтому для создания высокопроизводительных процессов были развиты подходы к использованию углеводородов в качестве источника углерода. Этилен является одним из наиболее

широко известных субстратов для производства многослойных углеродных нанотрубок ввиду его высокой реакционной способности, низкой цены и возможности очистки от гомологов для проведения прецизионных экспериментов. При увеличении содержания C_2H_4 в газовом потоке на основе азота обнаружен интуитивно ожидаемый тренд на рост производительности процесса, который, однако, затем сменяется неконтролируемым некаталитическим пиролизом в газовой фазе. Водород известен как радикальная ловушка, ингибирующая пиролиз этилена, с середины XX века. Тем не менее, его роль в синтезе нанотрубок была неясна. В ходе исследований, представленных в 6 разделе третьей главы, удалось выявить три основных режима влияния H_2 (Рисунок 10):

I. Ингибирование пиролиза C_2H_4 (наблюдается при $C_{H_2} < 3,6$ об.% при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и не найдено при $900\text{ }^\circ\text{C}$) отличается снижением выхода (Рисунок 10а), дефектности (Рисунок 10в), R_{90} (Рисунок 10б) и повышенной длиной (Рисунок 10г).

II. Очистка поверхности/активация является наиболее оптимальной зоной для синтеза ОУНТ ($C_{H_2} = 0,0-3,6$ об.% при $900\text{ }^\circ\text{C}$ и $4,6-23,0$ об.% при $1000\text{ }^\circ\text{C}$). Предполагаемая очистка поверхности катализатора приводит к увеличению скорости роста ОУНТ (увеличение длины (Рисунок 10г), снижение (Рисунок 10в), рост выхода (Рисунок 10а) и снижение R_{90} .

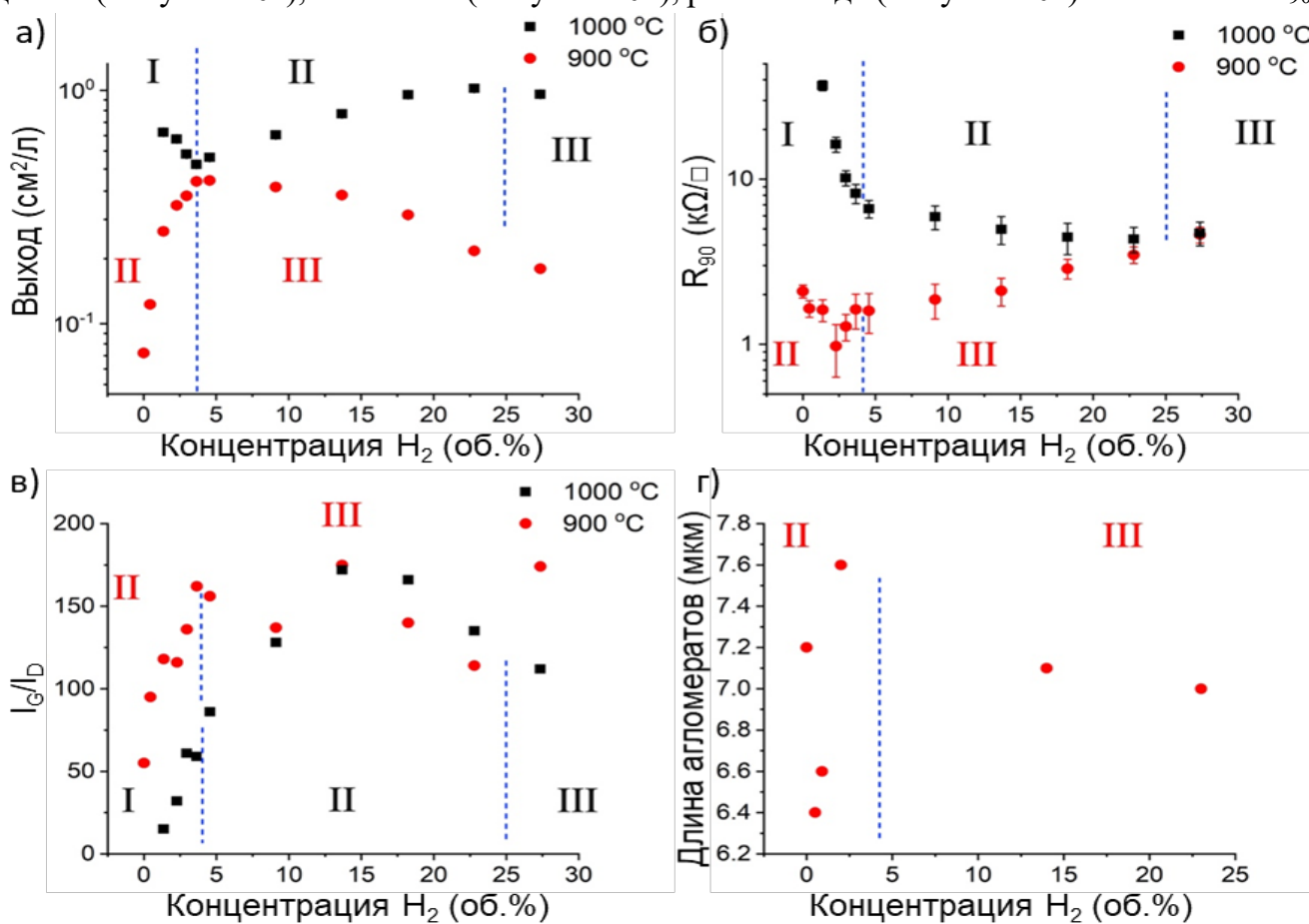


Рисунок 10 – Влияние концентрации H_2 на синтез ОУНТ из C_2H_4 (0.4 об.%; красные круги – T синтеза в $900\text{ }^\circ\text{C}$, черные квадраты – $1000\text{ }^\circ\text{C}$): выход ОУНТ (А), эквивалентное поверхностное сопротивление (Б), соотношение G и D мод (обратная дефектность; В) и длина агломератов (Г). Римские цифры – предложенные режимы влияния H_2

III. Обратимое отравление поверхности катализатора/травление ОУНТ H_2 ($C_{H_2}(900^\circ C) > 4,6$ об.% и $C_{H_2}(1000^\circ C) > 27$ об.%), проявляющееся в низких выходе (Рисунок 10а) и длине (Рисунок 10г), высоких дефектности (Рисунок 10в) и R_{90} (Рисунок 10в).

Таким образом, 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 С 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. Рисунок 11 иллюстрирует сложную взаимосвязь между концентрациями C_2H_4 и C_7H_8 . Показано, что этилен играет важную роль не только в регулировании диаметра получаемых ОУНТ, но и в значительном повышении степени активации катализатора и скорости роста нанотрубок. Кроме того, чрезмерные концентрации этилена снижают как производительность синтеза, так и характеристики пленки из-за возможного

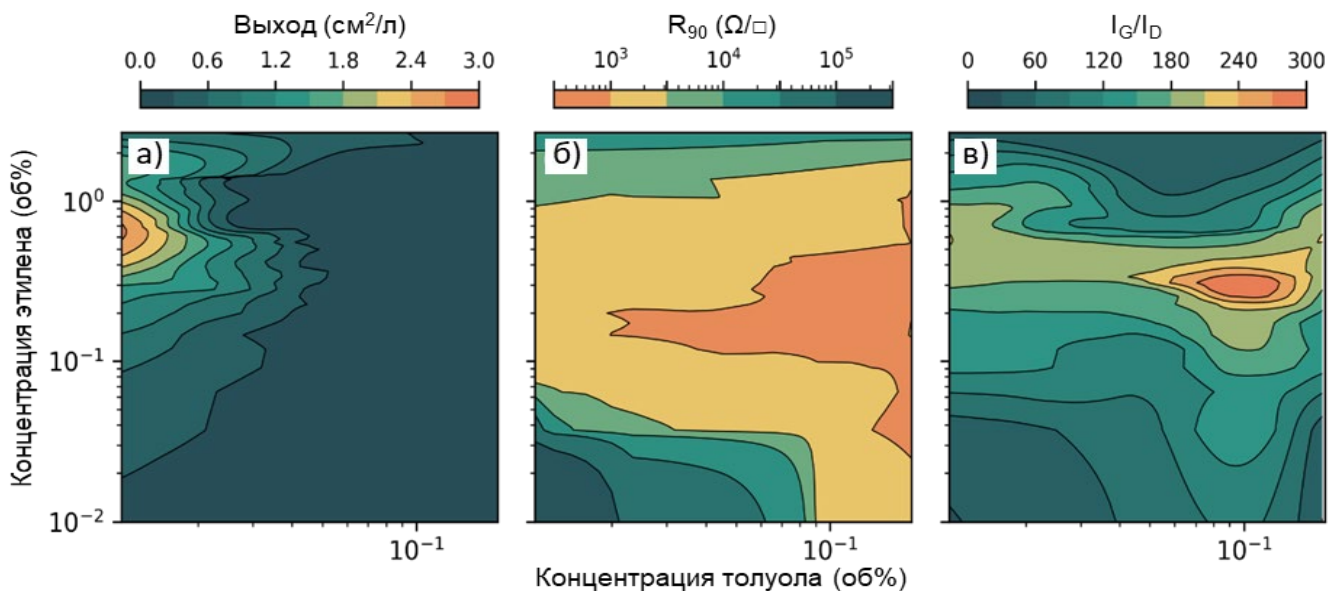


Рисунок 11 – Взаимосвязь взаимного влияния толуола и этилена на выход ОУНТ (а), R_{90} (б) и I_G/I_D (в). Скорость подачи ферроцена была установлена на уровне 65 мкг/мин; $T=1050^\circ C$

зауглероживания катализатора. Тoluол же, будучи более стабильной молекулой, чем этилен, снижает степень активации катализатора и тем самым выход. Однако, толуол, как единственный источник углерода, практически не активирует катализатор на основе Fe, предположительно из-за низких уровней пересыщения углеродом, а оптимальный с точки зрения R_{90} режим находится не в зоне чистого толуола или этилена. Следует отметить, что

гибридный источник также позволяет получать низкие значения R_{90} (ключевой показатель для прозрачных проводников) прикратно больших значениях выхода (Рисунок 12).

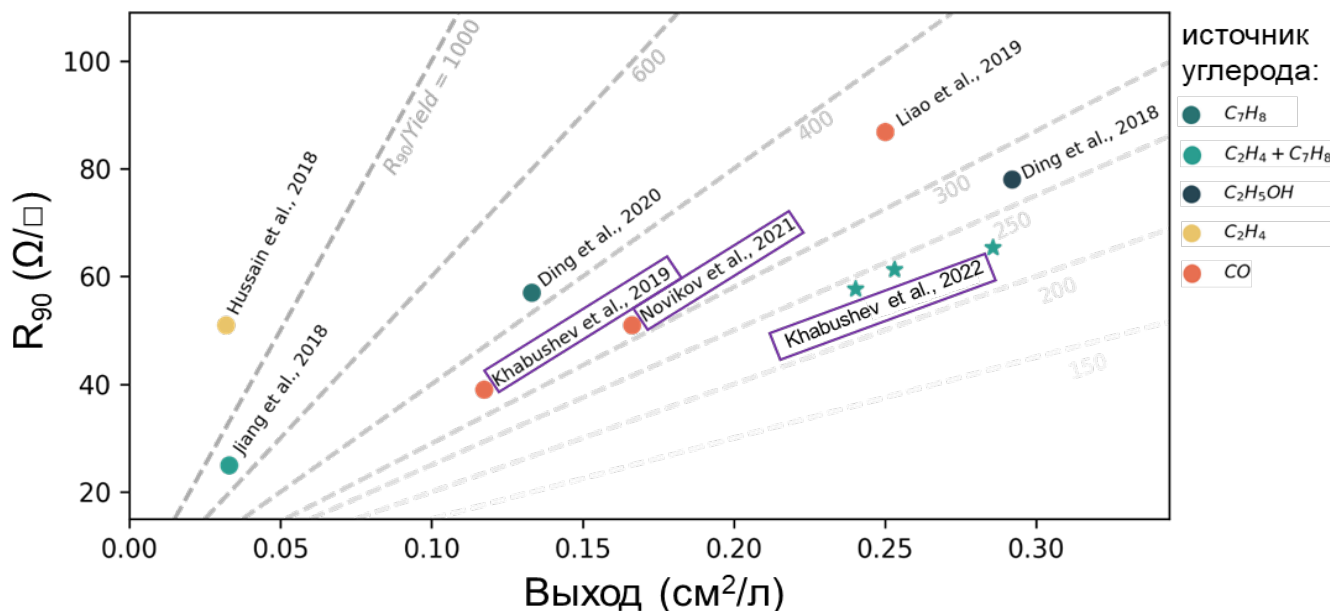


Рисунок 12 – Сравнительный анализ в области создания прозрачных электродов на основе легированных ОУНТ, полученных методом аэрозольного CVD. Цветами обозначены разные источники С, фиолетовыми квадратами – работы, выполненные в рамках диссертации

Четвертая глава диссертации посвящена использованию методов машинного обучения для ускоренной оптимизации параметров синтеза. Действительно, множественность «входных» (температурный профиль, парциальные давления источника углерода, промоторов и предшественника катализатора с реакционной смеси, общее давление в системе, время контакта, распределение потоков, природа и состав катализатора, и т.п.) и «выходных» параметров синтеза ОУНТ (распределение по диаметру, распределение по длине, дефектность, сопротивление, размер агломератов, выход и пр.) 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 параметров. 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 невозможностью «фиксации» и изучения нанометровой аэрозольной частицы на основе железа, движущейся в неизотермическом поле, существенно ограничивают «классический» подход по оптимизации процесса, основанный на поэтапном изучении технологии начиная с атомарного уровня и вплоть до уровня всей установки. В связи с этим была изучена возможность интеграции методов машинного обучения, проявивших себя в последнюю декаду для многопараметрических задач, в синтез ОУНТ (Рисунок 13а).

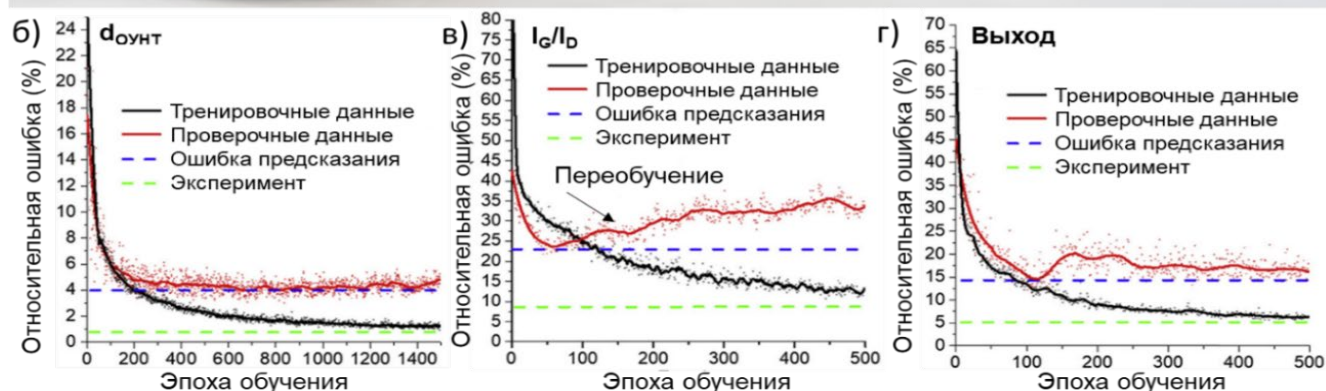
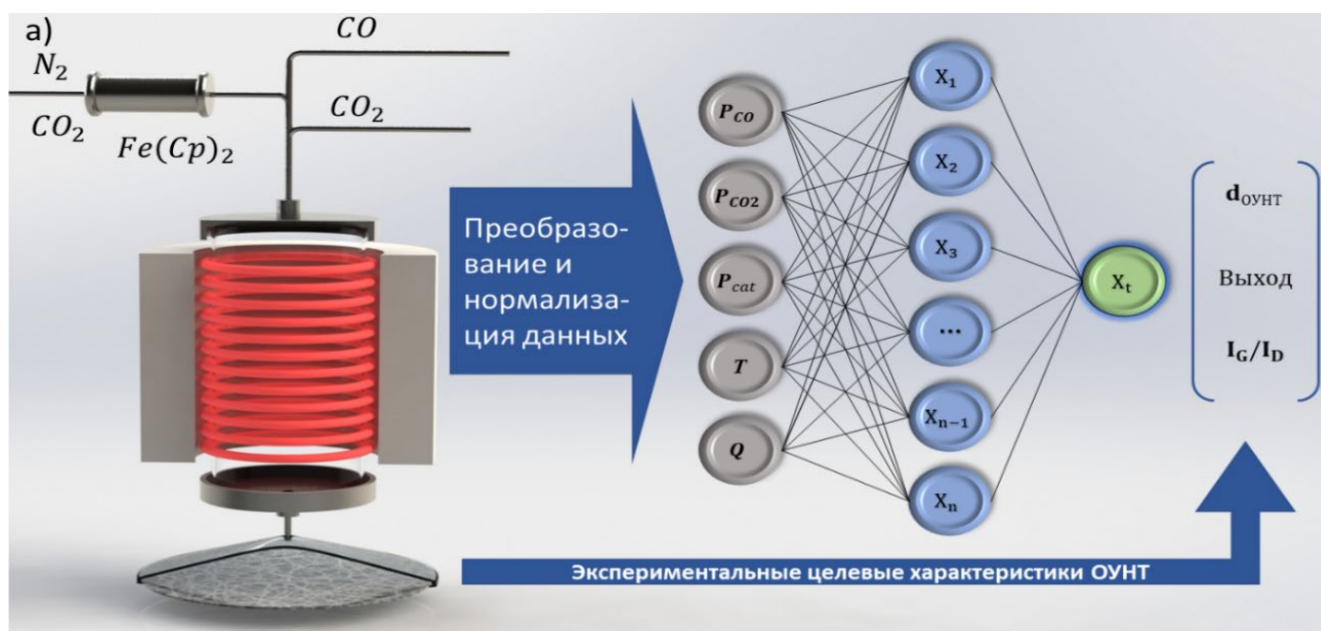


Рисунок 13 – Схематичное представление иерархической архитектуры экспериментальной установки и «подключения» к искусственной нейронной сети (ИНС) для прогнозируемого синтеза ОУНТ (а). Эволюция относительной ошибки оценки ключевых параметров синтеза ОУНТ во время обучения ИНС. Значения соответствующих экспериментальных ошибок и ошибок прогнозирования составляют 0,7% и 4,0% (диаметр нанотрубок; (б)), 8% и 23% (I_G/I_D ; (в)), 5% и 14% (выход; (г))

Используя набор данных из 98 экспериментальных точек, связывающих пять входных и три выходных параметра синтеза нанотрубок (Рисунок 13а), была разработана искусственная нейронная сеть (ИНС) на языке программирования Python с использованием библиотеки нейронных сетей с открытым исходным кодом Keras. Экспериментальные результаты подвергались нормализации, аугментации (в пределах экспериментальной погрешности) и случайному разбиению на обучающие (80%) и проверочные (20%) наборы данных. Обучение ИНС (Рисунок 13б-г) может быть представлено в виде простого итерационного алгоритма, состоящего из набора эпох: за прямым распространением входных векторов по ИНС следует обратное распространение ошибок (распределение ошибок для узлов для коррекции весов). После определенного количества эпох (итераций) мы, естественно, наблюдали обычное для ИНС переобучение, которое может быть связано со слишком подробным описанием обучающих данных, что

не позволяет точно обработать данные тестирования. Стоит отметить, что погрешности оценки ИНС на даже такой малой выборке показывают значения, сравнимые с экспериментальными ошибками, подтверждая тем самым принципиальную возможность использования методов машинного обучения для оптимизации параметров роста ОУНТ. Метод ИНС не является единственным подходом в области машинного обучения. Метод опорных векторов использовался для демонстрации возможности ускоренной оптимизации параметров синтеза нанотрубок. Используя набор данных, описывающий влияние CO_2 и температуры на эквивалентное поверхностное сопротивление (R_{90} ; Рисунок 14) для процесса на основе реакции Будуара, была показана возможность восстановления поверхности в химическом пространстве, что позволило получить пленки с одним из самых низких R_{90} среди ОУНТ – 39 Ом/кв.

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. Исследуя влияние объема данных, полученных для гибридного источника углерода в количестве 369 точек, на среднюю абсолютную ошибку в процентах, обнаружено, что при достижении ~250 точек дальнейшего значимого увеличения точности оценки ИНС не происходит, что, по-видимому, связано с нестабильностью неучтенных в рамках модели параметров (Рисунок 15а). При сравнении же методов машинного обучения между собой было обнаружено (Рисунок 15б), что «сложные» модели (ИНС, экстремальное повышение градиента (XGBoost), метод опорных векторов) в среднем обеспечивают более высокую точность; однако, неожиданным оказался тот факт, что «простые модели» адекватно справлялись с предсказанием таких параметров как диаметр и дефектность, в то время как с такими комплексными переменными как R_{90} и выход (сами являются суперпозицией многих выходных параметров) их точность резко падала. Полученные результаты открывают путь к автономному изучению химического пространства аэрозольного синтеза ОУНТ, а также иллюстрируют возможность целевой оптимизации процесса.

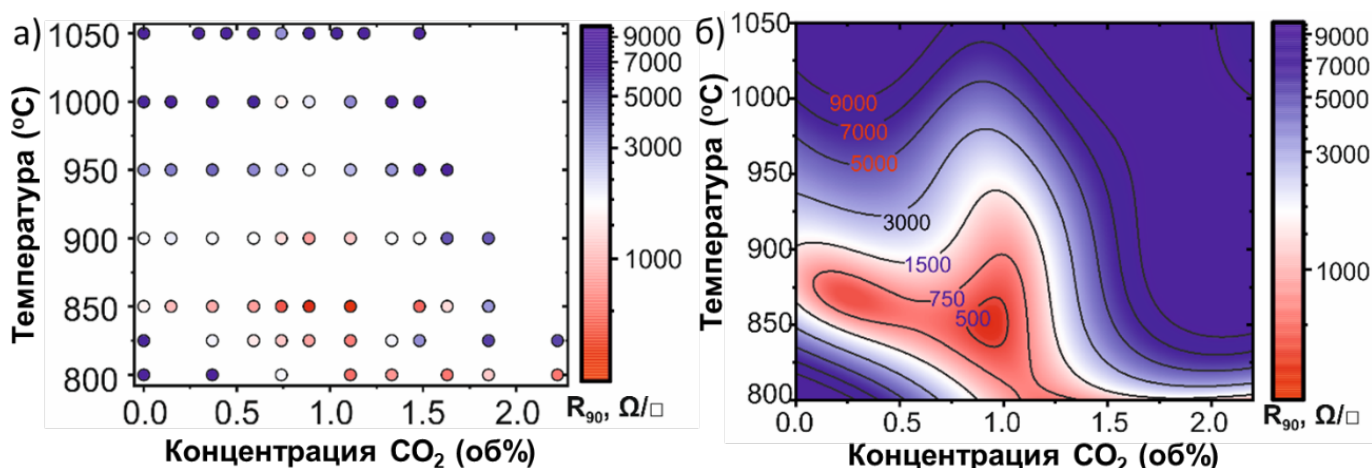


Рисунок 14 – Влияние параметров роста ОУНТ (а) на эквивалентное поверхностное сопротивление полученных пленок. (б) – контурный график R_{90} , предсказанного моделью на основе опорных векторов, подготовленной на основе экспериментального набора данных(а)

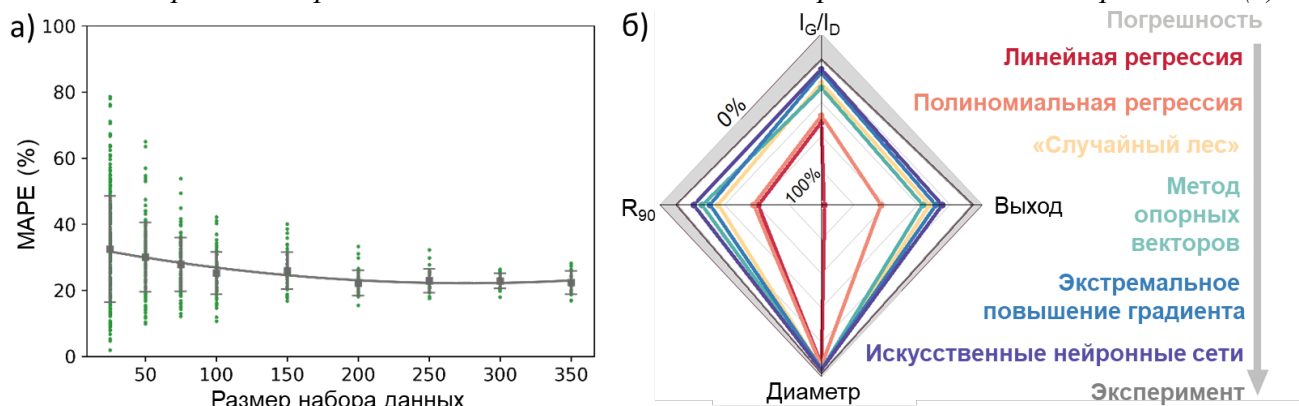


Рисунок 15 – Влияние размера обучающего набора данных на среднюю абсолютную ошибку в процентах (МАРЕ) модели на основе ИНС для предсказания R_{90} (а). Соотношение размеров обучающих и тестовых данных было сохранено постоянным на уровне 4:1. Зелеными точками обозначено каждое повторение. Серые полосы ошибок обозначают среднее значение и стандартное отклонение для каждого размера обучения. (б) – радиальная диаграмма, отображающая оценки МАРЕ, полученные для различных методов машинного обучения и экспериментальную погрешность (серая зона), для основных параметров синтеза ОУНТ: выход, диаметр, I_G/I_D («обратная дефектность») и R_{90}

Пятая глава диссертации посвящена тандемному подходу для тонкой настройки аэрозольного синтеза. Аэрозоль ОУНТ является уникальным объектом для изучения. Действительно, хотя ряд важных эксплуатационных характеристик нанотрубок может быть настроен 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.

Первый раздел пятой главы посвящен модификации ОУНТ непосредственно в аэрозольной среде. Представляя собой класс материалов с широким набором потенциальных «способов свертки графенового листа» (хиральности), ОУНТ после синтеза представляют 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 актуальной задачей. За годы исследований были предложены и реализованы различные подходы, которые, однако не лишены своих ограничений, например, сообщения 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 лимитированы 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 (Рисунок 16а). Показано, что при обработке аэрозоля нанотрубок в диапазоне температур 550 – 700 °С в среде закиси азота (10 – 60 об. %, время контакта порядка 6 с) происходит снижение доли металлических ОУНТ в пленке, регистрируемое с помощью оптической спектроскопии (Рисунок 16б), спектроскопии комбинационного рассеяния, а также температурной зависимости сопротивления (Рисунок 16в), изменяющей свой характерный вид с металлической на полупроводниковую. Важно отметить, что обработка при $T \sim 600$ °С не приводит к существенному росту дефектности или снижению длины оставшихся ОУНТ. На основе метода были созданы и изучены полевые транзисторы на основе тонких субперколяционных ОУНТ на Si/SiO₂ с золотыми контактами с хромовых подслоем. При изучении более чем 7000 уникальных устройств (Рисунок 16г), показано, что обработка N₂O увеличивает соотношение токов во включенном и выключенном состоянии, а также сопротивление пленки, существенно повышая долю устройств с соотношением $> 10^2$.

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 р- или п- 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 сложившаяся в области концепция смещения уровня Ферми тем или иным способом, включающая в себя не только внедрение гетероатомов в структуру материала (классическое определение легирования для

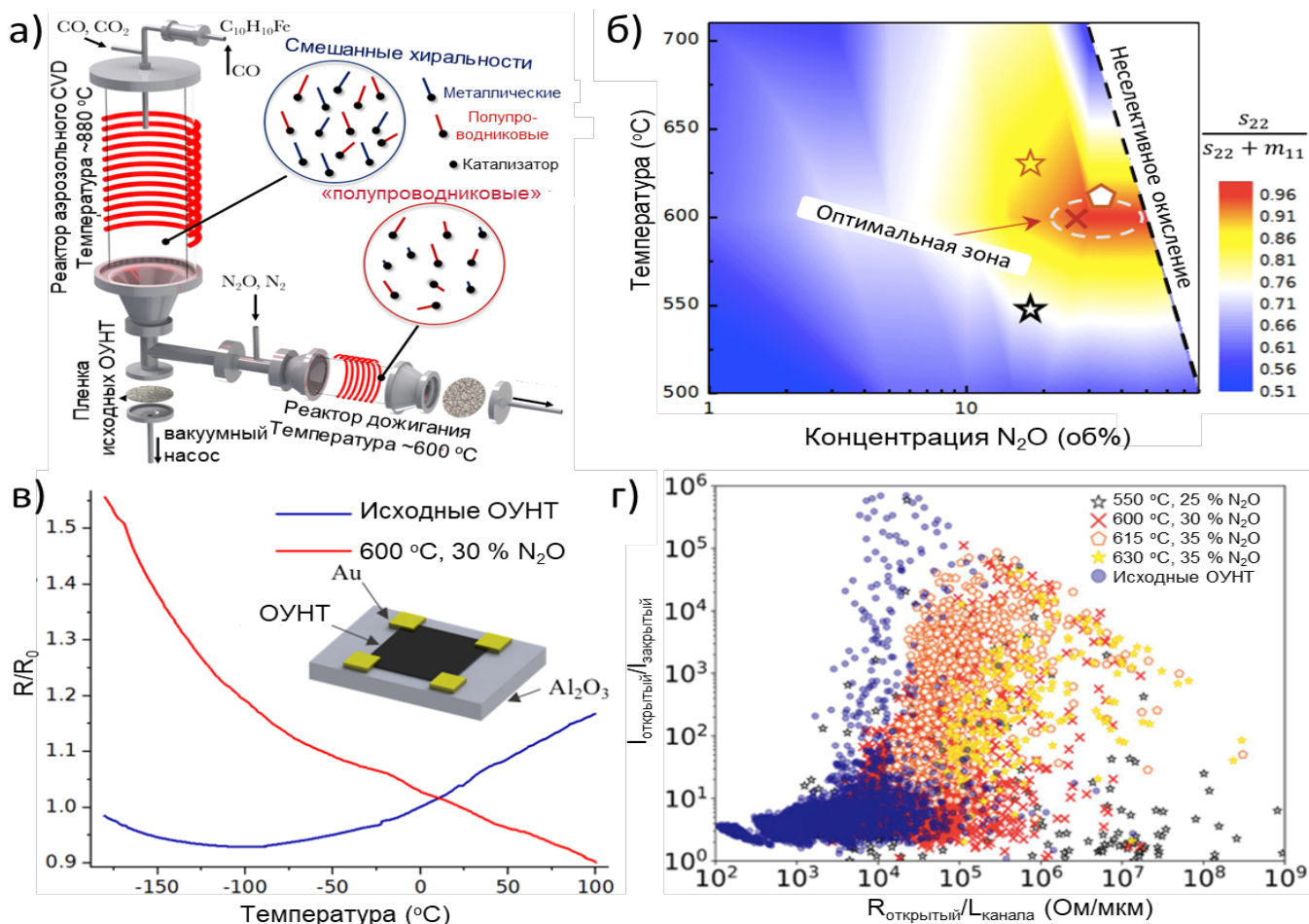


Рисунок 16 – Схема тандемного подхода для селективного окисления металлических ОУНТ с N_2O (а); зависимость относительного соотношения площадей пиков оптических переходов в полупроводниковых (S_{22}) и металлических ОУНТ (M_{11}) от концентрации N_2O и T в реакторе дожигания (б); зависимость относительного сопротивления от T для исходных (синяя линия) и ОУНТ, обработанных при $600^\circ C$ и 30 об. % N_2O , врезка иллюстрирует схему четырехзондового измерения сопротивления по методу ван дер Пау (в); распределение нормированного на длину канала сопротивления в открытом состоянии к соотношению токов полевых транзисторов для исходных (синие круги) и обработанных N_2O ОУНТ (другие знаки; г)

полупроводников), но и смещение за счет адсорбции веществ (адсорбционное легирование) или в результате воздействия внешнего поля (например, электрохимическое легирование или полевой эффект). 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, $HAuCl_4$, которое эффективно, позволяя получить рекордные значения, но снижает прозрачность электрода, увеличивает блеск, а также аналогично нестабилен; стабильные оксиды металлов, напротив не обладают высокой эффективностью.

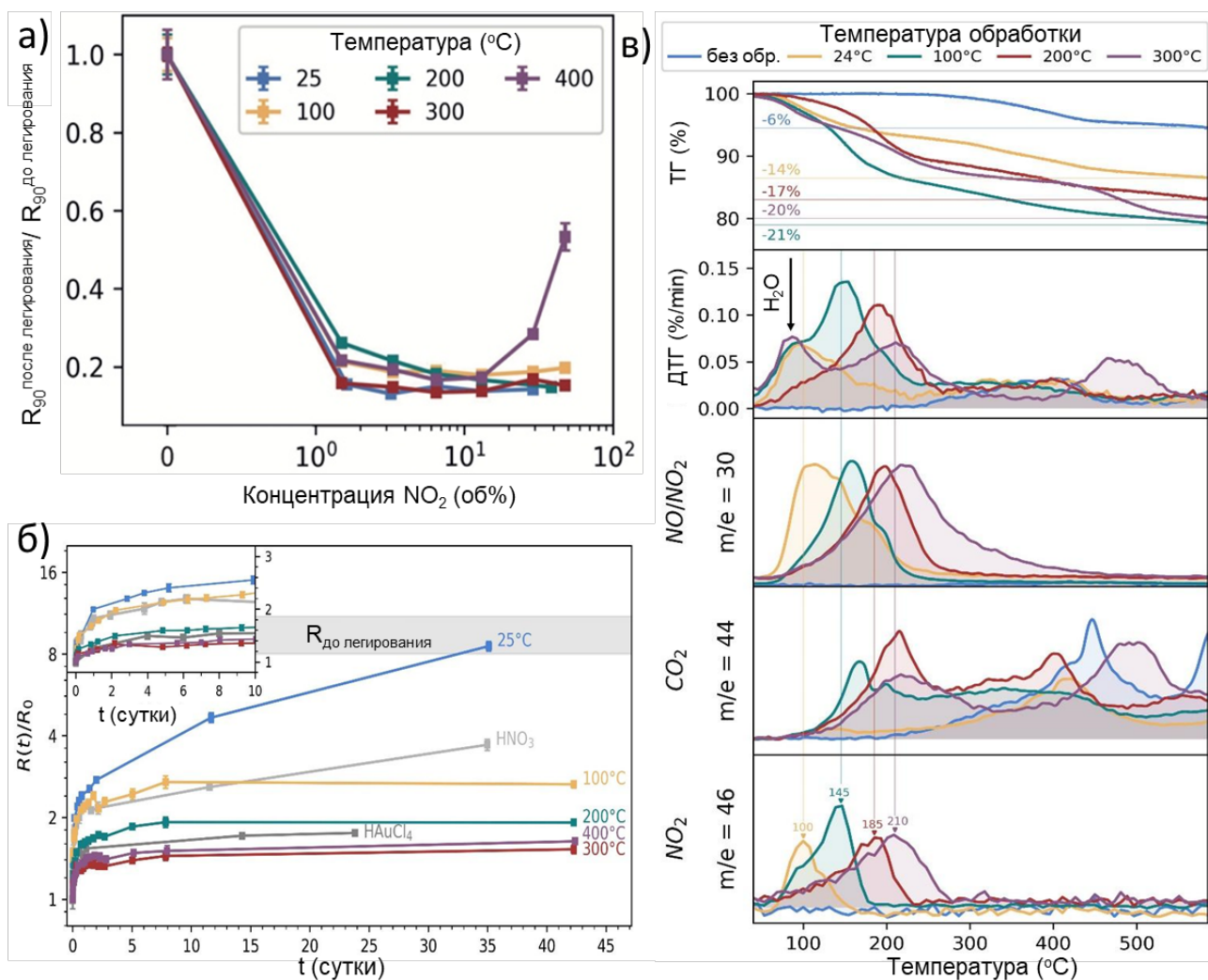


Рисунок 17 – Зависимость степени снижения эквивалентного поверхностного сопротивления (а) от концентрации NO_2 и температуры во втором реакторе тандемной установки. (б) – стабильность легирования 10 об. % NO_2 при разных температурах, а также HNO_3 (светло-серая кривая) и $HAuCl_4$ (темно-серая кривая); серой зоной показано исходное сопротивление. (в) – термический анализ (термогравиметрия; ТГ) и термопрограммируемая десорбция (ТПД) для разных соотношений массы к заряду, измеренных масс-спектрометрией) ОУНТ, обработанных 10 об.% NO_2 при различных температурах, а также исходной пленки ОУНТ

В данном случае было реализовано адсорбционное легирование тонких пленок ОУНТ с помощью диоксида азота. Эффективность легирования NO_2 была известна давно, однако, стабильность была крайне низкой. В ходе исследований обнаружено, что при обработке аэрозоля ОУНТ эффективность легирования слабо зависит от концентрации диоксида азота или температуре во второй печи тандемной установки (Рисунок 17а), кроме высоких концентраций при 400 °С, приводящих к окислению. Тем не менее, стабильность легирования (Рисунок 17б) существенным образом зависит от температуры. При сравнении с наиболее распространёнными в литературе агентами (HNO_3 и $HAuCl_4$), показана высокая стабильность легирования. При изучении методами термогравиметрии, комбинированной с масс-спектрометрией (Рисунок 17в), а также инфракрасной

спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, обнаружено, что увеличение температуры обработки приводит к увеличению энергии адсорбции NO_2 на поверхности нанотрубок, что объясняет возросшую стабильность легирования, а также увеличение доли компонента пика $\text{N}1s$ на 407,1 эВ, которая была отнесена к форме нитрата (NO_3^-). Таким образом, впервые получен оригинальный метод легирования, обладающий одновременно высокой эффективностью, высокой стабильностью и не приводящий к снижению прозрачности электрода. Следует отметить, что предложенный тандемный метод легко встраиваем в технологию аэрозольного синтеза, так как NO_2 является легко конденсируемым газом может быть выделен из потока впоследствии, не требуя существенного изменения системы.

В качестве метода тандемной функционализации аэрозоля УНТ 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 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622)), осаждаясь затем на поверхность заранее подготовленной пленки ОУНТ. 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.

Второй раздел пятой главы посвящен модификации ОУНТ при осаждении во внешних полях. Осаждение аэрозоля ОУНТ с целью формирования тонкой пленки или индивидуальных ОУНТ на подложке, как правило, производится с помощью фильтрации на нитроцеллюлозной мембране или диффузионно, соответственно. Известны процессы осаждения нанодисперсных аэрозолей во внешних полях, например, под действием электростатических сил. Термофоретическое осаждение (осаждение аэрозольных частиц в поле градиента температур на холодную подложку) известно для углеродных нанотрубок и используется для нанесения на твердую подложку одиночных УНТ или тонких пленок. В рамках работы впервые предложено использование термофоретического осаждения для одностадийного получения ориентированных пленок нанотрубок. Для этого градиент температуры, который приводит к образованию термофоретической силы, осаждающей аэрозольные ОУНТ, был скомбинирован с нормальным для неё усилием сдвига по направлению газового потока (имеющим существенное значение для аэрозольных цилиндрических частиц при $\text{Re} > 1000$ согласно литературным данным), которое ориентирует нанотрубки вдоль потока. При изучении эффективности осаждения показано, что скорость потока и градиент температур связаны прямым образом для ОУНТ, что согласуется с литературными данными (Рисунок 18а). Сравнивая с аналогичными пленками нанотрубок, полученными фильтрацией (случайное ориентирование; Рисунок

18б) и используя $\nabla T \sim 20\,000\text{ K/см}$ и скорости потока выше 5 л/мин, показано осаждение ориентированных ОУНТ, обладающих анизотропией по результатам исследования R_{90} (Рисунок 18в), морфологии (Рисунок 18г) и поляризации света.

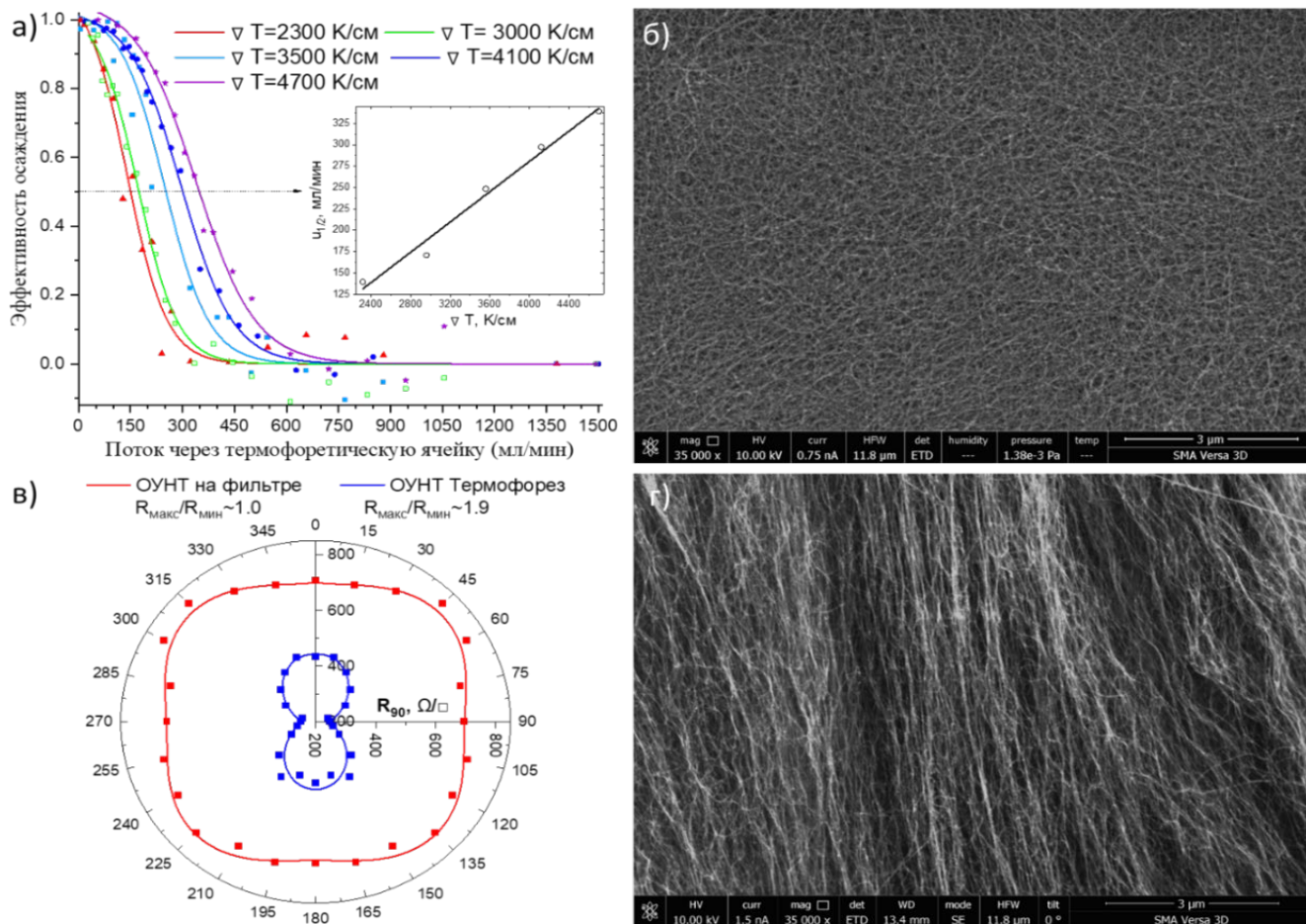


Рисунок 18 – Зависимость эффективности термофоретического осаждения ОУНТ при различных скоростях потока через ячейку и различных температурных градиентах (а); на вставке показана скорость потока, необходимая для осаждения половины аэрозольных частиц ($u_{1/2}$) при различных температурных градиентах; типичные снимки РЭМ тонких пленок ОУНТ, полученных при осаждении на фильтре (б) и в термофоретической ячейке при скорости потока в 5 л/мин и $\nabla T \sim 20\,000\text{ K/см}$ (в); (г) – угловая зависимость R_{90} в полярных координатах для пленок, осажденных на фильтр (красная) и в термофоретической камере (синяя)

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 (Рисунок 2б) позволяло ожидать возможность селективного осаждения частиц (Рисунок 19). Следует отметить, что фотофоретические силы являются намного более слабыми нежели термофоретические, и моделирование процесса осаждения показало (Рисунок 19а), 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. При изучении осаждения обнаружено, что без света ОУНТ диффузионно осаждаются (Рисунок 19б) с эффективностью порядка 3 % (Рисунок 19в), а при включении света совместное диффузионное и фотофоретическое осаждение (Рисунок 19г) позволяют достичь существенно большей эффективности порядка 13 %. Последующее изучение осаждения нанотрубок под действием лазера с длиной волны порядка 1550 нм показало обогащение ансамбля нанотрубок фракцией полупроводниковых ОУНТ, для которых данная длина волны соответствует оптическому S_{11} переходу между сингулярностями ван Хова, делая их более восприимчивыми к фотофорезу.

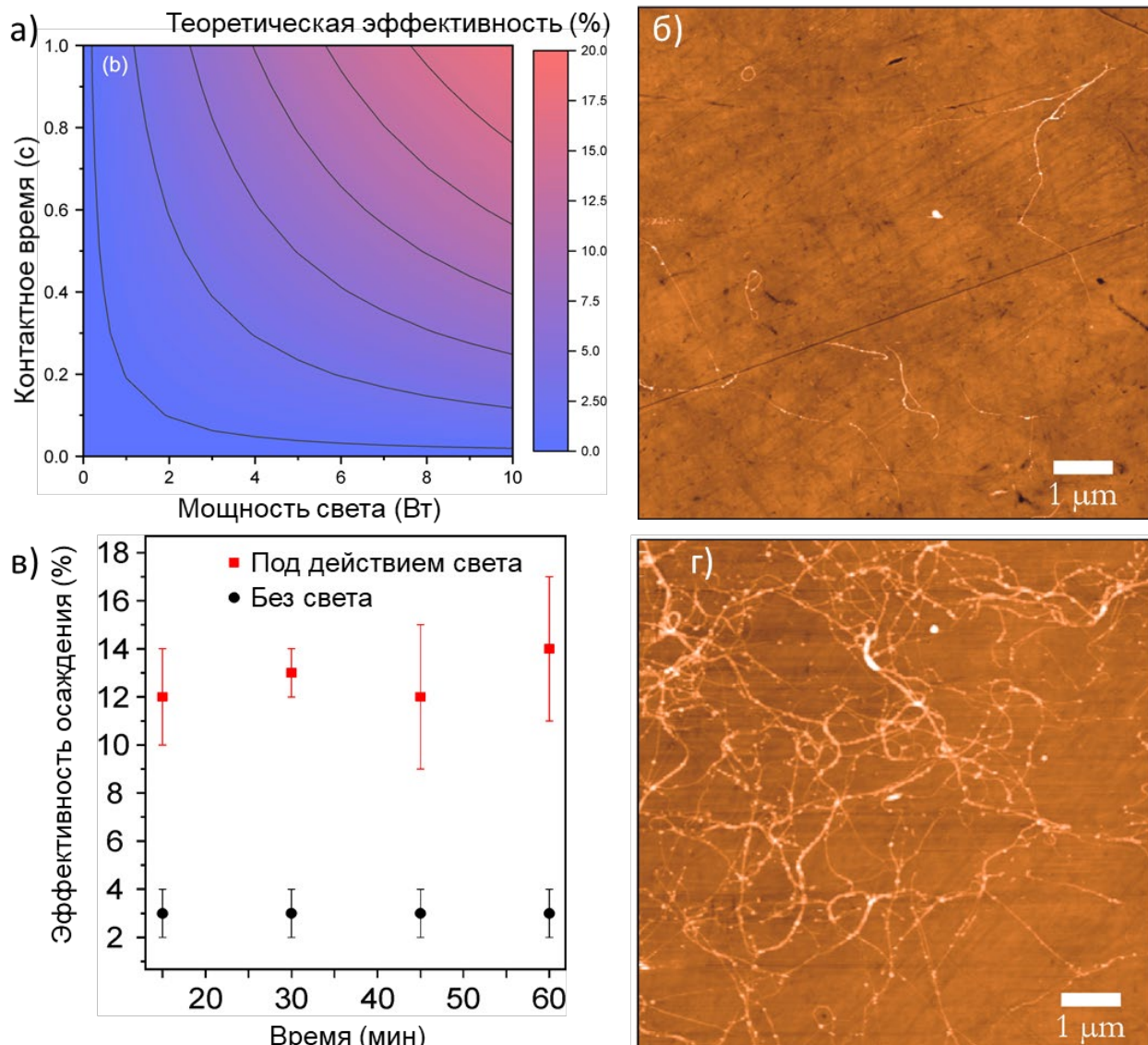


Рисунок 19 – Теоретическая эффективность фотофоретического осаждения в зависимости от времени контакта ОУНТ и мощности источника излучения (а). Экспериментальная эффективность фотофоретического осаждения с временем контакта в 0,3 с в эффективной мощностью ~ 6 Вт (в), полученная на основе данных атомно-силовой микроскопии (АСМ) без (б) и при облучении (г)

Третий раздел пятой главы посвящен созданию узоров из тонких пленок ОУНТ (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 наиболее рациональным подходом. В ходе 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, достигается закупоривание определенных областей фильтра, позволяющее одностадийно получать узор, аналогичный маске. Например, при создании пленок ОУНТ с узором решетки с помощью данного метода (Рисунок 20а) показана возможность снижения эквивалентного поверхностного сопротивления до 12 раз, что согласуется с теоретической оценкой, сделанной для решетчатой геометрии (Рисунок 20б). Более того, полученные узорчатые пленки могут быть использованы в качестве дифракционных решеток (Рисунок 20в) для терагерцового (ТГц) диапазона частот, который считается перспективным для создания связи шестого поколения (6G). Интеграция же узоров с возможностью растяжения пленок на эластомере позволяет получать различные ТГц элементы. Например, в сотрудничестве с коллегами из МФТИ, ИТМО, ИОФ РАН и др. в рамках междисциплинарных работ с помощью метода селективного закупоривания мембраны полимером были созданы растягиваемые ТГц линзы Френеля, а также спиральные зонные пластины, которые при различном взаимном угле поворота позволяют изменять интенсивность и фазу ТГц пучка, а «растягиваемость» позволяет подстраивать фокусное расстояние. Эффективность спирали связана с числом витков, поэтому был разработан метод сухого впрессовывания шаблона в фильтр (Рисунок 20г), позволяющий довести структурирование узоров пленок (Рисунок 20д) до микронных размеров (Рисунок 20е). Таким образом, в рамках работы впервые была показана возможность создания независимых массивов взаимодействующих между собой пленок ОУНТ.

На основе выполненных работ была предложена концепция многоуровневой настройки тонких пленок ОУНТ (Рисунок 20ё). Выделены пять уровней организации пленок из углеродных нанотрубок, которые применимы также к другим продуктам, таким как аэрогели и леса. Каждый уровень представляет собой комбинацию элементов предыдущего уровня, обеспечивающих новые характеристики или возможности, недоступные для элементов предыдущего уровня по отдельности:

- I. Первичный – «атомарный/молекулярный» уровень, включающий такие явления, связанные с нанотрубками, как атомная структура, хиральность, диаметр, дефекты, количество стенок и химическая функционализация.

II. Вторичный – «супрамолекулярный», описывающий взаимодействие отдельной нанотрубки в целом с другими наночастицами или фазами и включающий агрегацию, ван дер Ваальсовы взаимодействия, покрытие поверхности и иммобилизацию.

III. Третичный уровень описывает взаимную ориентацию строительных блоков пленки – агрегатов нанотрубок на уровне морфологии.

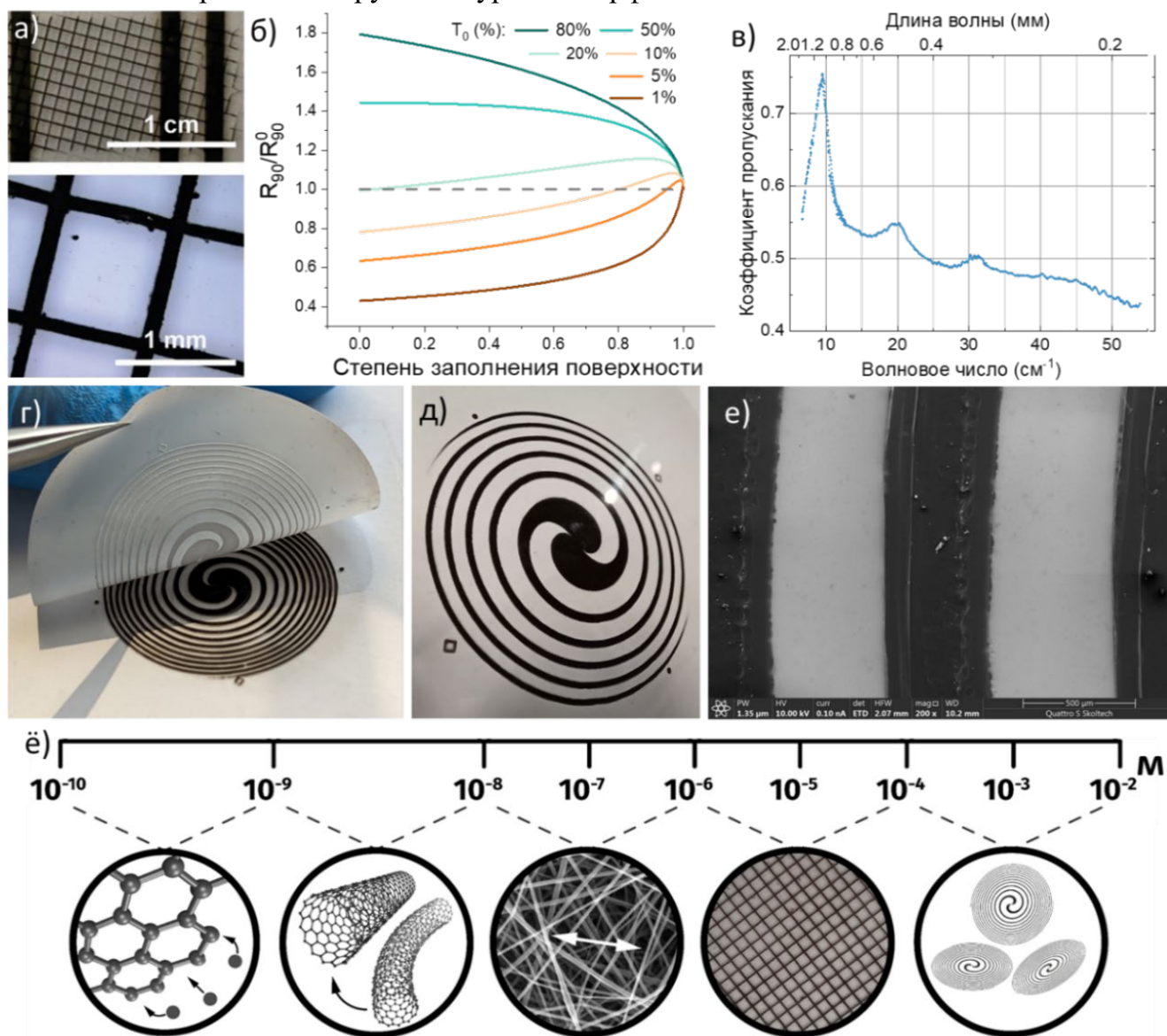


Рисунок 20 – Фотографии пленок ОУНТ с решетчатым узором с шагом в 1 мм (а); теоретические зависимости относительного изменения R_{90} от степени заполнения поверхности ОУНТ и прозрачностью участков в видимом диапазоне для решетчатого узора(б); спектр коэффициента пропускания свободнойстоящей решетчатой пленки ОУНТ с периодом 1 мм и шириной полос из 0,1 мм (в); (г) фотография изготовления спиральной зонной пластины на этапе импринтинга узора с со стального трафарета на нитроцеллюлозный фильтр; спиральная зонная пластина на основе ОУНТ на эластомере (д) и снимок РЭМ тонкой пленки, демонстрирующей отсутствие ОУНТ между кольцами в пластине (е). (ё) – схематичное представление концепции многоуровневой настройки свойств пленок ОУНТ

- IV. Четвертичный – «внутрипленочный» уровень - относится к микроструктуре пленки ОУНТ в целом.
- V. Пятый, «межпленочный» уровень, описывающий взаимодействие пленок ОУНТ между собой.

Таким образом, чтобы раскрыть весь потенциал ОУНТ, крайне важно оптимизировать материал для конкретных применений с учетом всей организационной иерархии.

Шестая глава диссертации посвящена созданию многофункциональных мембран на основе свободностоящих пленок ОУНТ. Тонкие пленки ОУНТ характеризуются помимо высокой проводимости, достигающей $5 \cdot 10^6$ См/м, низкой плотностью вплоть до нескольких мг/мл, высокой прочностью (усилие на разрыв в несколько десятков МПа) и значительно адгезией к большинству известных материалов. Комбинация последних двух характеристик позволяет создавать сверхтонкие свободностоящие пленки, способные выступать перспективными защитными мембранами (аэрозольные фильтры), нагревателями воздушного потока, инфракрасными болометрами (детекторы на основе термисторов) и т.д. В настоящей работе свободностоящие пленки (Рисунок 21а) изучались в качестве защитных мембран для литографии в глубоком ультрафиолете, регенерируемых резистивным нагревом (Рисунок 21б). Показано, что обработка при давлениях менее 1 Па в течение 2 минут при 1600 °С приводит к практически полному удалению остатков железного катализатора. Показано, что удаление остатков Fe практически не влияет на прозрачность пленки (вклад в оптическую плотность на уровне полутора процентов) и R_{90} , однако повышает ряд эксплуатационных характеристик болометров и ультразвуковых источников на основе ОУНТ. Помимо испарения частиц, находящихся непосредственно в пленке, резистивный нагрев может быть использован и для очистки ОУНТ. Так, одной из актуальных задач в литографии в глубоком ультрафиолете (EUV) является защита фотомаски от источника ультрафиолета, представляющего собой упрощенно плазму на основе олова, нагреваемую лазером. Помимо полезного излучения с максимальной интенсивностью в области 13,5 нм источник «генерирует» ионы, частицы олова и другие частицы, загрязняющие технологические компоненты, особенно фотомаску, стоимость которой может достигать до десятков миллионов рублей. Мембраны ОУНТ один из наиболее перспективных материалов для защитной мембраны ввиду высокой механической прочности при значительной прозрачности и стабильности при облучении глубоким ультрафиолетом. В текущей диссертации развита оригинальная технология по регенерации мембран ОУНТ посредством резистивного нагрева. Действительно, ввиду отсутствия химического взаимодействия между оловом и углеродом даже при температурах, на которых Sn становится летучим, возможно полное испарение Sn, которое было показано с помощью комбинации РЭМ и ЭДС (Рисунок 21г, д), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), а также оптической спектроскопии (Рисунок 21в), благодаря которой также была показана возможность многократной регенерации без снижения эксплуатационных

свойств. В сотрудничестве с Институтом спектроскопии РАН настоящая оригинальная технология была успешно испытана на промышленном источнике на основе Sn-In.

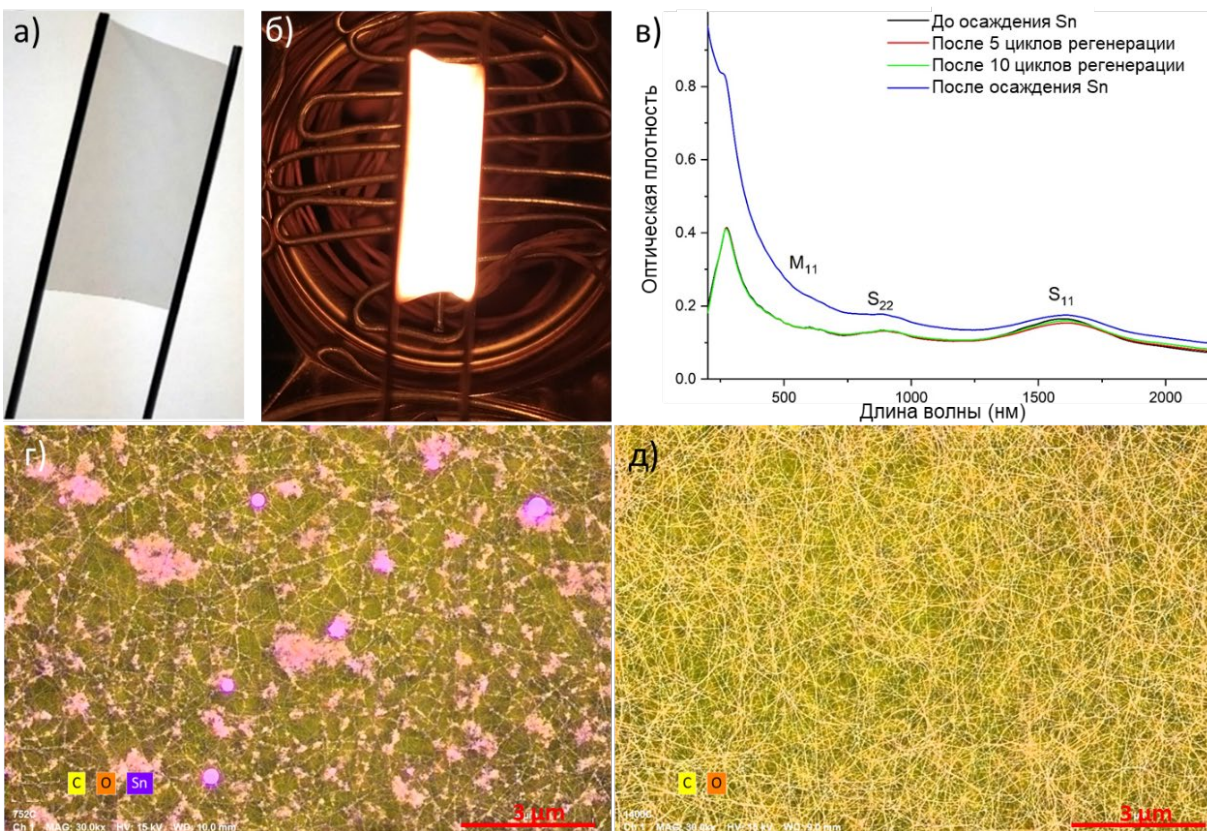


Рисунок 21 – Фотографии свободстоящих пленок ОУНТ, закрепленных на стальных электродах: (а) – при комнатной температуре, (б) – нагретая резистивно; оптические спектры пленок ОУНТ до покрытия Sn (черная линия), после осаждения Sn (синяя линия) и после 5 (красная линия) и 10 (зеленая линия) циклов регенерации (v). Картирование снимков РЭМ методом энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС; шкала – 3 мкм; С – желтый, Sn – фиолетовый) пленок ОУНТ, покрытых Sn частицами (г), и после нагрева (3 мин; 1400 °С; д)

Седьмая глава диссертации посвящена модификации тонких пленок для создания электронных устройств. Одной из актуальных задач для создания прозрачных электродов на основе тонких пленок ОУНТ является равномерное легирование. В настоящем цикле работ была разработана новая технология аэрозольной модификации тонких пленок (Рисунок 22а) на основе компрессорного небулайзера, позволяющего получить частицы $\text{HAuCl}_4/\text{EtOH}$ размером порядка 11 мкм. В отличие от аналогов метод аэрозольного легирования позволил смещать уровень Ферми для металлических и полупроводниковых нанотрубок (Рисунок 22б) постепенно и контролируемо, открывая путь к таргетированной модификации. Тем не менее, адсорбционная модификация тонких пленок не позволяет перестраивать характеристики пленок (в первую очередь проводимость) в режиме реального времени. Подобного эффекта удалось достичь благодаря электрохимическому легированию. Используя трехэлектродную схему с тонкой пленкой ОУНТ в качестве рабочего электрода и ионной жидкостью

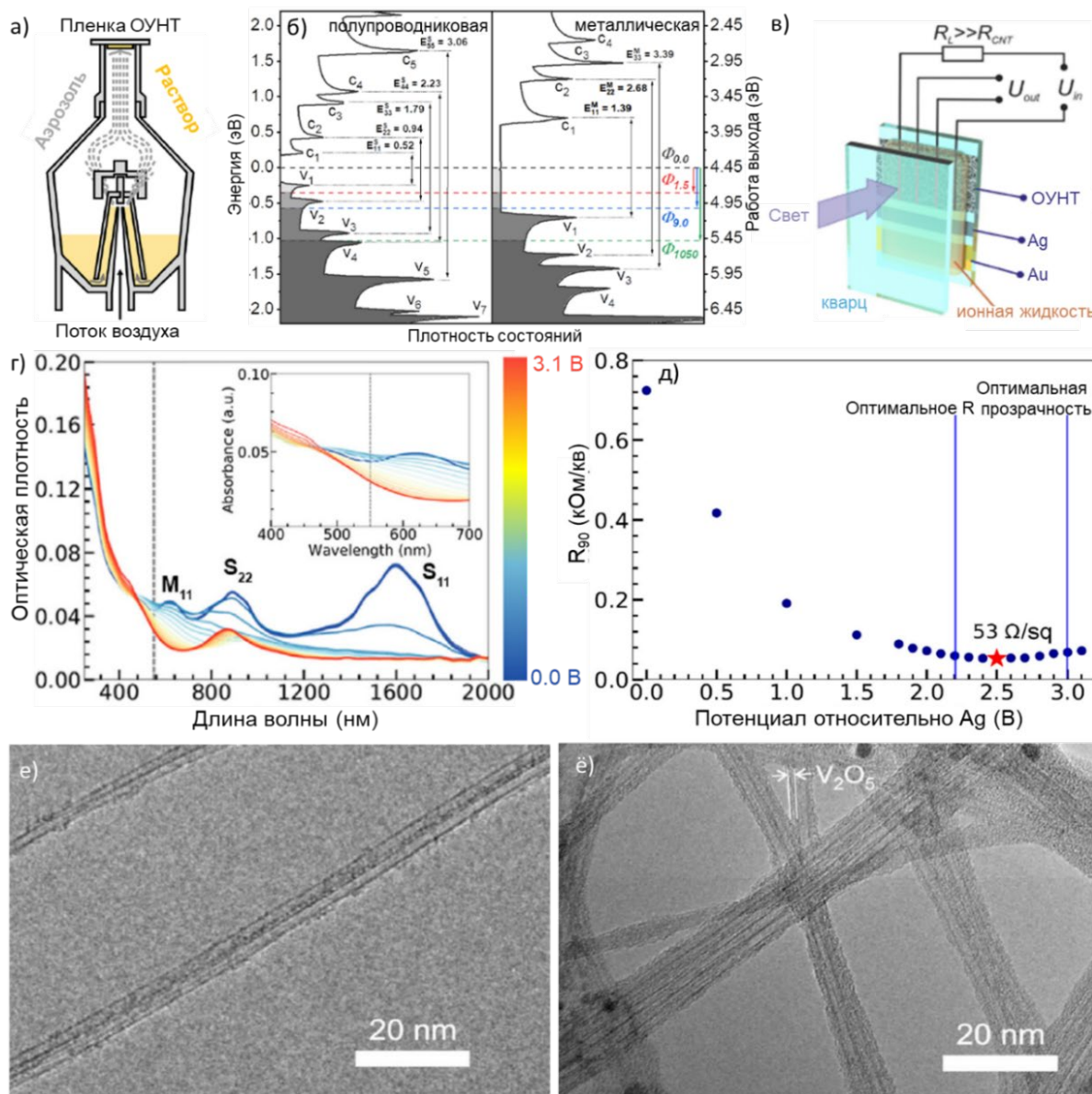


Рисунок 22 – Схема установки для аэрозольного легирования (а); (б) диаграммы плотности электронных состояний для полупроводниковой (20,9) и металлической (25,1) ОУНТ, а также, соответствующие различным временам легирования положения уровня Ферми; (в) схема электрохимической ячейки для измерения R_{90} ; изменение спектров ОУНТ в зависимости от приложенного потенциала (г); оптические спектры ОУНТ при изменении потенциала (на вставке – видимый диапазон). Зависимость R_{90} ОУНТ в электрохимической ячейке от потенциала (д); снимки ПЭМ исходных (е) и покрытых V_2O_5 (ё) ОУНТ

(гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия; $BMIM PF_6$) в роли электролита, была собрана прозрачная ячейка (Рисунок 22в), которая позволила обратимо настраивать спектр ОУНТ в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах (Рисунок 22г). Наблюдается постепенное исчезновение переходов между сингулярностями ван Хова ввиду смещения уровня Ферми. Также подобный подход варьировать сопротивление пленки (Рисунок 22д), открывая путь к созданию перестраиваемых устройств. Наконец,

для стабильного в долгосрочном периоде легирования ОУНТ был развит метод по золь-гель модификации тонких пленок, заключающийся в гидролизе триизопророксида ванадила (VTIP) в V_2O_5 . Показано, что при нанесении раствора VTIP/изопропиловый спирт методом центрифугирования (спин коатинг), испарение спирта приводит к гидролизу VTIP парами воды, содержащимися в воздухе, и последующей поликонденсации с образованием тонких и равномерных слоев аморфного V_2O_5 (Рисунок 22е, ё), обеспечивающего после полного протекания реакции высокую стабильность при наименьшем R_{90} для легированных оксидами металлов ОУНТ в 160 Ом/кв. Высокая проводимость нанотрубок, а также амбивалентность с точки зрения возможности р- 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. Разработанный метод аэрозольного легирования был также успешно применен для создания компонентов термоэлектрических генераторов. В качестве р-легирующего агента использовался $HAuCl_4$, а разветвленный полиэтиленимин (PEI) выступил компонентом для n-легирования. В ходе исследований показана возможность настройки не только сопротивления, но и коэффициента Зеебека (S ; Рисунок 23а). По итогам работы были созданы компоненты с наилучшей комбинацией характеристик в классе с точки зрения такого эксплуатационного показателя, как фактор мощности (произведение проводимости на квадрат коэффициента Зеебека; Рисунок 23б).

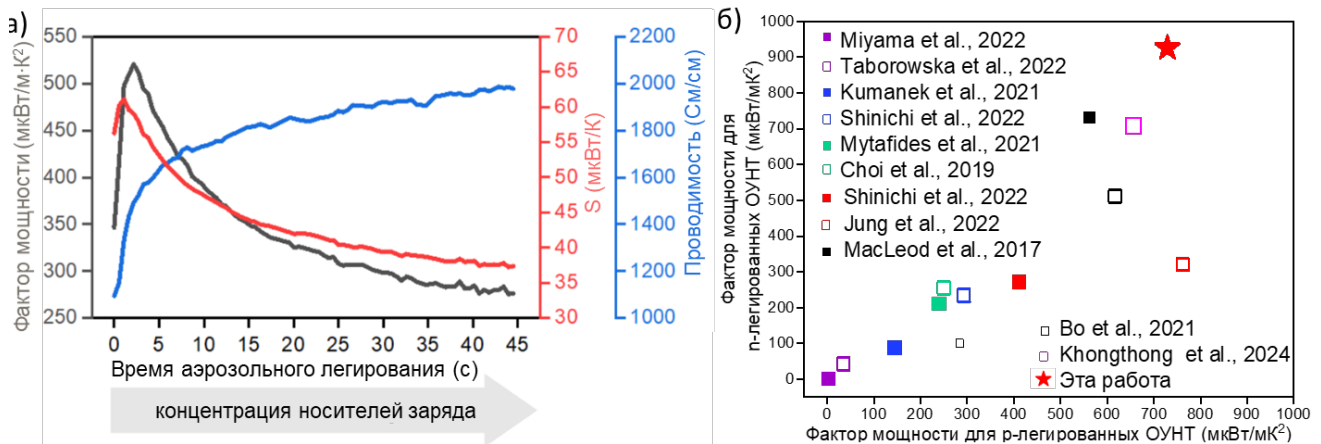


Рисунок 23 – Изменение фактора мощности (черная линия), коэффициента Зеебека (красная) и проводимости (синяя) при аэрозольном легировании 1 мМ $HAuCl_4$ /изопропиловый спирт (а).

Сравнение полученных результатов (красная звезда) с литературой для термоэлектрических на основе р- и n-легированных ОУНТ (б)

Восьмая глава диссертации посвящена новому методу синтеза однослойного графена. Задача синтеза исключительно однослойного графена с размером кристаллитов (здесь и далее мы под термином кристаллит графена понимаем устоявшийся в области стандарт пленки графена без межзеренных границ, выросший предпочтительно из одного зерна) 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, обуславливающие 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 снижению характеристик. Несмотря на то, что рекордные характеристики для устройств на основе графена получаются при эксфолиации высокоориентированного пиролитического графита, наследуя тем самым «легендарному методу 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 сутью 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. «Классические» CVD методы синтеза графена достигали решения задачи по получению однослойных монокристаллов путем подавления зародышеобразования (низкие давления, один из самых стабильных углеводородов (метан) в качестве источника углерода, долгая подготовка поверхности металла 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. При изучении возможных катализаторов после обработки в атмосфере методом КР спектроскопии обнаружено (Рисунок 24а), что соотношение интенсивностей мод 2D и G (являющееся характеристическим для одно- и малослойного графена) показало, что условие «однослойности» ($I_{2D}/I_G \geq 2$) выполняется только для медной поверхности, которая является также наиболее распространённым катализатором синтеза графена с использованием углеводородов. Аналогично синтезу нанотрубок с помощью реакции Будуара, приводящему к получению исключительно ОУНТ с, как правило, высоким качеством, получение графена из СО позволяет получать на ровной поверхности Cu монослой графена с миллиметровыми размерами без зародышей второго слоя, что

подтверждается картированием методом КР спектроскопии (Рисунок 24б), оптической спектроскопией (Рисунок 24в; значение прозрачности совпадает с теоретическим для монослоя), РЭМ (Рисунок 24г) и дифракцией медленных электронов (приведено в диссертации), подтверждающей образование именно монокристаллов графена.

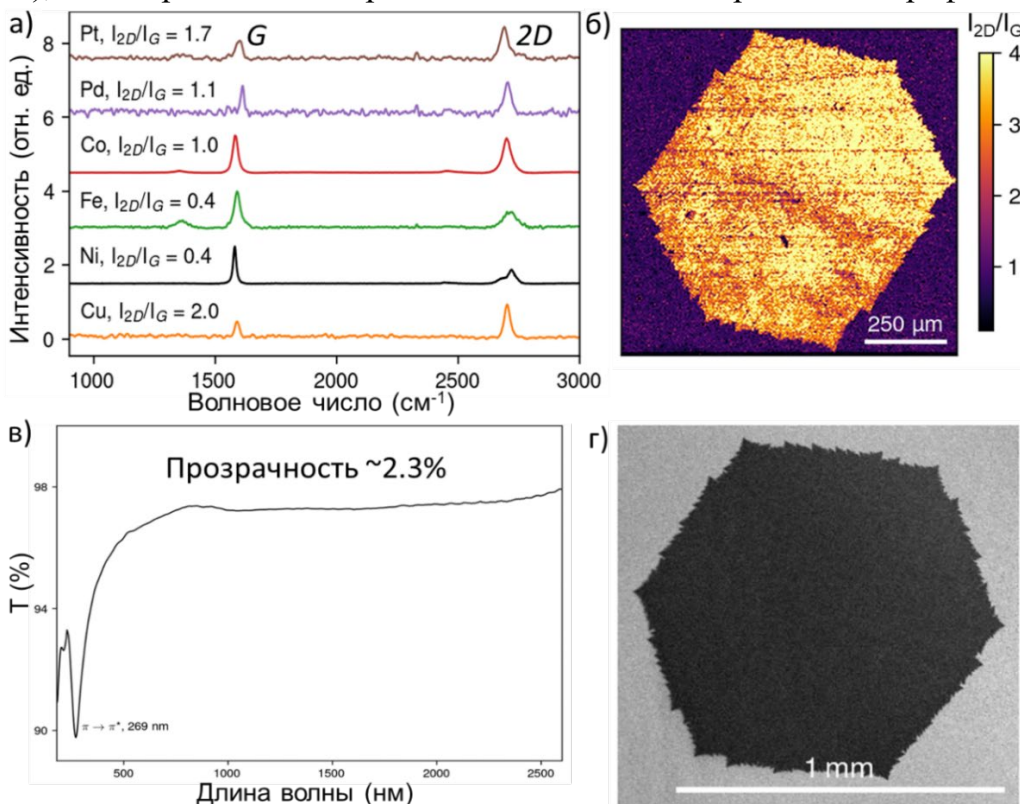


Рисунок 24 – КР спектры структур (а), полученных на различных подложках с удаленным фоновым сигналом. В большинстве случаев (за исключением Cu) малослойные отложения образуются. (б) Картирование КР сигналом соотношения интенсивностей I_{2D}/I_G отдельного монокристаллического графенового зерна размером порядка 1 мм, перенесенного на SiO_2 . Оптический спектр образца графена, перенесенного на кварцевую подложку (в). Снимок РЭМ отдельного монокристаллического графенового зерна на меди

Кинетика роста графена, а также особенности зародышеобразования были изучены с помощью «заморозки» роста, заключающейся в быстром удалении графена из горячей зоны с помощью манипулятора с последующим изучением с РЭМ/АСМ. При изучении температурной зависимости (Рисунок 25а), обнаружено нагрев приводит к увеличению скорости роста и к неожиданному снижению поверхностной концентрации зародышей. Зависимости с хорошей точностью описываются моделью Аррениуса, что позволяет предположить единство механизма процесса в выбранном диапазоне. Следует отметить, что после достижения температуры плавления меди (1085 °С) данные зависимости нарушаются. Важным остается факт, что процесс может производиться при атмосферном или даже повышенном давлении (Рисунок 25б), что роднит его с методом производства NiPCO (high pressure CO), развитым в качестве одного из первых для получения ОУНТ в существенных количествах. Также интересным оказался феномен пропорциональности

наблюдаемой скорости роста периметру графеновых зерен (Рисунок 25в), что позволяет сделать предположение о участии зерна в скорость-лимитирующей стадии. Аналогично синтезу ОУНТ на основе реакции Будуара, в данном процессе добавление небольших количеств CO_2 открывает путь к тонкой настройке (Рисунок 25г). Будучи мягким окисляющим агентом, CO_2 в синтезе графена существенным образом снижает скорость процесса. Однако, если в случае скорости роста, добавление CO_2 ингибирует процесс лишь в несколько раз, то в случае с зародышеобразованием речь идет о падении концентрации зерен на порядки, что открывает путь к получению сантиметровых кристаллитов однослойного графена с низкой дефектностью, являясь значимым результатом в области.

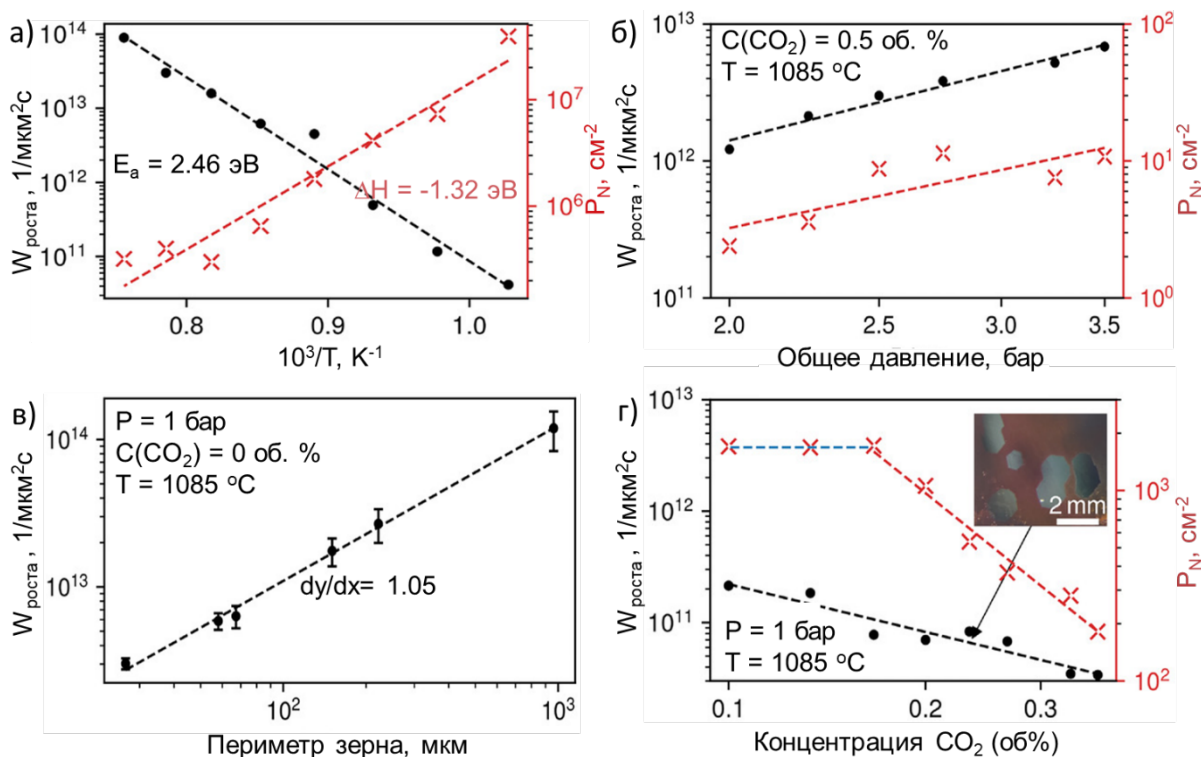


Рисунок 25 – Температурная зависимость скорости роста (черные круги) и плотности зародышей графена (красные крестики); пунктирными линиями показана аппроксимация по закону Аррениуса (для скорости) и Клаузиуса-Клайперона (для плотности) с указанием соответствующих энергии активации и изменению свободной энергии Гиббса реакции зародышеобразования (а). Влияние общего давления в камере на скорость роста и плотность зародышей графена (б). Зависимость скорости роста от среднего периметра зародыша, указывающая на участие зерна в скорость-лимитирующей стадии (в). Уменьшение плотности зародышей и скорости их роста с увеличением концентрации CO_2 . На врезке представлена фотография образца, выращенного в режиме контроля зародышей с CO_2 (г)

При изучении роста графена с помощью метода функционала плотности (DFT) совместно с коллегами из университета Аалто (Финляндия) обнаружено, что разложение CO на поверхности меди затруднено высокой энергией активации, достигающей 3,4 эВ, что частично объясняет низкую концентрацию зародышей, но существенно выше экспериментальных значений в 2,46 эВ (Рисунок 25а). Однако, при предположении об

участии зародыша графена, что соответствует экспериментальному факту зависимости скорости роста от размера зерна (Рисунок 25в), обнаруживается существенное снижение активационных барьеров. Так, для молекулы CO, ассоциированной с краем графенового кристаллита, отрыв атома кислорода «стоит» 2,3 эВ, а перегруппировка двух соседних аддуктов CO с образованием CO₂ – 2,1 эВ (Рисунок 26а), что существенно ближе к экспериментальным наблюдениям. Для анализа зародышеобразования была разработана модель на основе формальной кинетики для набора реакций, включающих в себя процессы адсорбции/десорбции CO и CO₂, разложения адсорбированной формы CO, образование адсорбированной формы CO₂, а также эволюцию адсорбированных форм C, включающих помимо прочего диффузию и агломерацию C (Рисунок 26б). Данная модель вдохновлена кинетическим анализом процессов, происходящих при поверхностной кристаллизации расплавов солей галогенидов щелочных металлов, опубликованным

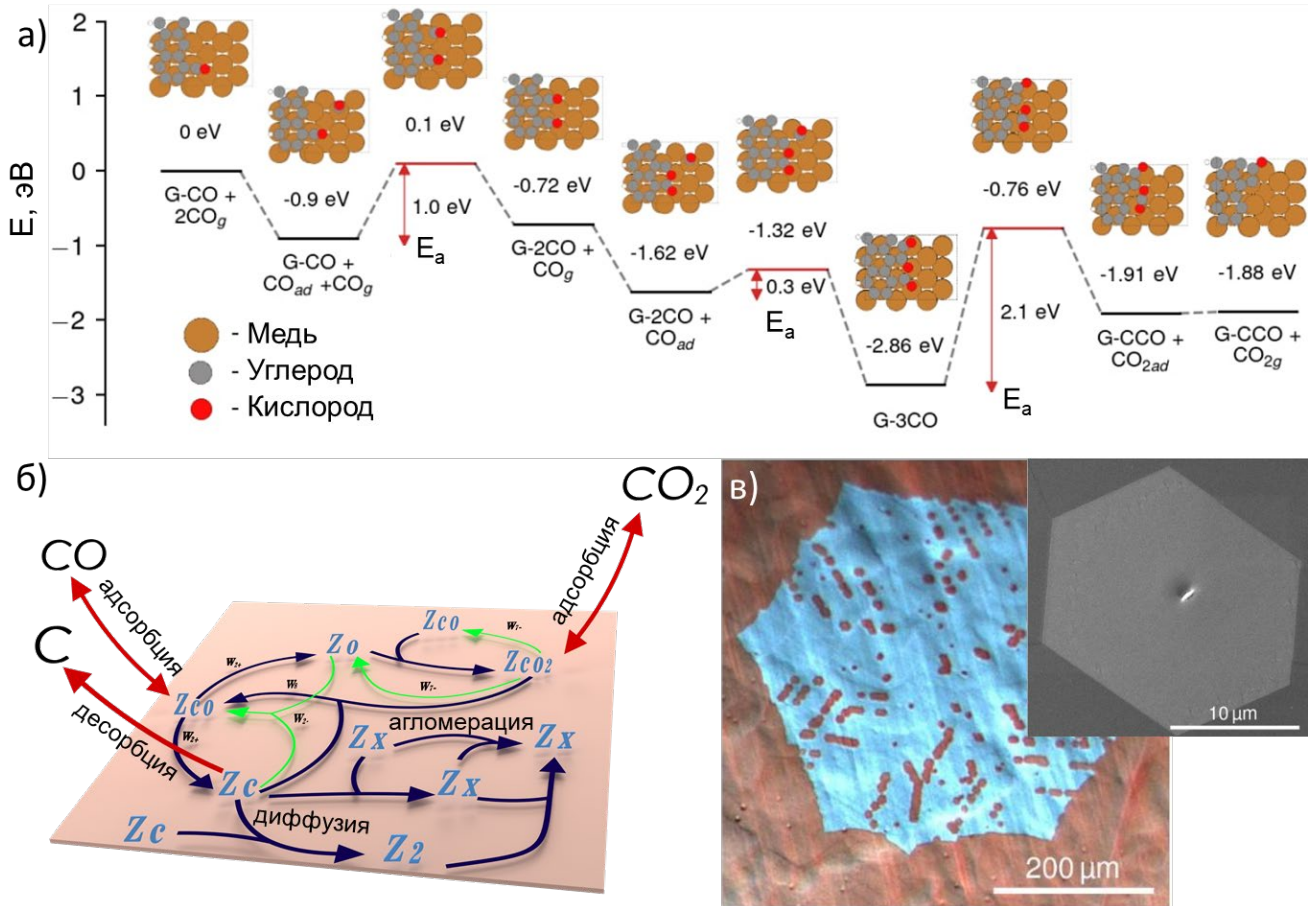


Рисунок 26 – Результаты расчетов (а) методом теории функционала плотности, иллюстрирующие вероятный путь реакции Будуара на поверхности меди (110). Предложенная схема процессов, протекающих при зародышеобразовании графена; Z_i — адсорбированным формам; Z_2 — адсорбированная форма димера C₂, Z_x — зародыши графена. (в) Оптическая и РЭМ (вставка) фотографии дырчатого графена, полученного в результате смещения равновесия в реакции Будуара после роста графена

Донохью и Робинсом в 1976 году. При использовании ряда квазистационарных и квазиравновесных аппроксимаций показано, что знак температурной зависимости

плотности зародышей зависит от соотношения характерных кинетических констант для диффузии углеродных интермедиатов по поверхности меди и такой контринтуитивной стадии как десорбция интермедиата. Добавление данной стадии в модель также «подсмотренное» у Донохью и Робинса позволяет не только описать экспериментальные наблюдения температурной зависимости зародышеобразования, но и объяснить роль CO_2 . Одной из важных особенностей реакции Будуара является её экзотермичность, что приводит к сдвигу равновесия в сторону CO при повышении температуры. Так, при условиях проведения процесса равновесное содержание CO_2 будет всего несколько процентов. Подобное положение дел, а также высокая энергия связи в молекуле, позволяют не только избежать самопроизвольного некаталитического разложения (пиролиза) в газовой фазе, что выгодно отличает CO от углеводородов. Более того, равновесие в реакции может быть легко сдвинуто простым повышением содержания CO_2 . Показано, что подобный приём, проведенный сразу после синтеза графена, позволяет создавать дырчатый графен (Рисунок 26в), который, согласно литературным данным является полупроводником с ненулевой запрещенной зоной. Преимущество метода состоит в одностадийности и простоте в отличие от аналогов, использующих жидкостное или плазменное травление.

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 $\alpha\text{-Fe}$ в $\gamma\text{-Fe}$ 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, контролируруемую 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 рост монослоев 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 «самостоятельно оптимизирующихся» реакторов, 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 ОУНТ 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.

Основные результаты 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 скоростью-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/квadrat. 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/см²) 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. Развита методика 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 монооксида углерода является скоростью-лимитирующей стадией**. В рамках формальной кинетики предложена модель зародышеобразования, объясняющая роль температуры и реагентов процесса.

Список публикаций по теме диссертации

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. Kolodiaznaia, 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. Е.М. 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. Kolodiaznaia, 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. Е.М. Khabushev, **D.V. Krasnikov**, J. Kolodiaznaia, 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. Е.М. Khabushev, J.V. Kolodiaznaia, **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. Mkrtychyan, **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. Е.М. 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. Dumitrică, 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: ГТАЕАА.

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. Savirov, A.G. Nasibulin. Films enriched with semiconducting single-walled carbon nanotubes by aerosol N₂O 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. Platovskii, **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 V₂O₅ 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/SiO₂ 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. Platovskii, **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. Mousavivhashemi, 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. Vaimova, 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.

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.К. 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, д.х.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, д.ф.-м.н. Н.В. Петрову, к.ф.-м.н. А.В. Черных, к.т.н. Д.В. Джуриинскому, 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. Катыебе, 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).

КРАСНИКОВ Дмитрий Викторович

**НОВЫЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук.

Подписано в печать 22.04.2026 г. Заказ № 21669. Тираж 115 экз.

Бумага офсетная. Формат 60x90/16. Объем - 2,75 усл.п.л.

Типография «Автореферат.ру» ОГРНИП 320774600073831

119313, Москва, ул. Марии Ульяновой, д.3, к.1

+7 (977) 518-13-77, +7 (499) 788-78-56

www.avtoreferat.ru, e-mail: riso@mail.ru