

На правах рукописи



Павлов Александр Александрович

ИНМЭ РАН

Модели и методы синтеза и легирования массивов углеродных нанотрубок для создания изделий кремний углеродной наноэлектроники

специальность 2.2.2. «Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств».

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

Научные консультанты: академик РАН, профессор, д.т.н., А.Н. Сауров,
профессор, д.ф.-м.н., С.В. Булярский

Официальные оппоненты:

Никитов Сергей Аполлонович

академик РАН, профессор, д.ф.-м.н., директор ИРЭ им. В. А. Котельникова
РАН;

Пархоменко Юрий Николаевич

профессор, д.ф.-м.н., научный руководитель кафедры материаловедения
полупроводников и диэлектриков Университета науки и технологий МИСИС;

Мальцев Петр Павлович

профессор, д.т.н., главный научный сотрудник НИЦ "Курчатовский институт"
– ИСВЧПЭ;

Маслов Михаил Михайлович

доцент, д.ф.-м.н., профессор Отделения нанотехнологий в электронике,
спинтронике и фотоники офиса образовательных программ НИЯУ МИФИ.

Защита состоится **«18» июля 2023 г. в 14 час. 00 мин.** на заседании диссертационного совета МИФИ.2.01 Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте <http://ds.mephi.ru> федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Автореферат разослан «__» _____ 2023г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.т.н.



Веселов Д.С

Введение

В настоящее время подавляющее количество микро и нанoeлектронной продукции изготавливается методами кремниевой планарной технологии, которая непрерывно развивается и совершенствуется. В течение последних 40 лет микроэлектроника развивается согласно закону Мура – число элементов на кристалле удваивается каждые 18 месяцев. К настоящему моменту достигнут размер элемента порядка 10 нм (длина затвора при топологических нормах 2-3 нм), являющийся практическим пределом в повышении степени интеграции ИС в рамках планарной технологии. Данное обстоятельство связано, как с законами фундаментальной физики, так и с экономическими проблемами.

Дальнейшее развитие технологии предполагается осуществлять не путём уменьшения размеров элементов ИС, а за счет использования трехмерной архитектуры транзисторов и добавлением специальных функций к кремниевым ИС за счет комбинации с 0D, 1D, 2D или даже 3D наноструктурами. Среди существующих наноструктур отдельно следует выделить углеродные наноструктурированные материалы, из-за уникальных свойств атомов углерода при организации аллотропных форм различной морфологии: фуллеренов (0D), нанотрубок (1D), графена (2D), графита (3D) и алмаза (3D). Данные аллотропные формы обладают уникальными оптическими и электрическими свойствами, которые в сочетании с интегральными кремниевыми структурами обеспечивают возможность создания уникальных элементов нанoeлектроники и формируют основы кремний-углеродной нанoeлектроники.

Важные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) и графена дают надежду на возможность создания технологий, полностью изменяющих ситуацию в микроэлектронике. Исследователи сделали грандиозный прогресс в лабораторных исследованиях УНТ. Например, еще в 1998 году был продемонстрирован транзистор на основе одной полупроводниковой нанотрубки, а в 2007 году было анонсировано радиоприемное устройство на основе одной УНТ. После 2012 года интенсивно исследуются плазмонные

процессы в углеродных наноструктурах. С практической точки зрения УНТ обладают достаточно высокой подвижностью заряда, могут пропускать высокие плотности тока, имеют малую емкость, отличные тепловые и механические свойства. Поэтому исследования с целью их применения в наноэлектронике быстро расширяются.

Новым направлением углеродной наноэлектроники является разработка изделий плазмоники. Графен и углеродные нанотрубки, обладающие хорошими электронными, фотонными и механическими свойствами, идеально подходят для использования в качестве просветляющих и собирающих слоев в фотовольтаике. В последние годы пленки из графена и углеродных нанотрубок послужили основой для значительного прогресса в создании солнечных элементов с планарным гетеропереходом. Их использование ведет к снижению стоимости изготовления, улучшенной эффективности преобразования энергии, повышению КПД в целом. Пленки из графена и УНТ обладают отличными оптоэлектронными свойствами, к их достоинствам относится высокая проводимость и прозрачность – оптическое пропускание на длине волны 550 нм выше 90%, таких значений трудно достичь для электродных материалов на основе оксидов металлов. Кроме того, они являются гибкими и их можно использовать для изготовления гибких тонкопленочных солнечных элементов, кроме того, они не растрескиваются как ИТО. Микротрещины в ИТО могут распространяться и приводить к резкому снижению электропроводности при циклических испытаниях. Использование превосходных оптоэлектронных и механических свойств графена и УНТ открывают перспективы реализации гибких и высокопроизводительных солнечных элементов, расширяя их область применения до носимых систем в качестве источника питания.

Интеграция оптических и электронных схем открывает возможность повышения их эффективности в области передачи и обработки информации в силу преимущества большой полосы пропускания и компактности. Оптические межкомпонентные соединения превосходят электрические за счет своей

большой рабочей пропускной способности при передаче данных. Однако традиционные оптические устройства принципиально ограничены законом дифракция. Плазмонные элементы на основе углеродных нанотрубок позволяют создавать волноводы нанометрового размера, что ниже предела дифракции. Полупроводниковые и металлические одностенные углеродные нанотрубки, могут использоваться в качестве различных чувствительных элементов на основе плазмонных эффектов.

Для дальнейшего развития понимания методов формирования различных функциональных наноструктур на основе одиночных УНТ и их массивов, графена, и гибридных наноструктур кремний-углеродной наноэлектроники требуется проведение фундаментальных исследований в области технологии синтеза вертикальных массивов углеродных нанотрубок высокого качества. Развитие этой технологии тормозит высокая сложность физико-химических моделей синтеза УНТ и отсутствие достоверных моделей процессов, которые синтез сопровождают. Недостаточно понимание процессов формирования наночастиц катализаторов, качество которых, определяет качество нанотрубок. Процесс синтеза УНТ является многопараметрическим. Поэтому его оптимизация без адекватных физико-математических моделей чрезвычайно трудная и затратная задача. В Воронежском государственном университете инженерных технологий разработаны методы математического моделирования процессов при электродуговом синтезе УНТ, а группой авторов из Российского химико-технологического университет им. Д.И. Менделеева рассмотрены вопросы моделирования нанотрубок синтезируемых методом парофазных химических реакций (CVD). Однако данные технологии слабо совместимы с материалами и маршрутами производства микроэлектроники и широко используются для «объемного» синтеза УНТ. Много вопросов вызывает легирование и управление свойствами нанотрубок после окончания процессов синтеза. Для их понимания необходимо развитие моделей физических процессов в нанотрубках и дальнейшее исследование их электрофизических

свойств в зависимости от их морфологии, фазового и элементного состава, кристаллической структуры, определяемых условиями их формирования. Проведение этих исследований должно привести к прорывным научным результатам по свойствам и возможным применениям нового класса углеродных наноматериалов. Данная работа вносит посильный вклад в актуальную проблему изучения физических процессов формирования массивов углеродных нанотрубок для кремний-углеродной наноэлектроники.

Цели и задачи диссертации.

Цель диссертации: Исследование и определение физическо-химических процессов, определяющих синтез углеродных нанотрубок, и разработка математических моделей технологии синтеза и последующего легирования массивов углеродных нанотрубок для изделий кремний углеродной наноэлектроники.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие задачи:

- Провести комплексное изучение физических процессов, происходящих при формировании наночастиц катализаторов, из которых происходит рост углеродных нанотрубок.

- Разработать математические модели основных процессов формирования наночастиц катализатора, как в газовой фазе, так и на подложке, выявить физические основы взаимодействия вещества катализатора с подложкой и роль поверхностного натяжения при формировании наночастиц катализатора.

- Провести комплексное изучение технологических процессов синтеза углеродных нанотрубок, установить закономерности, определяющие их рост и разработать математические модели управляемого роста УНТ.

- Исследовать и установить методы и технологические процессы легирования углеродных нанотрубок.

- Изучить особенности плазмохимического легирования углеродных нанотрубок после их синтеза и создать математическую модель данного

процесса, обеспечивающего воспроизводимое получение УНТ с заданными физическими характеристиками.

Научная новизна результатов диссертации.

1. В результате многочисленных экспериментов, исследованы и установлены физическо-химические процессы образования наночастиц катализаторов из летучих металлоорганических реагентов.

2. Впервые разработана математическая модель, описывающая наблюдаемые экспериментальные распределения частиц по размерам, полученным при различных условиях технологических процессов и позволившая рассчитать важные параметры данных процессов, в том числе коэффициент поверхностного натяжения наночастицы катализатора в процессе ее формирования.

3. Впервые разработана гидродинамическая модель образования наночастиц катализатора на поверхности подложки, которая с высокой точностью описывает полученные экспериментальные закономерности.

4. Экспериментально установлены основные факторы, определяющие синтез УНТ, на основании которых впервые создана математическая модель кинетики роста нанотрубок, учитывающая роль поверхностного натяжения на внедрение углерода в катализатор и технологические условия в реакторе.

5. Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое изучение легирования углеродных нанотрубок в процессе синтеза. На примере легирования УНТ азотом, обоснованы условия легирования и программа комплексных методик выявления результатов легирования, в том числе предложены новые подходы объяснения результатов изучения спектров комбинационного рассеяния света и термостимулированного гравиметрического анализа углеродных нанотрубок на основе физико-математического описания данного процесса.

6. Исследованы процессы плазмохимического легирования углеродных нанотрубок после их синтеза и разработана термодинамическая модель

уменьшения энергии распада прекурсоров в газовом разряде с образованием легирующих элементов.

7. Исследовано изменение свойств УНТ в результате легирования водородом и азотом. Экспериментально и на основе квантово-химических расчетов показано, что легирование водородом снижает работу выхода электронов из УНТ, а легирование азотом приводит к росту проводимости нанотрубок и снижению концентрации дефектов. Впервые показано, что плазмохимическое легирование водородом и азотом повышает эффективность автоэлектронных эмиттеров, стабильность их работы во времени и в целом увеличивает надежность изделий на их основе.

Практическая значимость работы.

1. Разработана технология синтеза углеродных нанотрубок при пониженной температуре за счет уменьшения энергии поверхностного натяжения наночастицы катализатора путем частичного окисления его поверхности, что принципиально важно для создания интегральных элементов кремний-углеродной наноэлектроники.

2. На основе выявленных закономерностей и применения созданных моделей разработана практическая технология получения массивов УНТ с заданными характеристиками, что обеспечивает возможность совмещения данных процессов с технологиями производства интегральных микросхем для создания гетероинтегрированных систем кремний-углеродной наноэлектроники.

3. Разработаны новые методы диагностики результатов легирования на основе комбинационного рассеяния света и дифференциального термогравиметрического анализа, которые позволяют экспрессным методом определять концентрацию азота в УНТ.

4. Разработаны технологические процессы легирования синтезированных массивов УНТ водородом и азотом путем плазмохимической обработки, что обеспечивает существенное повышение эффективности УНТ при их

использовании в качестве эмиттеров в приборах на основе автоэлектронной эмиссией.

Положения, которые выносятся на защиту.

1. Определяющее влияние на рост углеродных нанотрубок и растворимость углерода в катализаторе оказывает величина поверхностного натяжения, которая зависит от размеров наночастиц катализаторов и физико-химических процессов на их поверхности.

2. Закономерности формирования наночастиц катализатора в газовой фазе хорошо описываются термодинамической моделью, которая опирается на минимизацию свободной энергии Гиббса. Процессы, происходящие на поверхности подложки описываются разработанной кинетической гидродинамической моделью.

3. Математическая модель роста углеродных нанотрубок, опирающаяся на систему кинетических уравнений, описывающих процессы взаимодействия окружающей среды, наночастицы катализатора и растущей нанотрубки.

4. Комплексный анализ процессов легирования УНТ во время синтеза позволил определить условия легирования и вычислить энергии связи азота при различных типах размещения в графеновой решетке. Наибольшая концентрация дефектов соответствует азоту, который размещен графитоподобным способом.

5. Термодинамическая модель пиролиза в присутствии газового разряда, позволившая описать ускорение процессов роста, легирования и адсорбции на поверхности углеродных нанотрубок, что позволило разработать технологию управления свойствами готовых нанотрубок, путем их обработки в плазме газового разряда различного состава.

6. Модель деградации углеродных нанотрубок в процессе автоэлектронной эмиссии, выявившая, что основным разрушающим фактором является перегрев конца нанотрубки, эмитирующего электроны.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием взаимодополняющих методов исследования, основанных на разных физических принципах: рентгеновской дифракцией (РФА), просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ ВР) и спектроскопией комбинационного рассеяния света (КР), а также согласием наблюдаемых закономерностей и теоретических моделей, разработанных для их интерпретации. Результаты работы проходили многократное независимое рецензирование в ведущих научных журналах мира и на международных конференциях.

Публикации и апробация диссертации.

При выполнении диссертации опубликовано 15 научных работ в периодических рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, материалы диссертации прошли апробацию на 10 международных конференциях, всего по тематике диссертации опубликовано более 20 статей и коллективных монографий в Российских и международных рецензируемых изданиях, индексируемых Web of Science и Scopus, а также получено 5 патентов РФ и 2 патента Евразийского патентного ведомства.

Личный вклад автора

Автор диссертации лично планировал, организовывал и принимал участие в проведении научных экспериментов и измерений, лично проводил обсуждение научных результатов, разработку и расчет теоретических моделей физико-химических процессов синтеза и легирования углеродных нанотрубок. Технологические эксперименты и измерения проводились в лабораториях ИНМЭ РАН и НПК «Технологический центр» при участии сотрудников этих организаций. В обсуждении результатов участвовали научные консультанты академик РАН, профессор, д.т.н., А.Н. Сауров и профессор, д.ф.-м.н. С.В. Булярский.

Объём и структура работы.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 283 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков, 11 таблиц. Список цитированной литературы включает в себя 486 источника.

Содержание диссертации.

В *первой главе* экспериментально исследуются физические основы образования наночастиц катализаторов, как в газовой фазе, так и из тонких пленок на кремниевых планарных подложках. Закономерности формирования наночастиц в газовой фазе исследовались на основе летучего прекурсора – ферроцен ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), в условиях вариации температурного режима реакционной зоны ($700^\circ \div 1200^\circ \text{C}$), концентрации катализатора в углеводородной смеси ($0.1 \div 10.0\%$), скорости газа-носителя (Ar, $10 \div 1000 \text{ см}^3/\text{мин.}$). Анализ эксперимента позволяет сделать следующие выводы: распределения вероятности появления частицы с заданным радиусом является ассиметричным; максимум распределения с ростом температуры сдвигается в сторону образования наночастиц с меньшим радиусом; полуширина распределения при этом уменьшается, на форму распределения влияет подготовка подложки.

На формирование наночастиц катализатора из тонких пленок на кремниевой подложке оказывают влияние вещество катализатора, температура, подготовка подложки и взаимодействие вещества катализатора с буферным слоем, который препятствует взаимодействию подложки с кремнием. Распределения частиц катализатора и в этом случае с ростом температуры смещается в сторону меньшего размера радиуса наночастицы. Полуширина возрастает с течением времени при низких температурах синтеза, что может быть связано с явлением коалесценции. Формирование катализатора зависит от технологии его подготовки, включая последовательность осуществления процессов, температуры и времени проведения процессов. Были детально исследованы процессы образования наночастиц катализатора на основе тонкой пленки никеля, которая наносилась на буферные слои трех видов: чистый титан, оксид титана и нитрид титана. Синтез нанотрубок осуществлялся при проведении трех последовательных этапов (окисления, восстановления и роста нанотрубок). Результаты анализировались методами Оже и рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии (РФС), а также просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (ПЭМ). При термообработках изучалось взаимодействие веществ катализатора и буферного слоя, включая погружение наночастицы в буферный слой (Рис.1), и выявлялись условия оптимизации технологии формирования наночастиц катализатора.

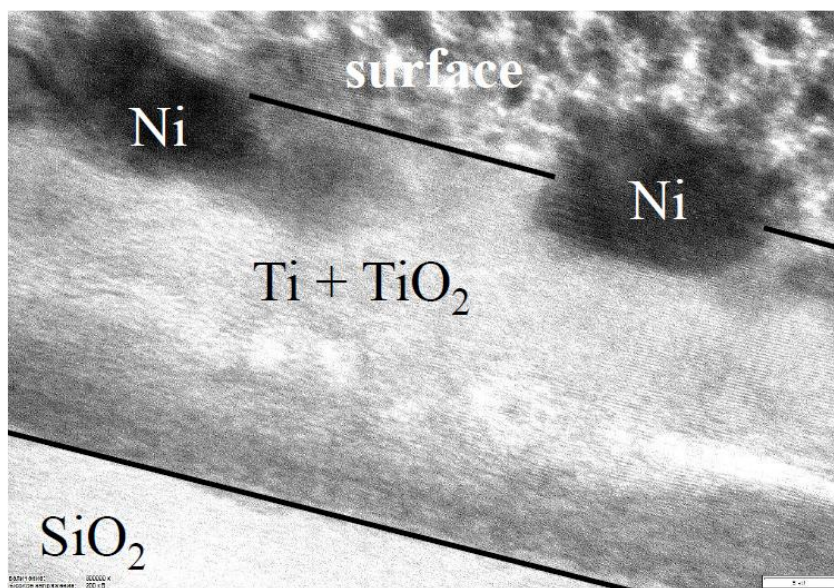


Рис.1. ПЭМ изображение погружения наночастиц никеля в слой титана.

Экспериментальные результаты показали, что главным препятствием для роста УНТ является изоляция никеля от поверхности соединениями титана. Это происходит в случае буферного слоя из чистого титана, в который с одной стороны диффундирует, а с другой при окислении оксид титана окружает никель и последний полностью погружается в него. В результате газ-восстановитель и углеводород не могут проникнуть к никелю. Его оксиды не восстанавливаются и роста углеродных нанотрубок не происходит. Оптимальным, слабо взаимодействующим и проводящим буферным слоем является нитрид титана. При этом эти слои лучше наносить методом атомно-слоевого осаждения (АСО). В этом случае буферный слой имеет более высокое качество и частицы катализатора имеют выраженную форму, необходимую для роста УНТ (Рис.2)

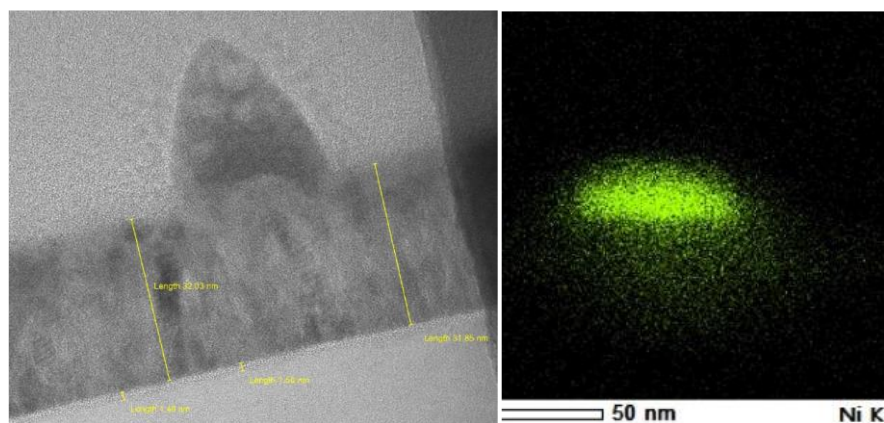


Рис.2 ПЭМ изображение наночастицы никелевого катализатора, который сформирован на нитриде титана, выращенном АСО методом (справа ЭДС картирование наночастицы).

Многочисленные эксперименты показывают, что рост нанотрубок происходит преимущественно из наночастиц среднего размера. Для того, чтобы убедиться в существовании этой закономерности, были построены диаграмма распределения наночастиц по размеру, а также диаграмма распределения растущих из них нанотрубок по диаметру, которые представлены на рис.3 и 4. При температуре синтеза 550 °С не растут как в наночастицах катализаторов малых размеров (до 6 нм), так и больших (больше 20 нм.). При более высоких температурах возможен рост в наночастицах меньшего и большего размеров. Например, при 1000 °С одностенные нанотрубки растут из частиц диаметром 1.5 - 2 нм.

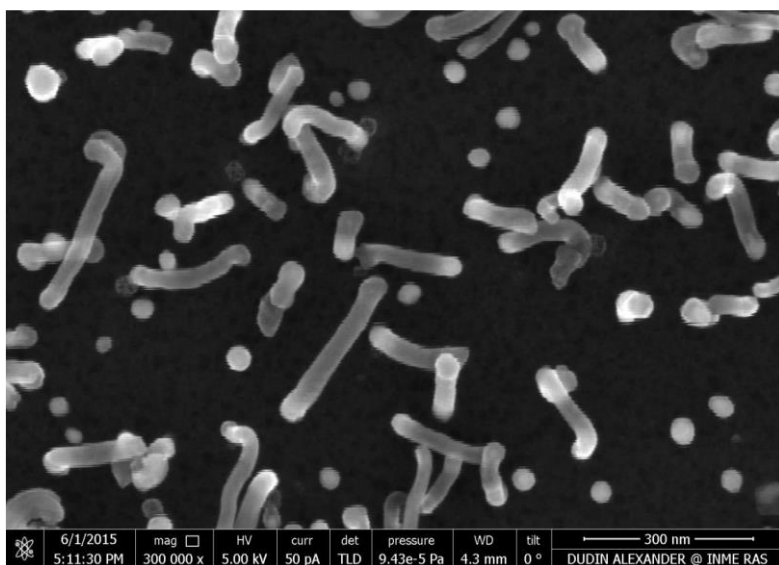


Рис.3. Рост нанотрубок из наночастиц никелевого катализатора различного диаметра.

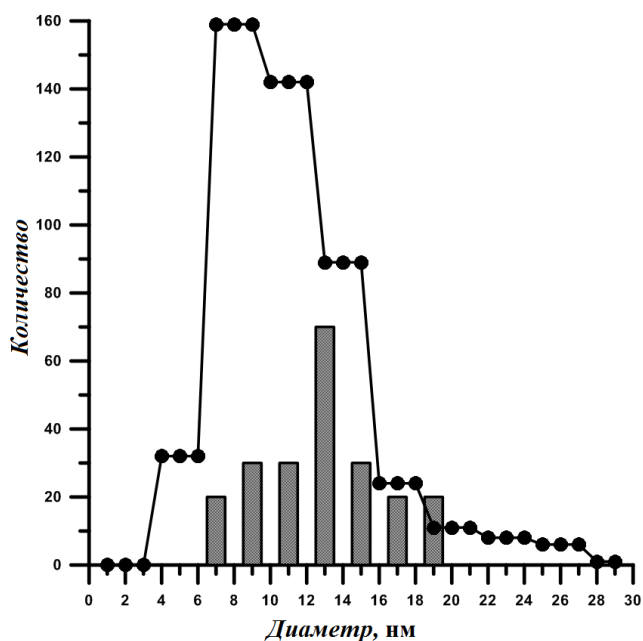


Рис.4. Распределение наночастиц и УНТ по диаметрам. Точечный график - распределение размеров наночастиц никеля после окислительного (280 °С, 10 мин.) и восстановительного (500 °С, 1 мин.) отжига; гистограмма - распределение диаметров УНТ, которые растут из данных наночастиц.

Прекращение роста из больших частиц обусловлено тем, что они находятся в твердом состоянии при низких температурах синтеза. При более высоких температурах наночастица катализатора становится гетерогенной и состоит из твердого ядра и поверхностного расплавленного слоя. Термодинамическая модель, развитая во второй главе, показала, росту УНТ из частиц малого диаметра препятствует поверхностное натяжение расплавленной наночастицы катализатора.

При формировании наночастиц катализатора из тонкой металлической пленки происходят сложные физико-химические процессы, связанные с химическими реакциями в них. Эти процессы становятся ясными при построения математических моделей их протекания. На формирование частиц катализатора большую роль играет качество подложки и физико-химическое состояние ее поверхности. Большое значение имеют процессы диффузии атомов катализатора в подложку и поверхностное натяжение как на границе наночастицы с подложкой, так и поверхности самой наночастицы.

Во второй главе разработаны физико-математические модели процессов формирования катализаторов. Методом минимизации свободной энергии Гиббса вычислены распределения наночастиц катализатора по размерам.

Сопоставление теоретических и экспериментальных распределений позволило определить поверхностное натяжение наночастиц катализатора при температурах, при которых они находятся в расплавленном состоянии. Для верификации теоретических положений были выполнены эксперименты по формированию кластеров железа из ферроцена при различных температурах, описанные в главе 1. Результаты сравнения представлены на рис 5.

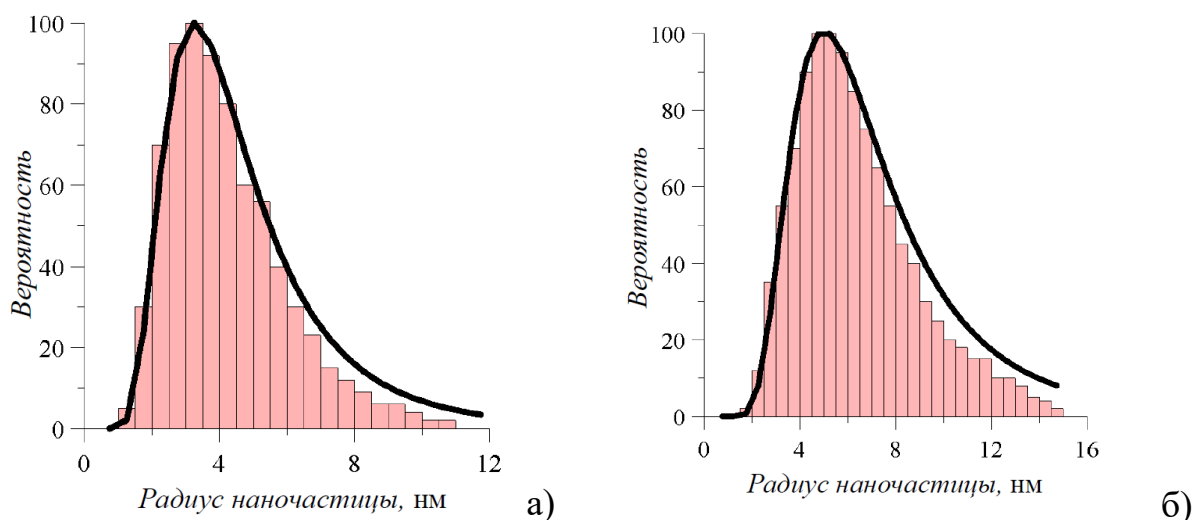


Рис. 5. Распределение кластеров катализатора по размерам (гистограмма – экспериментальное распределение, сплошная кривая – расчет по формуле (2.4.12); в качестве размера выступает радиус кластеров) синтезированных из ферроцена в газовой среде реактора. Распределения представлены при температурах синтеза, °С: а) 1050; б) 950.

Результаты, представленные на рис. 5. демонстрируют хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов, что указывает на достоверность развитой термодинамической модели. Для определения коэффициента поверхностного натяжения определялся параметр экспериментального распределения, который связан с величиной поверхностного натяжения. В результате впервые были получены температурной зависимости коэффициентов поверхностного натяжения:

$$\gamma_0 = -4.10 T + 6440, \quad r_{max} = -0.016 T + 24. \quad (1).$$

Распределения наночастиц катализаторов, которые были сформированы на подложке отличались от распределений наночастиц, которые формировались в газовой фазе. Для этого случая была разработана гидродинамическая модель образования наночастиц. Суть этой модели заключается в микроплавлении тонких пленок, появления на них разрывов, а затем формирования наночастиц катализатора, как это показано на рис.6. Моделирование динамики распределения толщины пленки $h \equiv h(x, y, t)$ описывается с помощью гидродинамического уравнения

$$\eta \frac{\partial h}{\partial t} = \nabla \left(\frac{h^3}{3} \nabla \left[\frac{\partial V}{\partial h} - \sigma \nabla^2 h \right] \right), \quad (2)$$

где x и y - координаты, t - время, $V(h)$ - эффективный потенциал взаимодействия между пленкой и подложкой (буферным слоем), η и σ - динамическая вязкость и поверхностное натяжение пленки катализатора соответственно.

Моделирование, выполненное в главе 2, показало, что в газовой фазе успевает установиться термодинамическое равновесие. Поэтому формирование наночастиц катализатора удовлетворяет термодинамической модели, получены формулы для распределения частиц по размерам, которые согласуются с экспериментальными распределениями, что позволяет вычислить основополагающие параметры формирования наночастицы, в том числе ее поверхностное натяжение в условиях ее образования. На подложке главными механизмами являются процессы миграции атомов по поверхности, при которых расплав катализатора собирается в наноклапты. Термодинамическое равновесие установиться не успевает. Поэтому термодинамические модели не работают, а формирование наночастиц катализатора удовлетворительно описывается разработанной новой гидродинамической моделью. Во всех случаях важную роль играет поверхностное натяжение, которым в некотором диапазоне можно управлять, путем введения примесей либо слабым окислением поверхности наночастицы.

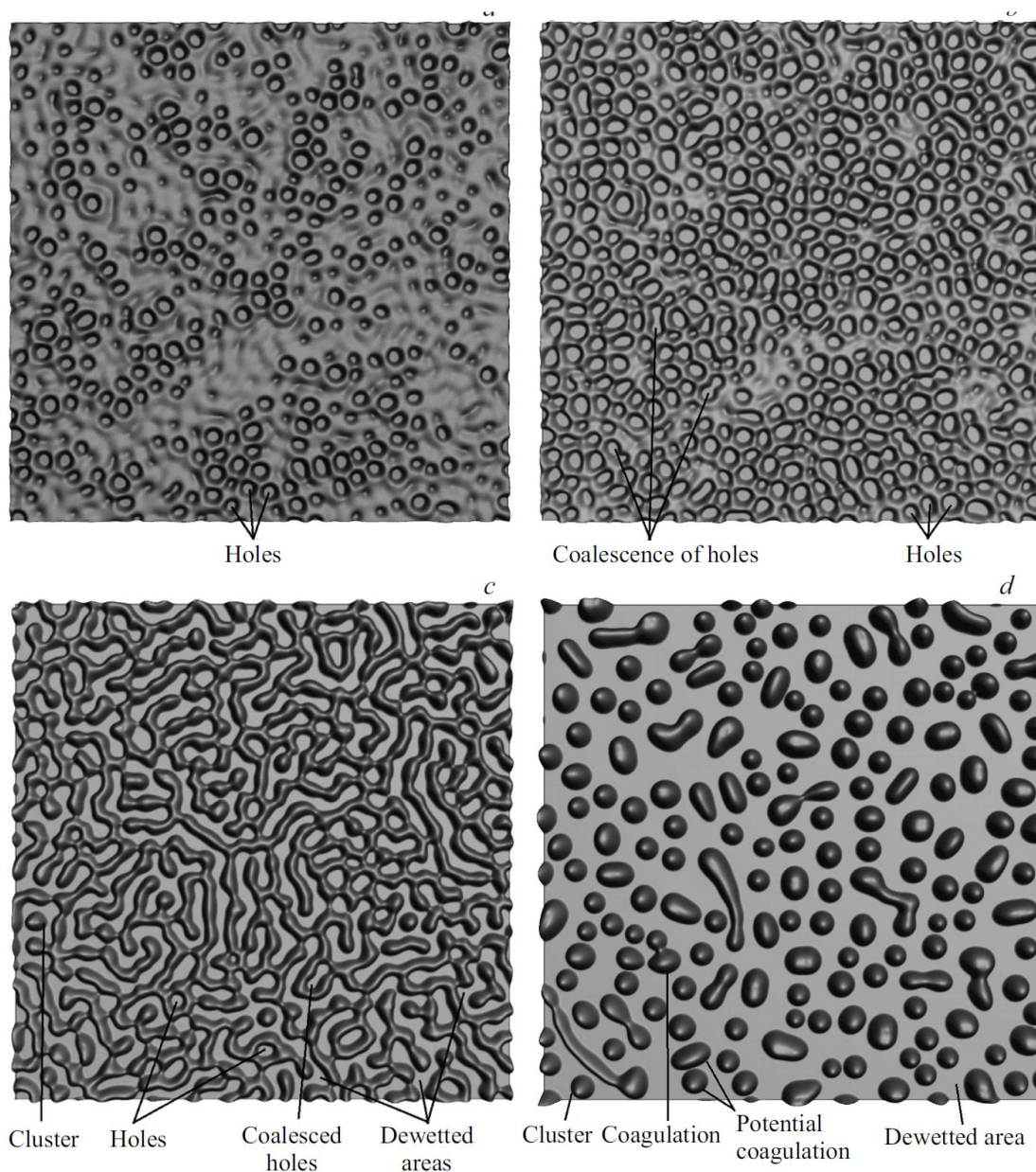


Рис.6. Результаты расчета формирования наночастиц катализатора из тонкой пленки в различные моменты времени
 $a - \tau = 122,5$; $b - \tau = 142,5$; $c - \tau = 202,5$; $d - \tau = 1252,5$.

В главе 3 экспериментально и теоретически изучаются закономерности синтеза углеродных нанотрубок и развиваются термодинамические и кинетические модели роста, которые верифицируются экспериментом. Многочисленные эксперименты по синтезу углеродных нанотрубок методом (CVD) выявили следующие закономерности их роста:

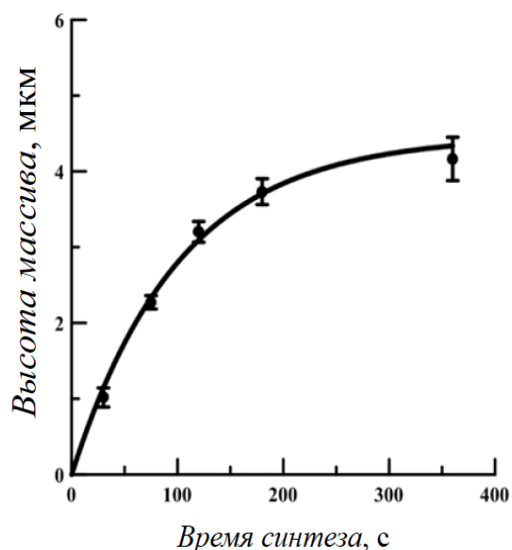


Рис.7 – Кинетика изменения высоты массива углеродных нанотрубок. Катализатор Ni, буферный солой Ti, T=550 °C, прекурсор - ацетилен

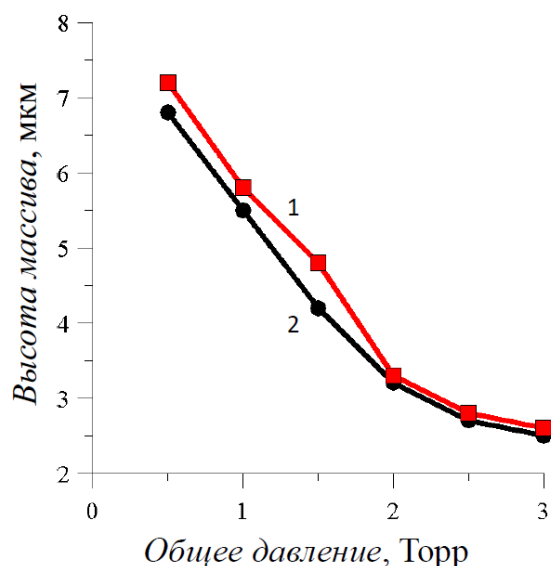


Рис. 8 – График зависимости высоты массива УНТ от давления в рабочей камере в процессе синтеза для образцов Ni/Ti/Si (■) Ni/Ti/SiO₂/Si (●), ацетилен, 550 °C, 5 минут.

- С течением времени рост углеродных нанотрубок замедляется вплоть до полной остановки (Рис. 7). Постоянная времени этого процесса зависит от условий синтеза, а именно: температуры и состава газовой смеси в реакторе.

- - Скорость роста снижается при повышении общего давления в реакторе (Рис.8).
- Высота массива достигает максимума при некоторой температуре при прочих постоянных условиях синтеза.

Для объяснения этих закономерностей были разработаны следующие модели: модель влияния поверхностного натяжения на растворимость углерода в наночапке катализатора; модель пиролиза углеводорода в реакторе при различных общих давлениях; кинетическая модель синтеза, с учетом реакций на поверхности наночапки катализатора, растворимости и диффузии углеводорода, роста углеродной нанотрубки.

Термодинамическая модель растворения углерода в наночастице катализатора показывает, что количество растворенных в наночастице катализатора атомов углерода принимает вид:

$$N_c^{Ni} = N_{c0}^{Ni} \exp \left\{ -\frac{2a^3 \sigma}{R} \cdot \frac{1}{kT} \right\}. \quad (3)$$

Где: N_{c0}^{Ni} - количество углерода растворяемого в катализаторе без учета поверхностного натяжения, a – параметр решетки, σ – коэффициент поверхностного натяжения, R – радиус наночастицы катализатора.

При переходе к объемному кристаллу никеля, радиус стремится к бесконечности, показатель степени экспоненты стремится к нулю, а растворимость углерода принимает равновесные значения для массивных кристаллов. Поэтому эффекты, связанные с поверхностью, исчезают. Чем меньше радиус наночастицы катализатора, тем меньше значение экспоненты в уравнении (3), тем меньше атомов углерода в ней растворяется. Критический радиус наночастицы катализатора, при котором растворится один атом углерода, равен:

$$R_{\min} = \frac{2a^3 \sigma}{kT \ln(N_{c0}^{Ni})}. \quad (4)$$

Наночастицы катализатора меньшего размера в данных условиях растворить углерод не могут, поэтому из таких частиц нанотрубки не растут. Можно сделать приближенную оценку, если с учетом того, что коэффициент поверхностного натяжения расплавленного никеля равен $2.3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² при температуре 1450 °С. При таком коэффициенте поверхностного натяжения радиус минимальной наночастицы составляет порядка 10 нм.

Кинетическая модель синтеза является наиболее комплексной и аккумулирует две предыдущие. Схема процессов синтеза показана на рисунке 9.

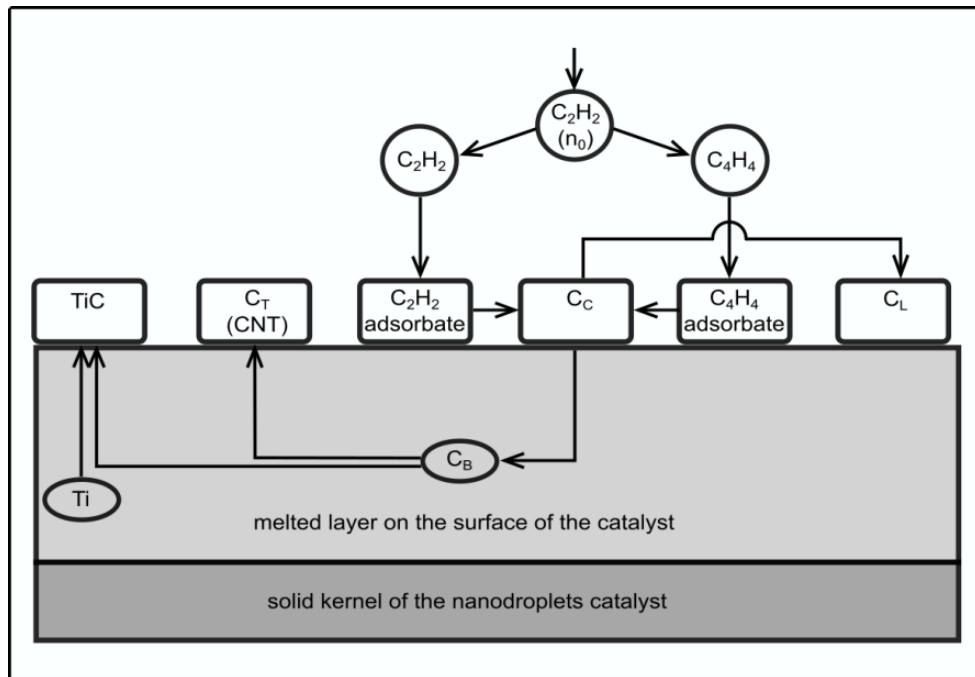


Рис.9 Схема основных процессов, которые протекают на поверхности и внутри наночастицы катализатора при синтезе УНТ.

Данная модель включает систему кинетических уравнений, которые учитывают:

- пиролиз углеводорода (расчет проводился на примере ацетилена) в газовой фазе;
- взаимодействие атомарного углерода с поверхностью с образованием аморфного слоя, который состоит из аморфного углерода и карбидов металлов (на примере титана);
- растворимость и диффузию углерода в наночастице катализатора и, наконец, процесс роста углеродной нанотрубки из раствора катализатора, который пересыщен углеродом.

Система кинетических уравнений решалась численно. На рис.10 показаны результаты расчета высоты массива нанотрубок, которые синтезируются при различных температурах.

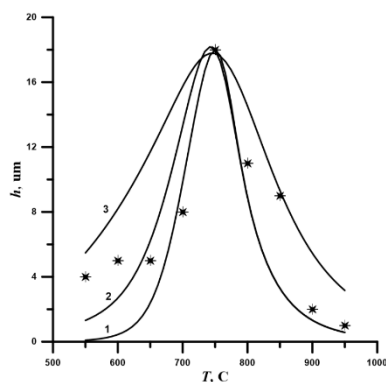


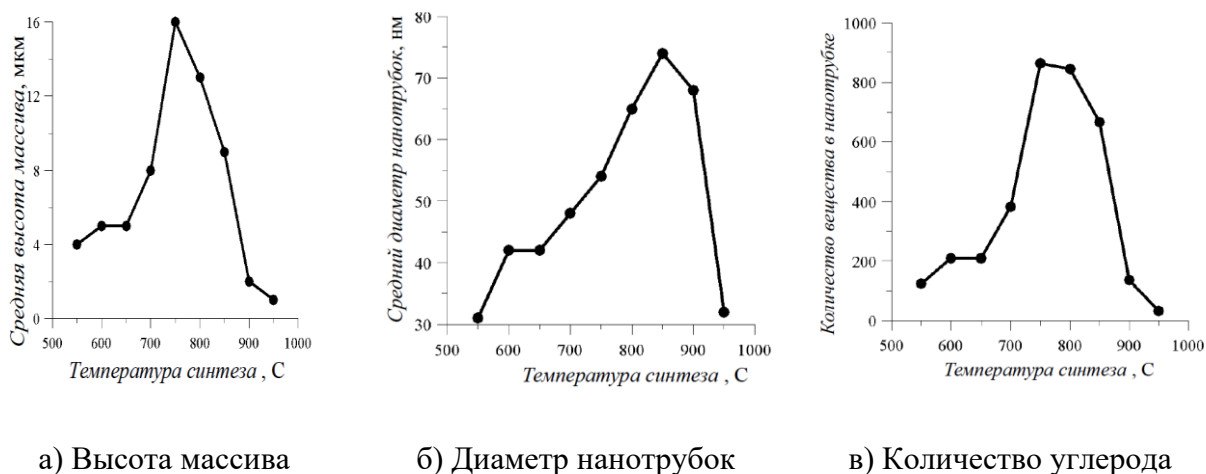
Рис. 10 – Сравнение рассчитанных зависимостей высоты массива УНТ от температуры синтеза. 1 - расчет согласно предложенной модели 2 - расчет согласно предложенной модели, при учете зависимости среднего радиуса наночастицы катализатора от температуры; 3 - расчет согласно модели [1]; точки - экспериментальные данные.

[1] A.A. Poretzky, et al.//Appl. Phys. A. 81, 223–240 (2005). DOI: 10.1007/s00339-005-3256-7

Впервые разработанная комплексная кинетическая модель синтеза углеродных нанотрубок CVD методом, адекватно описывает все особенности эксперимента. Сопоставление расчетов с экспериментом позволяет сделать вывод, что температурные зависимости всех физических величин, входящих в уравнения модели, играют существенную роль для описания кинетики роста нанотрубок. Проведенное моделирование позволило оптимизировать условия синтеза и управлять необходимыми параметрами роста массива, а именно: высотой и диаметром нанотрубок в массиве.

В *четвертой главе* рассмотрена проблема легирования углеродных нанотрубок в процессе их синтеза. Основные эксперименты и расчеты выполнены для легирования УНТ азотом, элементом, который оказывает очень важное влияние на качество нанотрубок, в первую очередь в направлении роста их проводимости за счет образования избыточных электронов. Сложность в понимании процессов легирования нанотрубок заключается в том, что для УНТ достаточно трудно разделить процессы легирования и адсорбции. Нанотрубка, как и графеновая плоскость, представляет собой сплошную поверхность. Понятие легирования как внедрения примеси вглубь вещества здесь неприменимо. В то же время взаимодействие атомов примесей с УНТ не сводится только к адсорбции. Для углубленного понимания принципов легирования был сделан ряд экспериментов и расчетов. Синтез углеродных нанотрубок осуществлялся в диапазоне температур от 550 до 750 °C через каждые 50 градусов в потоке смеси аргона, ацетилена и аммиака. Потоки аргона

и ацетилена поддерживались постоянными $J_{Ar}=100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$, $J_{C_2H_2}=100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$. Поток аммиака изменялся от 0 до $100 \text{ см}^3\text{мин}^{-1}$. Были выполнены квантово-химические расчеты внедрения азота в УНТ и разработана термодинамическая модель легирования на основе минимизации свободной энергии Гиббса, которые, вместе с экспериментами, позволили выяснить механизмы взаимодействия азота с нанотрубками. При этом экспериментально были получены следующие зависимости (Рис.11):



а) Высота массива

б) Диаметр нанотрубок

в) Количество углерода

Рис.11. Зависимость основных характеристик массива от температуры синтеза.

Нанотрубки, синтезированные при температуре 550 °С, были многостенными с числом стенок от 8 до 12, стенки нанотрубок были хорошо выражены и параллельны направлению роста, однако, они имели характерные дефекты, связанные с изломом графеновых плоскостей. При 600 °С количество стенок и диаметр нанотрубок растет, неупорядоченный характер стенок сохраняется, при этом теряется их параллельность направлению роста из-за увеличения числа дефектов. При 650 °С стенки нанотрубок упорядочиваются, диаметр продолжает расти и появляется бамбукообразная структура, характерная для легирования азотом. При температурах 750 °С синтез приводит к росту трубок большего диаметра и с большим числом стенок. При этом наблюдается выраженная бамбукообразная структура стенок, связанная с внедрением азота в графеновую решетку. Кристаллический характер стенок становится более выраженным. При температуре 850 °С возникают процессы

сращивания УНТ. В силу этого нанотрубки имеют эффективный диаметр 74 нм, однако состоят они из более тонких трубок с диаметром 20-30 нм. Внутри нанотрубок хорошо видны перемычки типа «бамбук». При температуре 900 °С сращивание отдельных нанотрубок еще более заметно. При температуре 950 °С появляются хлопья в виде слипшихся графеновых плоскостей и наноколец. Морфология нанотрубок с ростом потока аммиака претерпевает изменения (Рис. 12)

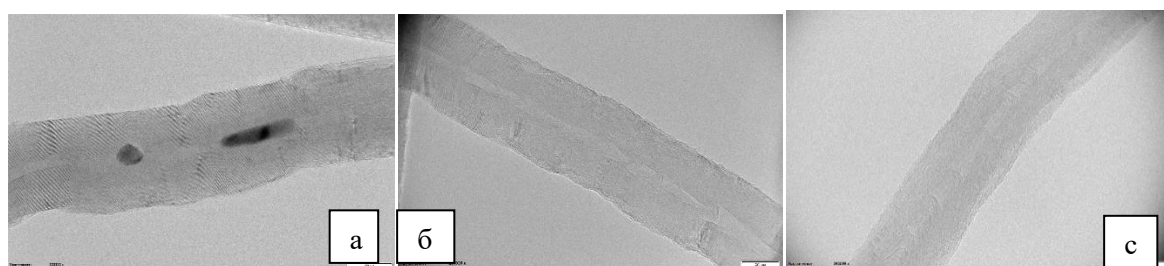


Рис.12. Изменение морфологии УНТ с потоком аммиака при синтезе с использованием ацетиленом с катализатором Ni при 700 °С. Поток аммиака, см³мин⁻¹: а-0; б-40; с-80.

Без аммиака в системе стенки нанотрубок не ориентируются вдоль направления роста и заметны включения катализатора внутрь УНТ, с увеличением потока трубка упорядочивается, при больших потоках она покрывается аморфным углеродом в результате восстановления в потоке аммиака.

К результатам, которые были получены впервые, можно отнести ниже следующие.

1. Методами фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии показано, что Концентрация различных типов размещения азота в графеновой решетке изменяются при варьировании температуры синтеза (Рис.13).

Таким образом, графитоподобное размещение азота является наиболее вероятным в данных условиях синтеза. При этом наблюдается общая тенденция к снижению концентрации азота с увеличением температуры синтеза.

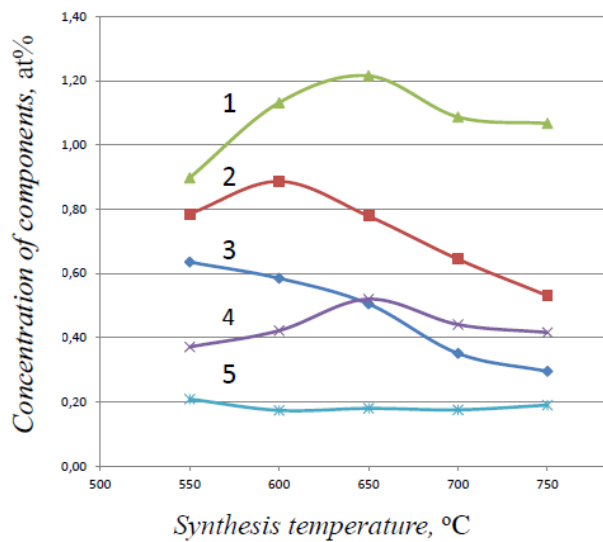


Рис.13. Изменение концентрации азота, размещенного по разным типам в графеновой решетке, в зависимости от температуры синтеза. Тип размещения: 1 – графитоподобное; 2 – пиролоподобное; 3 – пиридиноподобное; 4 - оксиды аминов (-NO_x); 5 – хемосорбированный молекулярный азот.

2. Спектры комбинационного рассеяния света были измерены на всех образцах и разделены на отдельные составляющие: G полосу, которая связана с колебаниями идеальной графеновой решетки, и моды, которые связаны с дефектами D1-D3. Интенсивность полосы D1 соответствует графеновым слоям, имеющие обрывы на границе, то есть может являться показателем отношения количества поверхностных слоёв к внутренним или поверхности к объёму. Отношение интенсивности линий D1/G показано на рис. 14.

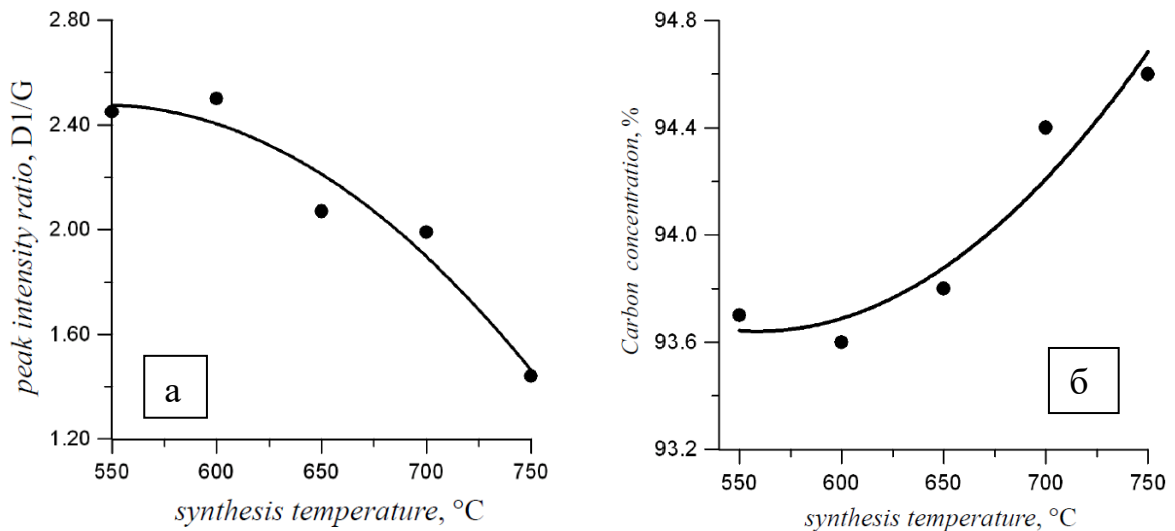


Рис.14. Отношение интенсивности линий D1/G (а) и изменение концентрации углерода в нанотрубке (б) в зависимости от температуры синтеза.

Впервые показано, что с ростом температуры интенсивность полосы D1 по отношению к полосе G падает (рис.14а), в это же время возрастает содержание углерода в нанотрубках, определенное с помощью метода РФЭС (рис.14б). Эти результаты подтверждают факт повышения степени кристаллизации нанотрубок по мере увеличения концентрации азота в них и согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Природа аморфизации и появление полосы D3 при рассеянии света в диапазоне $1450 - 1550 \text{ см}^{-1}$ связана со случайным изменением положения слоев относительно друг друга, например, при изгибе многослойной нанотрубки или изменением межслоевого расстояния между соседними слоями нанотрубок. Именно эти эффекты сопровождают внедрение азота в графеновую решетку, который сжимает растущую углеродную нанотрубку. При этом возникают искажения из-за изменения расстояния между слоями.

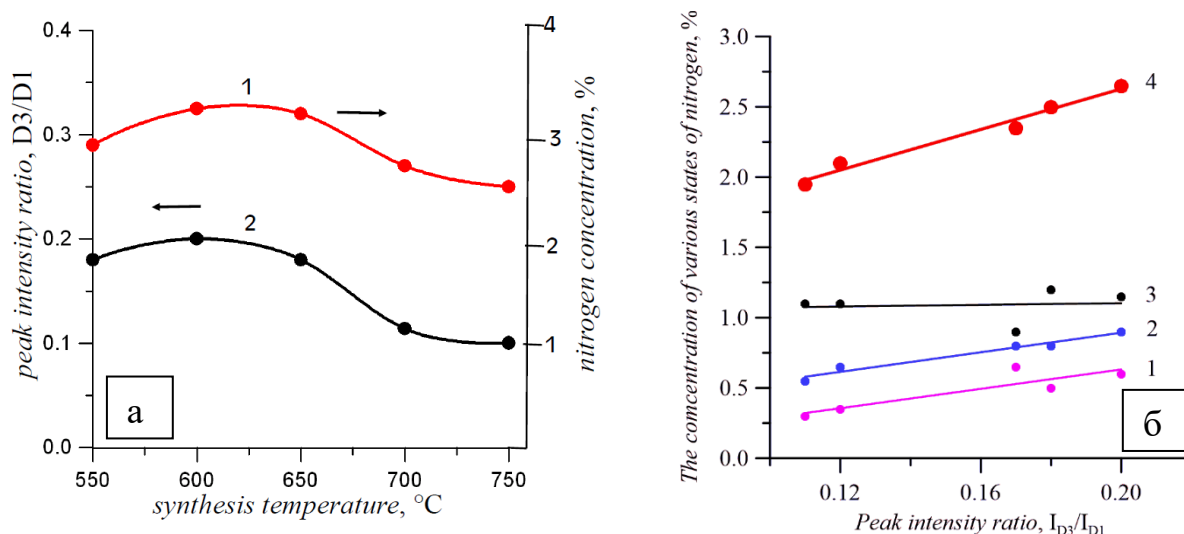


Рис.15 – Зависимость интенсивности отношения пиков D3/D1 от температуры синтеза и концентрации азота (а): 1- концентрация азота; 2-отношение интенсивности пиков D3/D1. (б) – корреляция с различными положениями азота в графеновой решетке: 1 - пиридиноподобный-N, 2 - пиролоподобный-N, 3 - графитоподобный-N, 4 - сумма 1,2,3

Впервые выявлена корреляция интенсивности линии D3 с концентрацией различных внедрений азота в УНТ. Показано, что наибольшее искажение вносят пиридиноподобное и пиролоподобное размещение азота в графеновой решетке. В результате проведенного исследования показано, как можно

увеличивать кристалличность нанотрубок путем легирования азотом. Кроме того, выработан новый критерий, который качественно показывает концентрацию азота в нанотрубках.

3. Впервые разработаны методы дифференциального анализа результатов термогравиметрии для изучения свойств вещества и процессов, протекающих в нем при нагревании и охлаждении по заданной программе. Разработана модель кинетики изменения состава вещества и испускания отдельных атомов и получено выражение для описания дифференциального спектра термогравиметрии (ДТГА):

$$\frac{dN_N^\beta}{dT} = \sum_{i=1}^m A_{\max i} \cdot \frac{g_{Ni}^\beta}{kT_{\max i}^2} \cdot Z \exp\left(-\frac{T^2}{T_{\max i}^2} \left(1 - \frac{2kT}{g_{Ni}^\beta}\right) Z\right),$$

где $Z = \exp\left(\frac{g_{Ni}^\beta}{k} \left(\frac{1}{T_{\max i}} - \frac{1}{T}\right)\right)$; g_{Ni}^β - парциальная свободная энергия десорбции.

Результатом этой модели явилось разделение спектра термогравиметрии на составляющие и определение свободных энергий десорбции атомов азота из различных состояний в графеновой решетке (рис.16, таблица 1)

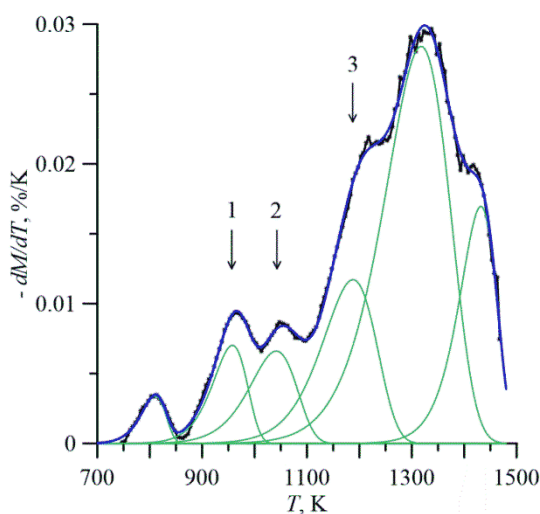


Рис.16. Разделение экспериментальной ДТГА на составляющие в области десорбции азота (максимумы 1, 2, 3)

Таблица 1. Характеристики ДТГА спектров в области температур 750-1400 К

T_m , К	Состояние	g_{Ni}^β , эВ	ν_{Ni}^β , с ⁻¹	%
960±30	пиридиноподобное	2.4±0.3	~10 ¹⁰	0.8±0.2
1040±30	пиролоподобное	2.3±0.3	~10 ¹⁰	1.2±0.2
1180±30	графитоподобное	2.8±0.3	~10 ¹⁰	1.3±0.2

Был выполнен термодинамический анализ свободной энергии системы, состоящей из газовой фазы и растущей нанотрубки, получена система уравнений, которая описывает дефектообразование, включая как легирование, так и адсорбцию. В результате, было показано что внедрение азота в узлы углеродной нанотрубки зависит от ряда технологических факторов и термодинамических параметров. Во-первых, концентрацию азота определяют парциальные потенциалы Гиббса образования дефектов. Рассчитать эти парциальные потенциалы сложно, поэтому их следует определять путем сравнения теоретических результатов с экспериментальными. Во-вторых, важным фактором является температура роста нанотрубок, в-третьих, активность углерода и азота. Активности характеризуют концентрации молекул газов в реакторе. Рост концентрации азотосодержащих молекул приводит к росту внедренных атомов азота. Заметим, что количество узлов графеновой решетки нанотрубки (N^c) и количество химических связей между ними (N^σ) — число фиксированное, связанное с хиральностью и геометрическими параметрами нанотрубки. Поэтому активность углерода не оказывает влияния на встраивание азота в графеновую решетку.

Квантово-химическое моделирование проводилось полуэмпирическим методом PM3 для нанотрубок различной хиральности с шестью элементарными ячейками. Внедрение в нанотрубку азота всегда приводило к перераспределению электрического заряда, причём на азоте заряд был положительным. Вычисленные энергии связи атомов азота в различных состояниях представлены в таблице 2 и коррелируют с экспериментальными значениями, в пределах точности расчетов из первых принципов.

Таблица 2. Энергия связи атомов азота при трех типах размещения на углеродных одностенных нанотрубках различной хиральности

Хиральность m	Энергия связи при пиридиноподобном размещении, эВ			Энергия связи при пиролоподобном размещении, эВ		Энергия связи при графитоподобном размещении, эВ		
	1	2	3	1	2	1	2	3
(7,0)	4.1	2.3	1.6	3	4.1	3.8	3.7	3.4
(8,0)	3.4	2.3	1.8	2.5	3.3	3.2	3.6	3.3
(9,0)	3.6	2.5	1.8	2.7	3.5	3.5	3.8	3.5
(10,0)	3.9	2.5	1.6	2.2	3.4	3.2	3.6	3.5
(4,4)	1.7	2.8	2.0	3.6	3.7	2.1	3.7	3.8
(5,5)	1.9	3.0	2.1	3.7	4.0	4.4	3.8	3.9

Примечание m -число атомов азота на одном дефекте.

Таким образом, выявлено, что азот, внедряясь в решетку графена, ее искажает, при этом наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение. Искажение решетки проявляется в спектрах Рамановского рассеяния света. Изучение этого явления позволило предложить новую методику определения концентрации азота в нанотрубках. Совместный анализ результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термостимулированного измерения тепловых эффектов при нагреве углеродных нанотрубок с постоянной скоростью, а также квантово-химических расчетов позволили определить термодинамические параметры внедрения азота в графеновую решетку.

В главе 5 выявлены принципы и закономерности легирования УНТ в при плазменно-химической обработке нанотрубок после их синтеза. Разработана термодинамическая модель пиролиза в газовом разряде и показана связь мощности разряда с энергией диссоциации молекул. Получено наиболее общее выражение для фугитивности атомов азота и углерода, возникающих в ходе плазмохимического пиролиза. Расчет с очевидностью показывает, что энергия активации плазмохимических процессов зависит от концентрации свободных электронов в плазме. Это совпадает с предположением, что энергия активации уменьшается в результате возбуждения молекул при неупругом взаимодействии с электронами. Выполнены эксперименты по легированию УНТ водородом. Для этого обработка массива УНТ плазмой на основе водорода

проводилась при температуре от 200 °С в газовом разряде мощностью 30 Вт. В качестве газовой смеси была использована смесь водорода и гелия с содержанием гелия 30 об. % от количества водорода.

Измеренные вольтамперные характеристики сформированного автоэмиссионного катода на основе массива после формирования УНТ и после окончательной операции обработки плазмой на основе водорода представлены на рис.17. На рис.18 представлены результаты квантово-химического расчета снижения величины работы выхода в зависимости от степени покрытия нанотрубки водородом. Плазмохимическая обработка на основе водорода позволила увеличить максимальную плотность тока эмиссии с 88 мА/см² до 2.35 А/см² и стабилизировать процесс эмиссии. Экспериментально исследованы пучки и вертикальные массивы УНТ, подвергнутые обработке в плазме водорода. Эксперимент и квантово-механические расчеты указывают на то, что данная обработка в плазме водорода приводит к его хемосорбции, в результате чего работа выхода уменьшается. При этом экспериментально получено уменьшение работы выхода с 4.8 до 3.3 эВ. Данные результаты подтверждаются квантово-механическими расчетами, выполненными для одностенных нанотрубок различной хиральности. Показано, что уменьшение работы выхода обусловлено изменением потенциала конца нанотрубки, покрытого водородом. Причем величина её уменьшения зависит как от свойств нанотрубки, так и от степени заполнения её водородом. Полученные результаты могут быть использованы в технологии создания автоэмиссионных элементов наноэлектроники.

Также выполнена плазмохимическая обработка УНТ в аммиаке и выявлено, что данная обработка снижает сопротивление объема нанотрубок более, чем в 7 раз. При этом стабилизируются процессы эмиссии и тормозится процесс деградации, который связан с разогревом эмитирующего конца УНТ, который при высоких плотностях тока может приводить к его разрушению.

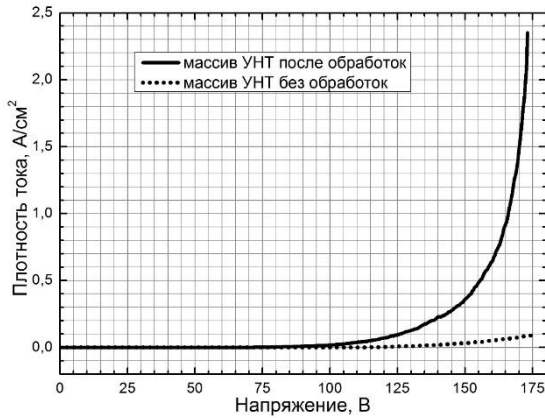


Рис.17. Зависимости плотности тока сформированного автоэмиссионного катода от напряжения, приложенного между катодом и анодом, для массива углеродных нанотрубок до и после проведения операций термической обработки и обработки плазмой на основе водорода.

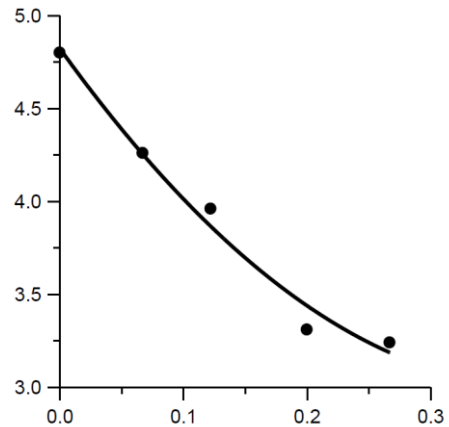


Рис.18. Расчетная зависимость работы выхода нанотрубки от величины покрытия.

Разработана модель разогрева нанотрубки при протекания тока, с учетом эффекта Ноттингема, который описывает охлаждение конца УНТ при уходе с него электронов высоких энергий. Данные расчеты согласуются с проведенными экспериментами и позволяют оптимизировать режимы работы автоэлектронных эмиттеров.

Заключение

В диссертации на основе анализа научной литературы, специально поставленных экспериментов, теоретического анализа и физико-математического моделирования можно сделать следующие выводы о синтезе и легировании углеродных нанотрубок.

1. Наночастицы катализатора в большей степени определяют качество синтезированных углеродных нанотрубок. Диаметр их хорошо согласуется с диаметром наночастиц катализатора, а скорость роста во многом определяется квазихимическими взаимодействиями и диффузионными процессами в нем. Существуют ограничения размеров наночастиц катализатора, как с меньшей,

так и с большей стороны. Ограничение снизу связано с увеличением энергии поверхности на единицу площади, что препятствует попаданию углерода в катализатор и, соответственно, тормозит рост углеродных нанотрубок. Преодолеть это ограничение можно увеличивая температуру синтеза. При этом могут быть синтезированы одностенные углеродные нанотрубки, но высокая температура синтеза не совместима с планарными технологиями и ограничивает создание нанoeлектронных элементов. Большие нано частицы катализатора находятся в твердом состоянии или имеют частичные расплавленные места в точках с наибольшей кривизной поверхности. Из таких наночастиц нанотрубки не растут или растут низкого качества.

2. Летучие катализаторы позволяют получить достаточно качественные наночастицы для синтеза углеродных нанотрубок с ясными законами их формирования. Однако на подложках они взаимодействуют с поверхностью, что существенно изменяет качество формируемых наночастиц, а на чистой поверхности кремния, из-за взаимодействия переходных металлов с ней, рост нанотрубок затруднен. Для нанoeлектроники большую практическую ценность имеют тонкопленочные катализаторы нанесенные на буферный проводящий слой. При формировании наночастиц катализатора из тонкой металлической пленки, нанесенной на буферный слой, в ходе принятого двухступенчатого процесса, происходят сложные физико-химические процессы, связанные с химическими реакциями в них. Эти процессы становятся ясными при построения математических моделей их протекания.

3. В газовой фазе успевает установиться термодинамическое равновесие. Поэтому формирование наночастиц катализатора удовлетворяет термодинамической модели, получены формулы для распределения частиц по размерам, которые согласуются с экспериментальными распределениями, что позволяет вычислить основополагающие параметры формирования наночасти, в том числе их поверхностное натяжение в условиях образования наночастицы. На подложке главными механизмами являются процессы миграции атомов по

поверхности подложки, при которых расплав катализатора собирается в наноклапты. Термодинамическое равновесие установиться не успеваеет. Поэтому термодинамические модели не работают, а формирование наночастиц катализатора удовлетворительно описывается разработанной гидродинамической моделью.

4. Скорость роста нанотрубок растет с ростом температуры, достигает максимума, а затем падаеет. Скорость роста нанотрубок падаеет с увеличением общего давления в реакторе. Нанотрубки не растут из частиц катализатора, размер которых меньше критического. Разработанные математические модели объясняют наблюдаемые экспериментально особенности синтеза углеродных нанотрубок. Термодинамическими методами показано влияние общего давления в реакторе на синтез углеродных нанотрубок, и показано что активность углерода в реакторе падаеет с ростом давления углеводорода, связанного с общим давлением в системе. Причиной того, что нанотрубки не растут из наночастиц катализатора с радиусом меньше некоторого критического, является поверхностное натяжение, энергия которого растет с уменьшением радиуса наночастицы. Получена формула для критического радиуса и установлена ее связь с температурой. Показано, что одностенные нанотрубки могут расти только при высоких температурах.

5. Разработана математическая модель роста углеродных нанотрубок. В отличие от предыдущих авторов, модель включает взаимодействие вещества буферного слоя с углеродом в наночастицах катализатора, которое приводит к увеличению скорости образования барьерного слоя на поверхности катализатора и остановке роста массива нанотрубок. Кроме того, учтен ряд важных факторов, которые оказывают доминирующее влияние на рост нанотрубок. Это касается значений кинетических коэффициентов. Такой подход не только позволил вскрыть механизмы отдельных процессов, но и дал возможность выяснить температурные зависимости кинетических коэффициентов. В конечном итоге именно эти зависимости позволили достичь

наилучшего согласия расчетов и экспериментов, что доказывают результаты, приведенные в работе.

6. Проведенный в диссертации комплексный экспериментальный и теоретический анализ процессов легирования УНТ в процессе синтеза позволил определить условия легирования и вычислить энергии связи азота при различных типах размещения в графеновой решетке. Наибольшая концентрация дефектов соответствует азоту, который размещен графитоподобным способом. Пиролоподобное размещение стоит на втором месте по убыванию концентрации, а пиридиноподобное на третьем. Поэтому можно сделать вывод, что наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение, эта энергия отрицательная и энергетически выгодна при образовании дефекта, соответственно, такой дефект должен входить в наибольшей концентрации. Азот, внедряясь в решетку графена, ее искажает, при этом наибольшую энергию связи имеет графитоподобное размещение. Искажение решетки проявляется в спектрах Рамановского рассеяния света. Изучение этого явления позволило предложить новую методику определения концентрации азота в нанотрубках. Совместный анализ результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, термостимулированного измерения тепловых эффектов при нагреве углеродных нанотрубок с постоянной скоростью, а также квантово-химических расчетов позволили определить термодинамические параметры внедрения азота в графеновую решетку.

7. Важной особенностью плазмохимической обработки УНТ в газовом разряде лигандов является понижение энергии активации распада молекулы легирующего вещества в плазме. Получено математическое выражение методами термодинамики, которое объясняет этот важный физический процесс. В результате его действия уменьшается энергия разрыва углеродных связей на графеновых поверхностях углеродных нанотрубок. В целом процесс легирования можно проводить при более низких температурах, чем при

синтезе, что важно для процессов планарной технологии и формирования углеродных элементов на пластинах, уже содержащих структуры интегральных схем. Экспериментально и теоретически методами квантовой химии показано, что снижается величина поверхностного сопротивления углеродных нанотрубок и падает величина работы выхода. В этом случае возрастает эффективность эмиттеров на основе этих нанотрубок и стабилизируются процессы эмиссии, т.к. температура эмитирующего конца трубки падает. Это показано путем решения уравнения теплопроводности и экспериментально продемонстрировано увеличение длительности работы эмиттера на основе УНТ.

Основные научные работы, опубликованные при выполнении диссертации:

1. Vertically aligned carbon nanotube arrays growth modeling at different temperatures and pressures in reactor // Pavlov A.A., Bulyarskiy S.V., Gusarov G.G., Lakalin A.V., Molodenskiy M.S., Ryazanov R.M. // *Diamond and Related Materials*. 2020. Т. 103. С. 107665.
2. Kinetics of nickel particle formation on silicon substrate with a buffer layer of niobium nitride // Pavlov A.A., Lvov P.E., Bulyarskiy S.V., Gusarov G.G., Molodenskiy M.S., Dudin A.A., Ryazanov R.M., Svetukhin V.V. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Т. 32. № 24. С. 245001.
3. Уменьшение работы выхода при гидрогенизации углеродных нанотрубок в плазме водорода // Павлов А.А., Булярский С.В., Богданова Д.А., Кицюк Е.П., Лакалин А.В., Рязанов Р.М., Шаманаев А.А., Шаман Ю.П. // *Письма в Журнал технической физики*. 2018. Т. 44. № 10. С. 55-60.
4. Разогрев одиночной углеродной нанотрубки при протекании эмиссионного тока // Павлов А.А., Булярский С.В., Дудин А.А., Лакалин А.В., Орлов А.П., Рязанов Р.М., Шаманаев А.А. // *Нано- и микросистемная техника*. 2018. Т. 20. № 1. С. 10-18.
5. Decreasing work function of carbon nanotubes hydrogenated in hydrogen plasma // Pavlov A.A., Bulyarskiy S.V., Lakalin A.V., Bogdanova D.A., Kitsyuk E.P., Ryazanov R.M., Shamanaev A.A., Shaman Y.P. // *Technical Physics Letters*. 2018. Т. 44. № 5. С. 432-434.
6. Моделирование эмиссионных процессов углеродных нанотрубок // Павлов А.А., Лакалин А.В., Шаманаев А.А. // *Микроэлектроника*. 2017. Т. 46. № 1. С. 14-20.

- Версии: Modelling of emission processes in carbon nanotubes // Pavlov A.A., Lakalin A.V., Shamanaev A.A. // Russian Microelectronics. 2017. Т. 46. № 1. С. 12-17.
7. Модель ограничения скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах // Павлов А.А., Булярский С.В., Лакалин А.В., Дудин А.А., Кицюк Е.П., Еганова Е.М., Сиротина А.П., Шаманаев А.А. // Письма в Журнал технической физики. 2017. Т. 43. № 8. С. 1-9.
Версии: A model of carbon-nanotube growth-rate limitation on thin-film catalysts // Pavlov A.A., Bulyarskiy S.V., Lakalin A.V., Dudin A.A., Kitsyuk E.P., Eganova E.M., Sirotina A.P., Shamanaev A.A. // Technical Physics Letters. 2017. Т. 43. № 4. С. 366-368.
 8. Oxygen interaction with electronic nanotubes // Pavlov A., Bulyarskiy S., Basaev A.S., Bogdanova D.A., // NanoScience and Technology 2017. № 9783319558820. С. 103-113.
 9. Nitrogen interaction with carbon nanotubes: adsorption and doping // Pavlov A., Saurov A., Bulyarskiy S., Bogdanova D.A., // NanoScience and Technology 2017. № 9783319558820. С. 115-169.
 10. Carbon nanotube doping by acceptors. The p–n junction formation // Pavlov A., Saurov A., Bulyarskiy S., // NanoScience and Technology 2017. № 9783319558820. С. 171-182.
 11. Резонансные детекторы и антенны на основе углеродных нанотрубок, упруго закрепленных на обоих концах // Павлов А.А., Леонтьев В.Л., Булярский С.В., // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 10. С. 595-603.
 12. Термодинамика легирования азотом углеродных нанотрубок // Павлов А.А., Булярский С.В., Булярская С.А., // Нано- и микросистемная техника. 2016. Т. 18. № 2. С. 67-77.
 13. Влияние дефектов на хемосорбцию водорода углеродными нанотрубками // Павлов А.А., Басаев А.С., Богданова Д.А., Булярский С.В. // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 9 (182). С. 3-6.
 14. Работа выхода пучков углеродных нанотрубок // Павлов А.А., Булярский С.В., Булярская С.А., Лакалин А.В., Дудин А.А., Орлов А.П., Басаев А.С., Кицюк Е.П., Шаманаев А.А., Шаман Ю.П. // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 6 (179). С. 3-7.
 15. Параметры переноса тока контактов металл - углеродные нанотрубки // Павлов А.А., Булярский С.В., Булярская С.А., Вострецова Л.Н., Дудин А.А., Орлов А.П., Басаев А.С., Кицюк Е.П., Шаманаев А.А., Шаман Ю.П. // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 5 (178). С. 3-8.
 16. Расчет фугитивности углерода при росте углеродных нанотрубок плазмохимическим методом // Павлов А.А., Булярский С.В., Басаев А.С. // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 4 (177). С. 3-9.
 17. Термодинамика физической адсорбции молекул углеродными нанотрубками // Павлов А.А., Булярский С.В., Басаев А.С. // Нано- и микросистемная техника. 2015. № 8 (181). С. 3-9.
 18. Влияние морфологии массивов УНТ на плотность тока матриц автоэлектронных эмиттеров // Павлов А.А., Галперин В.А., Жуков А.А., Скорик С.Н., Шаман

Ю.П., Шаманаев А.А. // Известия высших учебных заведений. Электроника. 2013. № 5 (103). С. 58-64.

19. Высокая влажочувствительность элемента на основе пучка углеродных нанотрубок // Павлов А.А., Булярский С.В., Басаев А.С., Гальперин А.В., Ермаков М.С., Шаман Ю.П. // Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39. № 20. С. 1-6.
Версии: High sensitivity to humidity of an element based on a carbon-nanotube bundle // Pavlov A.A., Bulyarskii S.V., Basaev A.S., Galperin A.V., Ermakov M.S., Shaman Y.P. // Technical Physics Letters. 2013. Т. 39. № 10. С. 887-889.
20. Влияние окисления катализатора на рост углеродных нанотрубок // Павлов А.А., Басаев А.С., Галперин В.А., Цыганцов А.В., Шаман Ю.П., Шаманаев А.А // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12 (137). С. 6-8
21. Исследование электрофизических характеристик структур на основе топологических массивов углеродных нанотрубок // Павлов А.А., Галперин В.А., Поломошнов С.А., Шаман Ю.П., Шаманаев А.А. // Нано- и микросистемная техника. 2011. № 12 (137). С. 2-5.
22. Способ формирования углеродных наноструктур и углеродные наноструктуры, полученные этим способом // Сауров А.Н., Басаев А.С., Лабунов В.А., Шулицкий Б. Г., Прудникова Е.Л., Шаман Ю. П., Резнёв А. А., Галперин В.А., Павлов А.А. // Евразийское патентное ведомство. Патент № 016164 от 28.02.2012
23. Способ формирования массивов углеродных нанотрубок // Сауров А.Н., Басаев А.С., Шаман Ю. П., Галперин В.А., Павлов А.А., Шаманаев С.В. // Евразийское патентное ведомство. ЕА019141 (В1) — 2014-01-30.
24. Способ формирования эмитирующей поверхности автоэмиссионных катодов // Сауров А.Н., Козлов С.Н., Живихин А.В., Павлов А.А., Булярский С.В. // RU2645153 С1 от 16.02.2018
25. Способ изготовления электрода суперконденсатора // Сауров А.Н., Козлов С.Н., Живихин А.В., Павлов А.А., Булярский С.В. // RU2660819 С1 от 10.07.2018
26. Радиоприёмное устройство // Сауров А.Н., Козлов С.Н., Живихин А.В., Павлов А.А., Орлов А.П. // RU2662908 С1 от 31.07.2018
27. Способ изготовления радиоприёмного устройства // Сауров А.Н., Козлов С.Н., Живихин А.В., Павлов А.А., Кицюк Е.П. // RU2657174 С1 от 08.06.2018
28. Полевой эмиссионный элемент и способ его изготовления // Козлов С.Н., Живихин А.В., Павлов А.А., Сауров А.Н. // RU2656150 С1 от 31.05.2018