

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

МЕРЕНКОВ Иван Сергеевич

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
И СВОЙСТВА НАНОСТЕНОК
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент

Косинова Марина Леонидовна

Новосибирск – 2018

Оглавление

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Углеродные наностенки	11
1.1.1 Методы получения и структура углеродных наностенок	11
1.1.2 Механизмы роста углеродных наностенок	28
1.1.3 Свойства и потенциальные области использования углеродных наностенок	33
1.2 Борнитридные наностенки.....	37
1.2.1 Методы получения и структура борнитридных наностенок.....	37
1.2.2 Свойства и потенциальные области использования борнитридных наностенок.....	39
1.3 Заключение	40
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	43
2.1 Механохимический синтез боразина	43
2.2 Термодинамическое моделирование процессов осаждения.....	44
2.3 PECVD синтез пленок нитрида бора	47
2.4 Методы исследования физико-химических свойств пленок.....	50
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	53
3.1 Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы пленок нитрида бора.....	53
3.1.1 Моделирование в системе B–N–H–O	54
3.1.2 Моделирование в системе B–N–H–O–Si	55
3.1.3 Моделирование в системах B–N–H–O–M (где M = Fe, Co, Ni).....	57
3.1.4 Моделирование в системе B–N–H–O–Ga–As	60
3.2 Пленки и наностенки нитрида бора	63
3.2.1 Синтез и характеристика образцов, полученных из триэтиламинборана.....	63
3.2.1.1 Температурные зависимости изменения состава, морфологии и структуры ...	63
3.2.1.2 Кинетические исследования процесса осаждения наностенок	77
3.2.1.3 Влияние подложки на изменение состава, морфологии и структуры	79
3.2.1.4 Влияние частоты генератора	84
3.2.1.5 Термические, люминесцентные и антибактериальные свойства наностенок... ..	86
3.2.2 Синтез и характеристика образцов, полученных из боразина.....	94
3.2.2.1 Влияние состава исходной газовой смеси.....	94
3.2.2.2 Температурные зависимости изменения состава, морфологии и структуры ...	99
3.2.2.3 Влияние подложки на изменение состава, морфологии и структуры	105

3.2.2.4	Кинетические исследования процесса осаждения наностенок	107
3.2.2.5	Термические и люминесцентные свойства наностенок	107
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ		118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		121

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

БННСт – борнитридные наностенки

ВТА – визуальный термический анализ

ВИМС - вторичная ионная масс-спектрометрия

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КР-спектроскопия, спектроскопия КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света

Механизм ПЖК – механизм пар-жидкость-кристалл

Механизм ПК – механизм пар-кристалл

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТЭАБ – триэтиламинборан

УНСт – углеродные наностенки

УНТ – углеродные нанотрубки

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

СС-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием емкостно-связанной высокочастотной плазмы

ССР – емкостно-связанная плазма

CVD – химическое осаждение из газовой фазы

ДС-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием плазмы тлеющего разряда

E_0 – пороговое поля возникновения эмиссии

ЕВЕ-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием электронно-лучевого возбуждения плазмы

h-BN – гексагональный нитрид бора

НFCVD – химическое осаждение из газовой фазы с использованием нити накаливания

ИС-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием индуктивно-связанной высокочастотной плазмы

ICP – индуктивно-связанная плазма

ITO – оксид индия-олова

MW-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием микроволновой плазмы

MWP – микроволновая плазма

SAED – электронная дифракция с выделенной области

TCVD – химическое осаждение из газовой фазы с термической активацией в реакторе с горячими стенками

PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы

PVD – физическое осаждение из газовой фазы

RF-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием высокочастотной плазмы

VHF-PECVD – плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием плазмы очень высокой частоты

VHFP – емкостно-связанная плазма с очень высокой частотой

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. С открытием графена двумерные материалы привлекли усиленное внимание ученых всего мира из-за своих уникальных свойств и потенциальных областей применения. Нитрид бора, являясь изоструктурным и изоэлектронным аналогом углерода, образует материалы, структурно схожие с углеродными. Уникальные электрофизические и оптические свойства, более высокая термическая и химическая стабильность делают гексагональный нитрид бора (**h-BN**) крайне интересным объектом для исследования, как в качестве самостоятельного материала, так и в виде гибридных структур, например, с графеном или халькогенидами металлов. Значительные усилия, направленные на изучение нанослоев h-BN, привели к открытию их важных функциональных свойств. Исследователи отмечают высокий потенциал практического применения нанослоев h-BN в различных областях, таких как наноэлектроника, фотоника, катализ и др.

До недавнего времени исследовались только нанослои h-BN, ориентированные параллельно поверхности подложки. Однако, в 2010 г. было обнаружено, что нанослои могут быть получены и с преимущественной ориентацией кристаллитов перпендикулярно подложке. Такие слои получили название «наностенки». Благодаря их необычной архитектуре они могут обладать новыми свойствами, связанными с геометрическими параметрами материала. Таким образом, разработка способов получения наноматериалов с заданной ориентацией и изучение их свойств является актуальной задачей в области материаловедения 2D-материалов, решение которой позволит создавать наноструктуры с контролируемым набором функциональных характеристик, необходимых для разных областей применения.

Степень разработанности темы исследования. К настоящему времени разработано всего несколько методик химического синтеза наностенок h-BN, таких как химическое осаждение из газовой фазы и плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием микроволновой плазмы. В качестве реагентов выступали газообразные (BF_3 и BCl_3) и твердые (B) соединения бора в смесях с другими соединениями, такими как NH_3 , N_2 , H_2 , MgO и FeO . Главным недостатком данных методик является высокая температура осаждения (более 800°C), которая значительно ограничивает потенциальные области применения наностенок и не позволяет создавать новые гибридные структуры с материалами с низкой термической стабильностью, например, некоторыми полупроводниками и органическими материалами. Однако, методики низкотемпературного химического синтеза наностенок h-BN до настоящего момента предложено не было.

Кроме того, круг известных функциональных свойств наностенок h-BN пока крайне узок и не позволяет в полной мере оценить потенциал их применения в различных областях. Было обнаружено, что они обладают супергидрофобностью, интенсивной катодоллюминесценцией в УФ области спектра и полевой эмиссией.

Цель работы. Получение наностенок на основе h-BN и определение влияния параметров осаждения на их состав, структуру, морфологию и свойства.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы нитрида бора из смеси боразина и аммиака с учетом влияния материала подложки;
- разработка низкотемпературных методик синтеза наностенок h-BN методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием смесей борорганического соединения (боразина или триэтиламинборана) и аммиака;
- изучение зависимостей изменения структуры и морфологии наностенок h-BN от условий проведения эксперимента: температуры осаждения, типа используемого исходного соединения и материала подложки;
- исследование зависимости изменения функциональных свойств (люминесцентные и антибактериальные) наностенок от их структуры и морфологии;
- исследование влияния термического отжига в атмосферах с различным содержанием кислорода на изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN.

Научная новизна работы. С помощью термодинамического моделирования рассчитаны равновесные составы конденсированных фазовых комплексов и газовой фазы в системах B–N–H–O, B–N–H–O–Si, B–N–H–O–Ga–As, B–N–H–O–Fe, B–N–H–O–Co и B–N–H–O–Ni в широких интервалах условий, что позволило теоретически определить области температур и давлений осаждения h-BN и оценить влияние материала подложки на процесс осаждения из газовой смеси боразина и аммиака.

Впервые разработаны методики низкотемпературного плазмохимического синтеза наностенок h-BN из смесей борорганического реагента и аммиака без использования катализатора и модификации поверхности подложки. Определены закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN в зависимости от условий синтеза, типа используемого исходного соединения и подложки. Впервые продемонстрировано получение различных структурных и морфологических типов наностенок в одном процессе при различных температурах осаждения. Изучены структурные особенности наностенок с различной морфологией.

Установлено, что термическая стабильность наностенок h-BN зависит от их структуры и морфологии, и они сохраняют исходную морфологию после отжига при температуре до 1100°C в инертной атмосфере. Изучены процессы, протекающие в наностенках во время термического отжига, и обнаружено явление увеличения интенсивности катодолюминесценции в УФ области после термической обработки.

Проведены исследования и продемонстрирована значительная антибактериальная активность наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанные методики низкотемпературного плазмохимического синтеза позволяют получать кристаллические наностенки h-BN при температуре 400°C, что дает возможность создавать на их основе гибридные материалы с широким классом соединений, в том числе органических. Фундаментальные закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN позволят целенаправленно синтезировать наноструктуры с заданными характеристиками и будут полезны для понимания механизма роста вертикально ориентированных структур. Уникальная морфология, люминесцентные и антибактериальные свойства наностенок открывают перспективы их применения в катализе, фотонике, биомедицине и сенсорике. Часть полученных данных используется в лекционном курсе «Химия функциональных материалов», читаемом в ИНХ СО РАН для аспирантов 1 года обучения.

Методология и методы исследования. Методология исследования включает в себя механохимический синтез боразина из тетрагидробората лития и хлорида аммония, термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы пленок из эквимольярной смеси боразина и аммиака, получение наноструктур на основе h-BN методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) из смесей боразина или триэтиламинборана и аммиака, а также исследование состава, структуры и свойств полученных образцов. Для достоверной характеристики синтезированных материалов использовались следующие методы: сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронные микроскопии, атомно-силовая микроскопия (АСМ), инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), спектроскопия комбинационного рассеяния света (спектроскопия КРС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), эллипсометрия, рентгенофазовый анализ (РФА), электронная дифракция с выделенной области (SAED), визуальный термический анализ (ВТА), энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) и вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС). Эксперименты по исследованию термической стабильности были выполнены на базе СПбГУ и ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» и Междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии». Исследование антибактериальной активности образцов было выполнено совместно с сотрудниками ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Институт цитологии и генетики Сибирского отделения Российской академии наук».

Положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамического моделирования и рассчитанные температурные зависимости состава газовой фазы и осадка в системах B-N-H-O, B-N-H-O-Si, B-N-H-O-Ga-As, B-N-H-O-Fe, B-N-H-O-Co и B-N-H-O-Ni;

- методики низкотемпературного плазмохимического синтеза наностенок h-BN с использованием смесей борамина или триэтиламинборана с аммиаком на различных подложках;
- закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок h-BN в зависимости от условий синтеза, типа используемого исходного соединения и подложки;
- результаты исследования термической стабильности, процессов, протекающих во время термического отжига, а также антибактериальных и люминесцентных свойств наностенок h-BN в зависимости от исходной структуры и морфологии образцов.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, применении комплекса высокочувствительных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных с данными других исследований и подтверждается многократным повторением экспериментов. О признании информативности и значимости основных результатов работы мировым научным сообществом свидетельствует их публикация в рецензируемых журналах различного уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Личный вклад автора. Поиск, анализ и обобщение литературы были проведены автором самостоятельно. Все изученные в работе образцы были синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы лично автором. Основу диссертации составляют экспериментальные исследования, большая часть которых выполнена лично автором или при его непосредственном участии. Обработка экспериментальных результатов, анализ и интерпретация полученных данных были проведены соискателем самостоятельно, либо совместно с соавторами. Автор принимал участие в постановке задач, планировании экспериментальной работы, анализе, обсуждении результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов к публикации проводилась совместно с соавторами.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в 21 веке» (Томск, 2012), Japan-Russia Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (Sendai, Japan; 2013, 2015, 2016, 2017), Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Л.М. Гиндина (Новосибирск, 2013), 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2013), Международной научной студенческой конференции студентов, аспирантов и мо-

лодых ученых «Ломоносов-2014» (Москва, 2014), 1-ой междисциплинарной конференции «Современные решения для исследования природных, синтетических и биологических материалов» (Санкт-Петербург, 2014), 10-ом Всероссийском симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2015), Школе-конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные мероприятия» (Новосибирск, 2015), Конкурсе-конференции молодых ученых, посвященной чл.-корр. АН, профессору Г.Б. Бокию (Новосибирск, 2015), Russia-Japan Conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures» (Новосибирск, 2016), Четвертом семинаре по проблемам химического осаждения из газовой фазы (Новосибирск, 2017), The Joint EuroCVD 21 – Baltic ALD 15 Conference (Linköping, Sweden; 2017), International Conference on Thin Films ICTF-17 (New Delhi, India; 2017).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, из них 4 – в российских изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и 2 – в международных журналах, все публикации входят в перечень индексируемых в международной системе научного цитирования Web of Science, и 20 тезисов докладов в материалах российских и зарубежных конференций.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений» паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 138 страницах, содержит 59 рисунков и 18 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (260 наименований).

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Углеродные наностенки

Различные углеродные наноструктуры такие, как нанотрубки, монослои и фуллерены, привлекают значительное внимание ученых в силу уникальных свойств и широкого круга потенциальных областей применения. Исследования показали, что графеновые слои также могут быть получены в вертикальной ориентации [1]. Эта наноструктура получила название «углеродные наностенки» и представляет собой пластинчатые кристаллы, состоящие из стопок слоев графена или слоистых нанокристаллов углерода. К настоящему времени опубликовано значительное количество данных о методах получения, структуре и свойствах углеродных наностенок. С другой стороны, являясь изоэлектронным и изоструктурным аналогом углерода, гексагональный нитрид бора также может образовывать наностенки [2]. Однако, количество литературных данных в области наностенок h-BN ограничивается единичными работами. Таким образом, основная часть данного раздела будет посвящена описанию наиболее распространенных методик синтеза углеродных наностенок, зависимости их структуры и свойств от условий получения. Во второй части будут приведены все доступные данные (методы синтеза, исследования структуры и свойств), касающиеся наностенок h-BN. Такая структура главы позволит провести параллели между углеродными и борнитридными наностенками, и оценить потенциальные области исследования последних.

1.1.1 Методы получения и структура углеродных наностенок

Впервые о получении вертикально ориентированных двумерных углеродных наноструктур было сообщено более 20 лет назад [3]. Тогда было обнаружено, что в процессе испарения графита в присутствии водорода могут быть получены не только углеродные нанотрубки (УНТ), но и совершенно новая структура. Авторы описали ее, как «лепестки углеродных роз». В 2002 году Wu и др. [1] также сообщили о побочном продукте при синтезе УНТ – объектах, вертикально стоящих на подложке. Данная структура получила название «углеродные наностенки» – УНСт (“carbon nanowalls”), которое закрепилось за ней в научной литературе и является общепринятым термином для описания схожих вертикально ориентированных структур соединений разного состава. Схематическое изображение наностенок приведено на рис. 1. В настоящее время для получения УНСт используется широкий набор различных методов, включающий в себя химическое осаждение из газовой фазы с термической активацией, микроволновой, высокочастотной или плазмой тлеющего разряда, а также методы растворной химии и физическое осаждение из газовой фазы. В данной главе будут рассмотрены методы, которые, в основном, используются

для синтеза углеродных наностенок. Поскольку в подавляющем большинстве случаев формирование УНСт сопряжено с использованием плазмы, то основная часть данной главы будет посвящена плазмостимулированным методам осаждения.

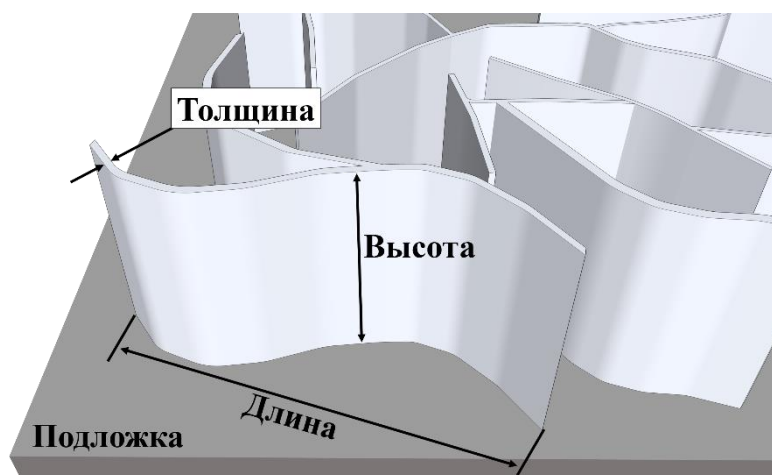


Рис. 1. Схематическое изображение наностенок

Химическое осаждение из газовой фазы с термической активацией

Метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием термической активации является наиболее простым с технической точки зрения газофазным способом синтеза углеродных наностенок. В табл. 1 приведены основные параметры процессов получения УНСт с помощью метода CVD с термической активацией.

Методом CVD с термической активацией в реакторе с горячими стенками (TCVD) углеродные наностенки были получены из смеси CH_4 и H_2 с соотношением скоростей потоков (F) исходных компонентов $F(\text{H}_2)/F(\text{CH}_4)^1 = 3$ [4]. Определено, что оптимальной температурой для синтеза наностенок является 850°C , а отклонение от этого значения как в большую, так и в меньшую стороны приводит к значительному уменьшению размеров наностенок, что авторы статьи связали с изменениями в концентрации углеродсодержащих газовых компонентов. Кроме того, варьирование величины общего давления (22.5–45.0 Торр) показало, что оптимальным для роста УНСт является среднее значение – 45 Торр, изменение которого ведет к искажениям в геометрии наностенок, обусловленных кинетическими факторами. Одним из наиболее широко используемых методов для изучения углеродных наноструктур является спектроскопия КРС. Анализ спектров, сравнение форм и интенсивностей пиков, а также их расположение могут дать необходимое количество информации для понимания структуры синтезированного образца. В спектрах КРС

¹ Далее по тексту символы F будут опущены и запись H_2/CH_4 будет обозначать соотношение потоков компонентов, если не указано иное.

полученных наностенок были обнаружены пики при 1380 (D), 1590 (G) и 1618 см^{-1} (D') [4]. Уширение D пика и низкая интенсивность G пика, по мнению авторов, являются следствиями высокой дефектности и низкой степени кристалличности образцов.

Т а б л и ц а 1

Основные экспериментальные параметры процессов синтеза углеродных наностенок методом CVD с термической активацией

Метод	Подложка	Реагенты	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нити}}, ^\circ\text{C}$ (материал нити)	$P_{\text{общ}}, \text{Торр}$	Ссылка
TCVD	Фольга из нержавеющей стали со слоем Ni (10 нм)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (1:3)	800–900	–	22.5–75	[4]
HFCVD	Si(100)	$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ (3–15% C_2H_2)	400–700	2100 (W)	–	[5]
	SiO_2/Ni (1–2 мкм), SiO_2 , Si	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (до 50% H_2)	400–600	1850–2150 (W)	2.25–3.75	[6–10]
	Si(100)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ (1:1:4.7)	650–800	2000–2170 (Ta)	0.11	[11]
HFCVD с плазмой тлеющего разряда	Si(100)	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ (1:1:4.7)	650–800	2000–2170 (Ta)	0.11	[11]
	Si(100), $\text{Si}(100)/\text{Ni}$, углер. бумага	$\text{CH}_4 + \text{He}$ (2–5% CH_4)	650–800	2000–2200 (Ta, графит)	6–22.5	[12–15]

Примечание: $T_{\text{подл}}$ – температура подложки, $T_{\text{нити}}$ – температура нити накаливания, $P_{\text{общ}}$ – общее давление

В другой модификации метода для активации газовой фазы применяется нить накаливания (HFCVD). Как правило, в реакторе располагаются одна или несколько вольфрамовых нитей накаливания, которые в процессе эксперимента нагреваются до 2000–2200 $^\circ\text{C}$ и используются для разложения исходных веществ. На небольшом расстоянии (обычно около 5 мм) от нити накаливания находится подложка, которая за счет теплопереноса нагревается до 800 $^\circ\text{C}$. Осаждение проводится при величине общего давления в диапазоне 1–100 Торр.

Shang и др. впервые использовали метод HFCVD для синтеза углеродных наностенок из смеси ацетилена и водорода [5]. Осаждение проводилось без какого-либо катализатора или предварительной модификации поверхности подложки. Наностенки имели длину 300–600 нм и толщину 10–20 нм. С ростом температуры синтеза в интервале 400–600 $^\circ\text{C}$ размеры наностенок уменьшались, а плотность расположения их на поверхности подложки увеличивалась. Согласно данным спектроскопии КРС, соотношение I_D/I_G (соотношение интенсивностей D- и G- мод в спектрах КРС), которое является показателем степени кристалличности наностенок, значительно увеличивалось при изменении температуры осаждения в сторону больших значений. Данный факт свидетельствует о получении более разупорядоченных углеродных частиц при увеличении температуры синтеза. Кроме того, изменение концентрации ацетилена также оказывало

существенное влияние на осаждаемые УНСт. Наностенки становились более разупорядоченными

при увеличении содержания C_2H_2 в исходной газовой смеси. В состав полученных наностенок также входили атомы вольфрама (до 3%) и фтора (около 2%), основными источниками которых являлись нить накаливания и обработка поверхности подложки HF, соответственно.

С использованием вышеупомянутого метода были получены углеродные наностенки в работах [6–8,10,16]. Осаждение проводилось на подложки из нержавеющей стали, кварцевого стекла (с/без пленки никеля толщиной 1-2 мкм в качестве катализатора) и кремния. При исследовании влияния температуры нити накаливания и подложки на возможность получения УНСт, было установлено, что при $T_{\text{подл}} = 400^\circ\text{C}$ ($T_{\text{нити}} = 1950^\circ\text{C}$) и $T_{\text{подл}} = 400\text{--}600^\circ\text{C}$ ($T_{\text{нити}} = 1850^\circ\text{C}$) рост наностенок не наблюдался. Углеродные наностенки были получены только при $T_{\text{подл}} > 500^\circ\text{C}$ и $T_{\text{нити}} > 1950^\circ\text{C}$ [8]. Увеличение температуры нити накаливания ведет к росту размеров наностенок, что связано с увеличением скорости разложения реагентов [16]. Изменение температуры подложки в интервале 400-600°C также сначала ведет к росту размеров УНСт, однако последующее повышение температуры приводит к обратному эффекту, который авторы связали с образованием sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Отдельно стоит отметить, что в работе [16] время осаждения наностенок было одинаково во всех экспериментах. Данный факт может не позволить объективно сравнивать геометрические и морфологические отличия наностенок, если принимать во внимание возможность значительного различия в скоростях роста при изменении температуры нити и нагрева подложки и зависимости морфологии данных наноструктур от высоты. Исследование влияния изменения состава исходной газовой смеси показало, что при увеличении содержания водорода от 0 до 25% наблюдается увеличение размеров наностенок [7]. Последующий рост концентрации H_2 приводит, наоборот, к уменьшению их размеров. В более поздней работе [6] авторы приходят к иному выводу о том, что рост концентрации H_2 в интервале 0–50% приводит к уменьшению высоты наностенок и значения параметра I_D/I_G . Авторы не обсуждают данные различия и не приводят никаких объяснений. Вероятнее всего, такая разница в результатах является следствием изменения условий проведения экспериментов, в частности, скорости потока метана и температуры нити накаливания. Однако, в обеих работах эффект уменьшения размеров наностенок при высоких концентрациях водорода связывается с процессом травления пленки. Itoh и др. провели исследование влияния времени осаждения [10]. Условия эксперимента были подобны условиям, описанным в работе [7], за исключением более высокой температуры подложки (600°C). В результате было выявлено, что с ростом продолжительности осаждения в интервале 45–90 мин. наблюдается увеличение высоты наностенок и уменьшение значения параметра I_D/I_G , в то время как их толщина остается практически постоянной. Кроме того, стоит отметить, что плотность УНСт уменьшается с ростом времени синтеза.

Для ускорения процесса роста углеродных наностенок и улучшения их кристалличности в методе HFCVD была использована дополнительная активация газовой фазы с помощью плазмы тлеющего разряда. Впервые УНСт с помощью данного метода были получены в работе [17]. Мощность генерируемой плазмы была 12–15 Вт, а к подложке было приложено отрицательное напряжение –350 или –400 В.

Также метод HFCVD с плазменной активацией был использован для синтеза углеродных наностенок из смеси He и CH₄ [12,14,18,19]. В результате изменения параметров проведения процесса авторам удалось добиться получения наностенок с различной морфологией: от лабиринтоподобных с размерами 20–100 нм и толщиной 2–5 нм до отдельностоящих. Однако, авторы работы не указывают, какие именно условия, и каким образом были изменены для получения данного эффекта. Расстояние между соседними наностенками увеличивалось при росте как значения тока плазмы, так и времени осаждения. Рост значения тока приводил лишь к незначительным изменениям. В то же время, скорость роста высоты наностенок в зависимости от значения тока имеет максимум при 100 мА. Выше этого значения наблюдалось образование агломератов УНСт, что было связано с влиянием эмиссии вторичных электронов. В работе [14] было показано, что УНСт также могут быть выращены на поверхности углеродной бумаги, формируя уникальный 3D материал. Исследование границы раздела между подложкой и наностенками позволило продемонстрировать, что на начальном этапе роста слои графена укладываются параллельно поверхности, загибаясь впоследствии и формируя наностенку. Кроме того, было обнаружено, что скорость роста наностенок на внутренних волокнах листа бумаги уменьшается пропорционально удаленности волокна от поверхности.

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием микроволновой плазмы

Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием микроволновой плазмы (MW-PECVD) является одним из основных методов получения УНСт, поскольку микроволновая плазма (MWP) обладает высокой плотностью энергии и подходит для эффективной генерации атомарного водорода путем разложения молекул H₂. В данном случае реактор представляет собой вертикальную кварцевую или металлическую трубу, в центре которой расположен подложкодержатель. Антенна может располагаться как горизонтально, так и вертикально, обеспечивая нагрев подложки за счет энергии плазмы, генерация которой происходит в объеме реактора. К главным преимуществам горизонтального расположения антенны можно отнести простой дизайн реактора и широкую вариативность выбора положения подложки относительно плазмы. Однако, размер подложки ограничен внутренним диаметром кварцевой трубы и, как правило, не превышает нескольких квадратных сантиметров. С другой стороны, основным преимуществом вертикального расположения является возможность проведения процесса при давлении

несколько десятков Торр. Стоит отметить, что величина общего давления и мощность плазмы не могут варьироваться полностью независимо. Слишком высокое общее давление или низкая мощность микроволнового излучения приводят к неустойчивости плазмы. Кроме того, если мощность плазмы слишком высока для используемого значения общего давления, то нестабильность плазмы может привести к деструкции кварцевого окна из-за нагрева. В табл. 2 приведены литературные данные, описывающие условия осаждения УНСт с помощью метода MW-PECVD.

Т а б л и ц а 2

Основные экспериментальные параметры процессов синтеза углеродных наностенок методом CVD с микроволновой плазмой

Метод	Подложка	Реагенты	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	Мощность плазмы, Вт	$P_{\text{общ}}, \text{Торр}$	Ссылка
MW-PECVD	Si, Si/SiO ₂ , Cu, GaAs, нерж. сталь, сапфир (все со слоями NiFe, CoFe, FeMn и CoCrPt) и Si/AlO _x /Au	CH ₄ + H ₂ (1:4-8)	650–700	500	1	[1,20–22]
	Si, Si/SiO ₂ ,	CH ₄ + H ₂ (до 80% H ₂)	–	500	1.5	[23]
	Cu	C ₂ H ₄ + NH ₃ (2.5:1)	650	500	10	[24,25]
	Si	C ₂ H ₂ + H ₂ (1:1)	850	1500	80	[26]
	Si(001)	CH ₄ + N ₂ + Ar (2:5:43)	1150	800	97.5	[27]
	Ni	CO + H ₂ (11.5:1)	80	700	1.9	[28]
	Акрилонитриловые волокна	CH ₄ + H ₂ (1:9)	800	750	40	[29]
	Si(100)	CH ₄ + H ₂ (2:1)	1000	700–950	10 ⁻²	[30]
	SiO ₂ /Pt-Ti	CH ₄ + H ₂ (1:5)	650	–	30	[31]
	Si/W или Cu или Ni (10 и 50 нм)	CH ₄ + H ₂ (27:15)	1350	450	2.2·10 ⁻²	[32]
	Si	CH ₄ + H ₂ + B ₂ H ₆ , (4:200:1)	650-850	1100	30	[33]

Примечание: $T_{\text{подл}}$ – температура подложки, $P_{\text{общ}}$ – общее давление

С помощью химического осаждения из газовой фазы с микроволновой плазмой, реализуемого на установке с горизонтальным расположением антенны, углеродные наностенки были получены на различных типах подложек, в том числе из Si, Si/AlO_x/Au, Cu, GaAs, нержавеющей стали и сапфира с нанесенными катализаторами [1,20–22]. В качестве катализаторов были использованы слои NiFe, CoFe, FeMn и CoCrPt толщиной 20-100 нм. Варьирование параметров проведения эксперимента позволяет не только синтезировать различные типы наноструктур, но

и управлять структурными и морфологическими особенностями наностенок. Состав исходной газовой смеси и температура подложки являются наиболее важными параметрами проведения процесса. Так, исследование влияния изменения соотношения скоростей потоков исходных компонентов показало, что при значениях H_2/CH_4 выше 50 не наблюдается роста каких-либо структур. При уменьшении этого значения до 30 на микрофотографиях поверхности была зафиксирована столбчатая структура аморфного углерода. Дальнейшее понижение значения соотношения исходных компонентов приводило к совместному росту углеродных нанотрубок и 2D-нанографитовых слоев. Для образования углеродных наностенок значение H_2/CH_4 должно быть в диапазоне от 4 до 8. В конечном итоге уменьшение соотношения ниже 4 приводило к осаждению пленок аморфного углерода. Авторами отмечается, что наностенки росли очень быстро в первые минуты синтеза, затем скорость их роста постепенно уменьшалась и при достижении высоты около 2 мкм рост полностью останавливался. Длина наностенки может варьироваться в пределах 0.1–2 мкм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, наностенки состоят из стопок слоев графена, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Толщина каждой стенки составляла несколько нанометров и уменьшалась вплоть до нескольких слоев у вершины стенки.

В исследовании [23] было обнаружено, что увеличение соотношения H_2/CH_4 в диапазоне от 0 до 2 приводит к росту размеров наностенок. Последующее увеличение соотношения вплоть до 4, напротив ведет к уменьшению их размеров. Данную зависимость авторы связали с важной ролью водорода в процессе роста. В первом случае за счет водородного травления уменьшается плотность центров нуклеации, что позволяет сформироваться наностенкам более крупных размеров. В другом случае, высокое содержание водорода обеспечивает более высокую скорость травления, ведущую к недостаточному поступлению атомов углерода к зонам роста. При этом, значение параметра I_D/I_G монотонно убывало с ростом соотношения исходных компонентов.

Niramatsu и др. установили, что синтез углеродных наностенок на кремниевой подложке без какого-либо катализатора становится возможным при использовании в качестве исходной смеси H_2 и C_2H_2 в соотношении 1:1 при общем давлении 80 Торр и температуре подложки 850°C [26].

В работах [24,25], используя реактор с вертикальным расположением антенны, также было установлено, что для осаждения углеродных наностенок необходимо низкое значение соотношения реагентов. В данном случае, рост УНСт наблюдался только при значении соотношения NH_3/C_2H_4 менее 1. Макроскопические агрегаты углеродных наностенок были получены на гранях медного куба, который играл роль подложки. Помимо прочего, от соотношения скоростей потоков исходных газовых компонентов зависела микроструктура наностенок: при уменьшении NH_3/C_2H_4 их длина и толщина уменьшались в диапазонах с 500 до 100 нм и с 20 до 10 нм, соответственно. Стоит отметить, что в отличие от вышеописанного случая, в данном процессе рост

углеродных наностенок не требовал использования катализатора, а также не ограничивался поверхностью подложки. Наностенки продолжали рост, образуя трехмерный материал. Данная методика осаждения позволяет достигать крайне высоких скоростей осаждения и получить сантиметровые образцы в течение 10 минут.

Помимо размеров наностенок, изменяя условия проведения эксперимента, также возможно варьировать и расстояние между наностенками. Как было показано в работе [27], такого эффекта можно добиться при предварительной механической обработке подложки Si(001) алмазами размерами 0.25 мкм. С увеличением продолжительности обработки наблюдался рост пространства между УНСт, а также увеличение числа наностенок с ориентацией, отличной от вертикальной. Эффект расширения пространства между наностенками был объяснен образованием наноалмазного слоя между подложкой и УНСт. Nassan с соавторами сообщил, что для роста углеродных наностенок на подложке из пористого никеля также может быть использована смесь H_2 и CO [28]. Наностенки состояли из слоев графена с межслоевым расстоянием приблизительно 0.34 нм, что соответствует таковому в графите. В спектрах КРС наблюдались типичные для наностенок пики, а значение параметра I_D/I_G увеличивалось с ростом длительности эксперимента, свидетельствуя об увеличении степени дефектности образующейся структуры.

Исследование температурного эффекта, проведенное в работе [30], показало, что с ростом температуры вплоть до $850^\circ C$ наблюдается увеличение скорости роста. На основе анализа спектров КРС был сделан вывод об улучшении структуры наностенок. Однако, последующее повышение температуры осаждения приводило к получению более дефектной структуры УНСт, уменьшению скорости роста и ухудшению гидрофобных свойств. К сожалению, авторы не приводят объяснения выявленным закономерностям.

Помимо условий синтеза, таких как температура подложки и соотношение исходных компонентов, на морфологию УНСт, полученных методом MW-PECVD также оказывает влияние материал подложки. Например, при осаждении на подложку Si с 10 нм слоем W скорость роста и плотность наностенок ниже, чем в случае медного слоя [32]. А при осаждении на слой Ni такой же толщины образуются агломераты нанотрубок и наностенок. В то же время, увеличение толщины слоя никеля до 50 нм приводит к формированию только наностенок, схожих по морфологии и плотности с наностенками, осажденными на 50 нм слой W. Прекращение роста УНТ объясняется ухудшением каталитических свойств слоев Ni с ростом их толщины. В случае 50 нм слоя Cu, УНСт располагались более плотно по сравнению с наностенками, полученными на слоях W и Ni той же толщины.

Wu и др. [20] продемонстрировали, что электрическое поле может оказывать существенное влияние на морфологию и плотность наностенок, образующихся на подложке с нанесенными

на ее поверхность металлическими частицами. По предположениям авторов, сильное электрическое поле, возникающее между частицами металлического катализатора, является ключевым фактором, определяющим морфологию наностенок.

Также с помощью метода MW-PECVD могут быть получены углеродные наностенки, допированные другими атомами. В работе [33] приведен синтез УНСт с включениями атомов бора. В качестве исходной была использована газовая смесь H_2 , CH_4 и B_2H_6 в соотношении 200:4:1. Осаждение проводилось при плазме мощностью 1100 Вт, общем давлении 30 Торр и температуре от 650 до 850°C. Как было обнаружено, предварительная обработка кремниевой подложки нанодиамазами в ультразвуковой бане улучшает процесс кристаллизации наностенок, а увеличение температуры осаждения ведет к уменьшению размеров наностенок и росту их плотности.

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием высокочастотной плазмы

Высокочастотная плазма (13.56 МГц) широко используется в современной электротехнической промышленности для травления различных материалов, например, Si, SiO_x , SiN_x и металлических пленок. Реализация процесса с высокочастотной плазмой становится возможной лишь при низких значениях общего давления – ниже 0,1 Торр. Несмотря на большое разнообразие реакторов, существует два типа расположения антенны относительно реактора: торцевое и спиральное. В первом случае электрод является плоским и размещен снаружи в одном из торцов реактора. В другом случае антенна в виде спиральной пружины окружает реактор. Основные параметры получения УНСт методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием высокочастотной плазмы (**RF-PECVD**), опубликованные в литературе, приведены в табл. 3.

Основные экспериментальные параметры процессов синтеза углеродных наностенок методом CVD с высокочастотной плазмой

Тип	Подложка	Реагенты	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	Мощность плазмы, Вт	$P_{\text{общ}}, \text{Торр}$	Ссылка
ICP	Si, W, Mo, Zr, Ti, Hf, Nb, Ta, Cr, нержавеющая сталь марки SUS304, никелевая решетка, SiO ₂ и Al ₂ O ₃	CH ₄ + H ₂ (2:3)	680	900	0.09	[34–36]
	SiO ₂	CH ₄ + H ₂ (5-100% CH ₄)	600–950	400–1200	0.02–0.4	[37]
	Si	<i>n</i> -ксилол + Ar	450	150	$3.5\text{--}5.6 \cdot 10^{-2}$	[38,39]
	Si	C ₂ H ₂ + H ₂ (4:1)	550–600	1000	30–40	[40]
Tube-style	Si, SiO ₂ , кварц, GaAs, Ge и углеродное волокно	CH ₄ + H ₂ (3:2)	750	50–500	0.37	[41–44]
	SiO ₂	CH ₄ + H ₂ (1:4)	600–900	50–300	–	[45]
CCP + ICP	Si, SiO ₂ и сапфир	CH ₄ + H ₂ (1:2)	500	CCP – 150 ICP – 400	0.1	[46,47]
		C ₂ F ₆ + H ₂ (1:2)				
		CF ₄ + H ₂ (1:2)				
		CHF ₃ + H ₂ (1:2)				
		C ₄ F ₈ + H ₂ (1:2)				
VHFP+ MWP	Si	C ₂ F ₆ + H ₂ (1:2)	600	VHFP – 300 MWP – 250	0.1–1.2	[48,49]
	SiO ₂	C ₂ F ₆ + H ₂ + N ₂ (50:100: 0-15)		VHFP – 270 MWP – 250		[50]

Примечание: $T_{\text{подл}}$ – температура подложки, $P_{\text{общ}}$ – общее давление

В работах [34–37] был систематически изучен процесс синтеза отдельностоящих углеродных наностенок толщиной менее 1 нм. Осаждение проводилось из газовой смеси H₂ и CH₄ в индуктивно-связанной высокочастотной плазме (IC-PECVD). Было обнаружено, что наностенки могут формироваться на различных подложках, включая Si, W, Mo, Zr, Ti, Hf, Nb, Ta, Cr, нержавеющую сталь марки SUS304, никелевую решетку, SiO₂ и Al₂O₃. Вершина полученных УНСт состояла всего из нескольких слоев графена, что, по мнению авторов, может значительно улучшить эмиссионные свойства данных структур. Увеличение мощности плазмы или величины общего давления приводило к росту скорости роста наностенок.

Помимо простых углеводов, в качестве нового типа исходного вещества в процессе IC-PECVD было использовано ароматическое соединение – *n*-ксилол [38,39]. Изменение скорости потока исходного соединения позволило осуществить рост двух типов углеродных наностенок: отдельностоящих и лабиринтоподобных при скоростях потока *n*-ксилола 1-3 мл/ч и менее 1 мл/ч, соответственно. Отмечается, что полученные УНСт обладают большим количеством дефектов, которые были обнаружены с помощью просвечивающей и сканирующей электронных микроскопий. Кроме того, лабиринтоподобные наностенки, которые авторы впоследствии называют иерархическими, обладают уникальной системой пор, состоящей из микро- и мезопор, соединенных

с помощью трубчатых макропор. Такая сложная многоуровневая система пор обеспечивает УНСт высокую сорбционную способность. Несмотря на то, что образование пор происходит равномерно по мере роста, авторы все же не исключают, что с увеличением размеров наностенок некоторые поры могут блокироваться, приводя к уменьшению эффективной площади поверхности.

Среди разновидностей реакторов с высокочастотной плазмой для синтеза УНСт также используется более простая конструкция, не требующая применения индуктивно-связанной плазмы (ICP) и представляющая собой горизонтальную кварцевую трубу с внешней спиральной антенной. Методики с использованием реакторов подобной конструкции получили название «tube-style». В работах [41–44] было исследовано осаждение углеродных наностенок на различные подложки, такие как Si, SiO₂, кварц, GaAs, Ge и углеродное волокно. Однако, синтезированные УНСт не демонстрировали каких-либо структурных и морфологических различий. На основании этого авторами был сделан вывод о том, что процесс образования УНСт не чувствителен к материалу подложки, а анализ СЭМ-изображений поверхности образцов, осажденных при различной длительности эксперимента, позволил установить, что рост происходит по механизму Вольмера-Вебера. Как и в вышеописанных случаях, наностенки состояли из нескольких слоев графена и имели толщину около 10 нм.

Yang и др. обнаружили, что с ростом времени осаждения размеры наностенок увеличиваются, а их морфология трансформируется от отдельностоящих до лабиринтоподобных [45]. Уменьшение мощности плазмы приводит к менее плотному расположению УНСт, рост которых полностью прекращается при минимальном значении мощности. Однако, несмотря на падение величины плотности, размеры наностенок сохраняется. С другой стороны, температура осаждения влияет только на размеры наностенок. Ее рост приводит к увеличению размеров УНСт при постоянном значении плотности.

В отличие от выше описанных случаев, когда антенна располагалась снаружи реактора, также возможна реализация процесса роста с параллельными электродами, находящимися внутри реакционной камеры и позволяющими генерировать емкостно-связанную плазму (ССР)

непосредственно в области расположения подложки. Такая конструкция реактора была реализована в методе плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием емкостно-связанной плазмы (СС-PECVD). Основным преимуществом данного метода является возможность добиться высокой концентрации радикалов CH_3^* в случае синтеза из углеводородов и CF_3^* при осаждении из фторуглеводородов [26,51]. Кроме того, метод СС-PECVD обеспечивает рост пленки на большей площади. Однако, несмотря на приведенные достоинства, емкостно-связанная плазма не может быть самостоятельно использована для получения углеродных наностенок из-за низкой концентрации генерируемых радикалов H^* [52]. Решением данной проблемы является присоединение к реактору с емкостно-связанной плазмой дополнительной системы, генерирующей необходимое количество радикалов H^* с помощью, например, индуктивно-связанной плазмы. Такое решение позволяет сохранить вышеперечисленные достоинства и уже было ранее успешно опробовано для синтеза алмазов [53,54]. Более того, комбинация двух различных методов генерации плазмы позволяет получить дополнительные преимущества, в частности, индивидуальный контроль концентраций активных частиц в зоне осаждения.

В работах [46,47] было продемонстрировано успешное использование метана и фторуглеводородов (C_2F_6 , CF_4 , CHF_3 и C_4F_8) в качестве исходных веществ для роста УНСт методом СС-PECVD с дополнительным введением радикалов водорода. В случае осаждения без использования дополнительного введения радикалов H^* рост наностенок не наблюдался и была получена фторполимерная пленка. Данное обстоятельство указывает на то, что радикалы H^* играют определяющую роль в процессе роста УНСт. Изучение формирования наностенок в зависимости от длительности эксперимента показало, что рост начинается с образования частиц размером 3–10 нм на поверхности подложки. Далее наблюдается формирование неупорядоченных чешуек с последующим переходом их в отдельно стоящие наностенки полукруглой формы, ориентированные почти перпендикулярно к подложке. Высота наностенок линейно растет при увеличении времени эксперимента, в то время как их толщина сначала также растет, а затем становится постоянной и равной 50 нм. Аналогично толщине ведет себя и расстояние между наностенками, которое увеличивается вплоть до 200 нм и далее сохраняет это значение. При использовании CH_4 в качестве исходного соединения, углеродные наностенки имеют большую кривизну, а также меньшую толщину (<10 нм). Кроме того, скорость роста в данном случае снижается на 15% по сравнению со случаем использования C_2F_6 . Тем не менее, в обоих случаях осаждение наностенок не зависело от материала используемой подложки (Si, SiO_2 и сапфир). Исследования структуры наностенок с помощью ПЭМ показали, что она схожа с вышеописанными случаями, когда наностенки состояли из стопок слоев графена.

Также стоит отметить, что пространственная организация наностенок зависит от расположения подложки во время эксперимента [46]. При наклоне подложки под различными углами

относительно подложкодержателя морфология УНСт изменяется от взаимосвязанных до ориентированных отдельно стоящих наностенок с увеличением угла наклона. Однако, на сегодняшний день достоверные причины данного перехода остаются неизвестны.

Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием плазмы очень высокой частоты (**VHF-PECVD**) является одной из вариаций вышеописанного метода **CC-PECVD** и отличается от последнего оборудованием, позволяющим генерировать емкостно-связанную **ОВЧ-плазму (VHFP)**. Данная система была разработана с целью добиться осаждения на больших площадях с приемлемой скоростью роста [48,49]. Как и в предыдущем случае, для реализации роста наностенок необходимо дополнительное введение в зону осаждения радикалов $H\cdot$. Углеродные наностенки были получены из газовой смеси C_2F_6 и H_2 в соотношении 1:2. При минимальном общем давлении в реакторе УНСт имели минимальное расстояние между собой. С ростом величины общего давления увеличивалось и межстенное расстояние вплоть до 30–40 нм. Исследование состава газовой фазы во время экспериментов показало, что соотношение H/C увеличивается при росте общего давления в системе, что приводит к уменьшению скорости роста наностенок. Авторы исследования объясняют данную закономерность негативным влиянием высоких концентраций радикалов и ионов на начальную стадию роста наностенок, которая является определяющей для формирования будущей морфологии. Однако, данный эффект еще не изучен в достаточной степени. Интересно отметить, что присутствие кислорода в исходной газовой смеси также приводит к снижению скорости роста примерно на 33%, но улучшает качество наностенок за счет уменьшения количества ответвлений, образующихся на грани стенки во время роста.

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы в плазме тлеющего разряда

Обычно процесс получения УНСт протекает при пониженном давлении. Однако, рост данной структуры возможен и при атмосферном давлении. Одним из методов, дающих такую возможность, является плазмохимическое осаждение из газовой фазы с использованием плазмы тлеющего разряда (**DC-PECVD**). Yu и др. использовали метод **DC-PECVD** (роль электрода выполняет металлическая игла) и смесь аргона с этанолом для осаждения наностенок на поверхности подложек из кремния, нержавеющей стали и меди [55]. Основные экспериментальные параметры для этой и других методик синтеза наностенок приведены в табл. 4. После синтеза УНСт были отожжены в потоке H_2 при $900^\circ C$ для удаления кислородсодержащих функциональных групп. Полученные наностенки высотой до 1 мкм состояли из нескольких слоев графена. Помимо удаления функциональных групп, отжиг также приводил к уменьшению степени разупорядоченности и увеличению кристалличности наностенок. Средний размер кристаллитов, рассчитанный из данных спектроскопии КРС, составил 19.2 нм.

**Основные экспериментальные параметры процессов углеродных наностенок
методом CVD с плазмой тлеющего разряда**

Метод	Подложка	Реагенты	$T_{\text{подл}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{общ}}, \text{Торр}$	Ссылка
DC-PECVD	Si, Cu, нержавеющая сталь	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Ar}$	700	–	[55]
	нержавеющая сталь	$\text{CH}_4 + \text{Ar} (1:9)$	700	760	[56,57]
	Ni, никелевая пена	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 + \text{Ar}$	800	760	[58,59]
		$\text{C}_6\text{H}_{14} + \text{H}_2 + \text{Ar}$			
	Si(100), стеклоуглерод	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (3-8% CH_4)	800–1120	200	[60,61]
	Si	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (1:10)	470–790	150	[62]
	Si, Cu	C_2H_2	750	3.75	[63]
	Si	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (1:12.5)	900–1100	75	[64,65]
	Si/наночастицы алмаза	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (1:12.5)	700–800	120	[66]
	SiO_2 со слоем Ni, Ni/ITO, Ni/Cr	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ (12:15:60)	550–800	0.01	[67]
	Ni	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (8:92)	1000	75	[68]
Si, Ni, W, Mo	$\text{CH}_4 + \text{H}_2$ (до 25% CH_4)	1000	50–110	[69]	

Примечание: $T_{\text{подл}}$ – температура подложки, $P_{\text{общ}}$ – общее давление

В работах [56,57] УНСт были получены из смеси Ar и CH_4 , которая пропусклась через деионизованную воду, при аналогичных условиях, за исключением стадии отжига. В результате исследований роста углеродных наностенок было выявлено 3 стадии процесса: зародышеобразование, рост с соединением графитовых наноллистов в наноострова и, наконец, их объединение в агломераты. Наибольшая скорость роста длины и высоты наностенок была зафиксирована на начальной стадии, в то время как толщина УНСт (до 10 нм) оставалась постоянной на протяжении всего процесса осаждения. Отмечается, что радикалы OH^\bullet играют крайне важную роль при зародышеобразовании и способны удалять аморфный углерод и улучшать кристалличность наностенок. Кроме того, замена радикалов H^\bullet на OH^\bullet позволяет значительно увеличить скорость осаждения наностенок, т.к. малая добавка гидроксильных радикалов стимулирует образование наноостровов. Однако, если концентрация радикалов OH^\bullet будет слишком высокой, то рост наностенок на поверхности наноостровов прекращается из-за избыточного окисления последних. Также было установлено, что менее разориентированные наностенки могут быть получены с помощью добавки в исходную смесь паров H_2O (средняя влажность около 40%), которая позволяет сбалансировать процессы окисления и зародышеобразования.

Mesko и др. также использовали метод PECVD с плазмой тлеющего разряда при атмосферном давлении для получения углеродных наностенок из смесей Ar с парами этанола или гексана [58,59]. В случае роста наностенок из гексана, скорость осаждения была значительно выше, а наностенки располагались более плотно. При использовании в качестве подложки никелевой пены было обнаружено, что наностенки неравномерно покрывают поверхность подложки, вследствие изменения электрического поля на разных участках.

Реактор с дисковым электродом вместо описанного выше игольчатого был использован в работах [60–62]. Исследование полученных наностенок с помощью СЭМ показало, что на их вершинах образовывались нанотрубки и наноленты, что не наблюдалось в других случаях синтеза УНСт различными методами. Увеличение температуры синтеза приводило к увеличению скорости роста и размеров наностенок при осаждении на подложки Si(100), которые были предварительно механически обработаны с помощью алмазного порошка [60]. В работе [62] было продемонстрировано, что морфология наностенок сильно зависит от условий эксперимента, и их быстрое изменение во время синтеза позволяет управлять формой наностенок. Так, например, изменение тока разряда ведет к увеличению концентрации частиц C_xH_y , которые хемосорбируются на поверхности наностенок и выступают в роли центров нуклеации ответвлений, что приводит к формированию более разветвленных УНСт.

В результате синтеза на кремниевых и медных подложках, на которые предварительно был нанесен каталитический раствор ферроцена и нитрата никеля в этаноле, были получены углеродные наностенки толщиной 6–15 нм. Полученные УНСт имели морфологию, схожую с морфологией наностенок, синтезированных на других подложках [63]. Данный факт является дополнительным свидетельством слабого влияния материала подложки и катализатора на процесс роста наностенок. С другой стороны, имеются данные показывающие, что росту наностенок способствует предварительная механическая обработка поверхности подложки с помощью алмазного порошка [65].

Другие методы осаждения

В данном разделе приведено описание методов синтеза углеродных наностенок, которые не получили широкого распространения.

Chi и др. продемонстрировали рост УНСт, недопированных и допированных азотом, с помощью метода плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD), модифицированного СВЧ-плазменной горелкой [70]. Синтез недопированных наностенок проводился из смеси CH_4 и Ar на подложках Ti, а наностенки, допированные азотом, были осаждены из смеси CH_4 и N_2 в соотношении 1:1. Мощность плазмы достигала 1500 Вт. Уменьшение значения общего давления в

реакторе с 760 до 150 Торр приводит к росту числа слоев в составе наностенки с 2 до 5. Одним из главных преимуществ данного метода является высокая скорость осаждения – около 5 мкм/мин.

В работе [71] углеродные наностенки были получены с помощью метода CVD с плазменно-дуговой струей на танталовых подложках, предварительно обработанных раствором NiNO_3 в этаноле. Смесь CH_4 , Ar и H_2 в соотношении 1:7.5:10 была использована в качестве исходной. Температура подложки была 950°C , а мощность дуги составляла 8 кВт. Рост наностенок наблюдался на частицах металлического никеля, полученных в результате термического отжига. Толщина наностенок составляла 0.3–2.0 нм. Vizireanu и др. использовали аргоновую плазменную струю для роста УНСт из ацетилена и водорода в соотношении 1 к 25 [72,73]. При этом температура подложки составляла 700°C , а величина общего давления – около 0.75 Торр. В результате были получены наностенки со средней длиной приблизительно 700 нм и толщиной до 50 нм. Морфология наностенок, осажденных на подложках Si/SiO₂, Ti, нержавеющей стали и кварца, оказалась схожей. Однако, в трех последних случаях наностенки были более разветвленные. Увеличение общего давления приводит к увеличению плотности наностенок и уменьшению их размеров вплоть до трансформации в наночастицы. С другой стороны, увеличение скорости потока аргона ведет к обратному эффекту, связанному, скорее всего, с ростом скорости осаждения за счет поступления большего количества исходного соединения. Также в ходе изучения эффекта старения углеродных наностенок было выявлено, что с течением времени химически активные края и дефекты структуры (оборванные связи, ненасыщенные концевые C-связи, разветвление цепей) пассивируются, в то время как морфология остается постоянной.

Другим методом плазмохимического синтеза УНСт является метод с использованием электронно-лучевого возбуждения плазмы (**EBE-PECVD**). Электронно-лучевое возбуждение используется для получения высоко ионизованной и диссоциированной низкотемпературной плазмы при пониженных давлениях. Реактор для осаждения данным методом обычно включает: 1) область плазмы разряда постоянного тока, 2) область ускорения электронов и 3) область плазмы с электронно-лучевым возбуждением. Mогі и др. использовали метод EBE-PECVD для роста углеродных наностенок из смеси H_2 и CH_4 [74]. Общее давление в реакторе варьировалось от 1 до $3 \cdot 10^{-2}$ Торр, а температура кремниевой подложки была 570°C . В результате были получены УНСт с лабиринтоподобной морфологией и толщиной около 3 нм. Структура наностенок представляла собой стопки слоев графена. Исследование кинетических закономерностей роста наностенок показало, что высота линейно увеличивается вместе с продолжительностью осаждения, в то время, как толщина наностенок остается практически постоянной. Расстояние между наностенками увеличивается на первых этапах роста и остается равным приблизительно 200 нм в дальнейшем. Также скорость роста и межстенное расстояние полученных УНСт зависят от величины общего давления в реакторе и температуры подложки. Так, среднее расстояние между

наностенками может варьироваться в диапазоне 50–200 нм при изменении общего давления. Увеличение общего давления приводит к образованию УНСт с менее плотным расположением. В случае температурной зависимости наблюдается обратная закономерность: расстояние между наностенками меньше при высоких температурах осаждения. Кроме того, скорость роста углеродных наностенок может быть увеличена за счет повышения как общего давления, так и температуры подложки. При максимальной температуре экспериментов (650°C) образуются близко расположенные наностенки с ориентацией, заметно отличающейся от вертикальной. С другой стороны, вертикальная ориентация может быть достигнута при низких температурах эксперимента (550°C). Стоит отметить, что толщина наностенок также остается постоянной вне зависимости от величины общего давления и температуры подложки. Более того, авторами указывается, что полученные наностенки могут быть легко удалены с поверхности подложки с сохранением морфологии.

Также для получения углеродных наностенок можно использовать методы растворной химии. В работе [75] описан метод синтеза УНСт, основанный на реакции Глазера-Хэя. Данный метод предусматривает полимеризацию мономеров гексаэтилбензола в графдиеновые слои при каталитическом взаимодействии с ионами меди. В качестве активатора был использован N, N, N', N' – тетраметилэтилендиамин, который позволяет достичь высоких скоростей осаждения в неводных средах, таких, как ацетон и пиридин, необходимый для образования ионов меди из медной пластины. Микроскопические исследования полученных наностенок показали, что они имеют слоистую структуру с межслоевым расстоянием 0.466 нм, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами для графдиена. P. Russo и др. [76] синтезировали наностенки с помощью электрохимического осаждения из раствора полиинов. Напряжение на электроде составляло 30 В. Затем УНСт были отожжены при 150°C в атмосфере аргона для удаления молекул воды. Полученные наностенки содержали большое количество атомов углерода, связанных с гидроксильными группами (10.3 ат.%) или входящих в состав фрагментов –O–C=O (14.2%). Авторами указывается, что морфология наностенок представляет собой разветвленные двумерные углеродные слои.

Кроме химических методов осаждения, также для синтеза УНСт применяются и физические методы, например, высокочастотное магнетронное распыление. В работе [77] для распыления использовали мишень стекловидного углерода. При этом в реактор вводились CH₄ и Ar. Осаждение проводилось на подложки Si(100) при температуре 670°C и общем давлении около 0.11 Торр. Типичные высота, длина и толщина полученных наностенок составляют 1 мкм, 600 нм и 30 нм, соответственно. На ранней стадии роста формируются плотно расположенные случайно ориентированные пластины малых размеров. Затем следует трансформация в отдельно стоящие пластины полукруглой формы, которые впоследствии увеличиваются в размерах и образуют наностенки. Авторы работы отмечают, что добавка метана в реакционную камеру является необходимым условием для роста УНСт. Таким образом, можно сделать вывод, что в данном

случае мы имеем дело скорее с комбинированным методом осаждения, нежели с только физическим.

Суммируя приведенную в обзоре информацию, можно сделать несколько выводов. Во-первых, выбор метода синтеза является крайне важным, поскольку способ активации исходных соединений будет определять типы и концентрации реагирующих частиц в зоне роста и контролировать морфологию и структуру образующихся наностенок. Наибольшее развитие получили плазмохимические методы синтеза углеродных наностенок. Однако, плазменная стимуляция не является обязательным условием для роста наностенок, которые также могут быть получены с помощью методов, использующих, например, только термическую активацию исходной газовой смеси. Во-вторых, в качестве исходного соединения чаще всего используются простые углеводороды, такие как CH_4 , C_2H_2 и C_2H_4 , а также фторуглеводороды - C_2F_6 и CF_4 . Многими исследователями подчеркивается, что водород является необходимым компонентом исходной газовой смеси, особенно в плазмостимулированных процессах. Соотношение $\text{H}_2/\text{C}_x\text{H}_y(\text{C}_x\text{F}_y)$ играет крайне важную роль в управлении процессом осаждения и определяет конечный продукт синтеза. Согласно описанным выше исследованиям, концентрация водорода должна быть не слишком высокой, чтобы уменьшить влияние процесса плазменного травления. Помимо состава исходной газовой смеси, температура подложки также является важным параметром процесса, способным контролировать морфологию образующихся наностенок. На морфологию УНСт оказывают влияние такие условия эксперимента, как время осаждения, наличие катализатора, материал подложки и предварительная подготовка ее поверхности. Углеродные наностенки состоят из вертикально ориентированных стопок слоев графена толщиной до нескольких десятков нанометров. Согласно [26], большое разнообразие морфологий УНСт может быть объединено в 4 основные морфологические группы: отдельностоящие, лабиринтоподобные, розоподобные и волнистые наностенки.

1.1.2 Механизмы роста углеродных наностенок

Механизм роста углеродных наностенок в процессе плазмохимического осаждения из газовой фазы довольно активно обсуждается в последнее время. Однако, до сих пор не существует единого представления о процессах роста УНСт, а в некоторых моментах теоретические предположения расходятся с практическими наблюдениями. Одной из главных причин этого является сложная природа процесса плазмохимического синтеза, а также широкий диапазон варьирования условий осаждения УНСт. Все это значительно осложняет полное понимание механизма образования наностенок. На основе анализа литературных данных можно сделать вывод, что на рост и структуру полученных наностенок могут оказывать влияние многие параметры плазмостимулированного процесса. На сегодняшний день считается, что концентрация и вид радикалов в зоне

осаждения являются наиболее значимыми факторами, однако и другие параметры, такие как температура подложки, вид и мощность плазмы, могут также влиять на конечную структуру и морфологию наностенок [78]. С другой стороны, материал подложки, ее предварительная или финишная обработка практически не оказывают влияния на вид УНСт. Морфологические особенности наностенок делают затруднительным использование теорий, которые были применены для описания процессов роста других ориентированных наноматериалов. Например, механизмы пар-жидкость-кристалл (ПЖК) и пар-кристалл (ПК) были успешно использованы для объяснения роста вертикально ориентированных одномерных нанотрубок и нанопроводов из структурированного катализатора, но эти механизмы не могут быть полностью применены для углеродных наностенок, так как для их роста не требуется катализатор. Также в работе [79] указывается, что основные механизмы роста тонких пленок не могут быть применены, так как они описывают образование сплошного слоя, а не сети вертикально ориентированных разделенных объектов, таких как наностенки. Можно лишь частично согласиться с данным утверждением, поскольку, например, островковый механизм Вольмера-Вебера не всегда предполагает образование сплошного слоя и может быть использован для описания начальных стадий роста наностенок.

Несмотря на данную сложность, последние достижения в методиках микроанализа с разрешением по времени позволили достигнуть определенного прогресса в понимании роста УНСт в процессах PECVD. Считается, что в общем виде процесс роста углеродных наностенок можно разделить на три последовательных этапа: 1) образование буферного слоя и зародышеобразование; 2) изменение направления роста; 3) вертикальный рост слоев графена [79,80]. На первом этапе на поверхности подложки формируется переходный слой. Затем на поверхности этого слоя осаждаются параллельно ориентированные слои графена. Нерегулярные трещины, возникающие в результате градиента температуры и ионной бомбардировки, и оборванные связи на поверхности графена служат центрами нуклеации наностенок. На втором этапе под воздействием внутренних напряжений и/или локального электрического поля направление роста углеродных слоев изменяется на вертикальное. Финальный этап представляет собой рост нанолистов графена, при котором атомы углерода непрерывно встраиваются в края вертикальных слоев.

Важная роль на начальном этапе роста отводится переходному слою, который может состоять из аморфного углерода и/или карбида [81,82]. Состав и структура буферного слоя зависят от типа и материала подложки: в случае большого несоответствия параметров решетки материала подложки и графита переходный слой будет состоять из аморфного углерода, в то время, как слой карбида образуется, когда материал подложки может вступать в химическое взаимодействие или растворять в себе атомы углерода [80]. Ghosh и др. предполагают, что формирование аморфного слоя может быть вызвано первоначальным образованием областей локального

нагрева, вследствие бомбардировки поверхности подложки ионами. Далее в таких областях происходит зарождение углеродных nanoостровов, трансформирующихся в слой [83]. Кроме того, аморфный слой может образовываться на поверхности слоя золота, являющегося катализатором разложения углеродсодержащих соединений, приводя к высокой скорости осаждения углерода [84]. Время эксперимента и низкие температуры плазмохимического синтеза являются недостаточными, чтобы полученный аморфный углеродный слой кристаллизовался. Кроме того, вследствие низкой концентрации углеродсодержащего реагента возможен рост алмазоподобной пленки [85]. На поверхности буферного слоя может наблюдаться рост параллельно ориентированных слоев графена или луковичных структур [86]. Различные структурные нарушения и деформации графеновых слоев, а также дефекты, вызванные плазменным травлением, инициируют вертикальный рост слоев. Несмотря на то, что материал подложки определяет химический состав и структуру переходного слоя, а также адгезию наностенок к подложке, дальнейший рост УНСт происходит независимо от материала подложки [80,81].

Однако, существуют данные, свидетельствующие о влиянии образующихся между подложкой и наностенками структур на рост УНСт. Wang с соавторами пришел к выводу, что управление плотностью распределения углеродных точек на поверхности кремниевой подложки позволяет контролировать размеры образующихся наностенок [87].

Теоретическое моделирование показало, что каталитический рост углеродных наностенок также может сопровождаться образованием переходного слоя. В работе [83] было выделено четыре стадии роста УНСт:

- 1) образование наночастиц катализатора на поверхности подложки;
- 2) разложение углеводородного соединения с образованием кластеров углерода вследствие диффузии атомов углерода по поверхности частиц катализатора;
- 3) диффузия кластеров с последующим формированием углеродных островов;
- 4) рост графеновых слоев на границах углеродных островов.

Как и в вышеописанном случае, вертикальный рост авторы связывают с образованием напряжений и дефектов в структуре слоев графена.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что начальная стадия процесса роста играет ключевую роль и определяет возможность формирования УНСт. Однако, этого еще недостаточно, поскольку последующий вертикальный рост графеновых слоев уже не зависит от переходного слоя. На сегодняшний день существует несколько факторов, влияние которых считается определяющим для роста наностенок. Так, в работе [79] к таким факторам отнесли: электрическое поле, внутренние напряжения и анизотропность скорости роста.

Как известно, электрическое поле, генерируемое в плазме может определять направление роста различных ориентированных наноструктур вблизи поверхности подложки [88]. Поскольку

большинство методик синтеза УНСт являются плазмостимулированными, то логично предположить, что электрическое поле может влиять на направление роста наностенок и их пространственное распределение. Исследования влияния электрического поля на рост наностенок показали, что появляющееся локальное электрическое поле может эффективно контролировать плотность и ориентацию УНСт. Так, например, рост наностенок наблюдался на поверхности полосы золота, в то время как на соседней поверхности непроводящего SiO_2 никакого ориентированного роста замечено не было [89]. По мнению авторов, данное явление может быть объяснено высокой плотностью электрического поля вблизи поверхности металлической полосы.

В работе [20] также наблюдался эффект влияния электрического поля на рост УНСт. В роли генераторов поля выступали наночастицы золота, в которых под действием микроволнового излучения возбуждались плазмоны. В результате вокруг наночастиц образовывались области с более плотным расположением наностенок. Также отмечается, что при переходе границы этой области по направлению к ее центру случайно ориентированные УНСт приобретают ориентацию в направлении вдоль окружности, а затем изменяют ее почти на 90° . Кроме того, углеродные наностенки в центре вышеописанных областей формировали макрофигуры различной формы. Важно отметить, что рост УНСт наблюдался как на поверхности наночастиц, так и на кремниевой подложке.

Таким образом, электрическое поле не является обязательным условием для вертикального роста, однако, оно позволяет контролировать такие параметры, как плотность распределения наностенок по поверхности и их ориентацию. Управление распределением поверхностного электрического поля открывает широкие возможности для создания различного рода устройств на основе углеродных наностенок.

Как было показано выше, центрами зародышеобразования при росте углеродных наностенок являются различные дефекты, структурные искажения и деформации графеновых слоев в буферном слое. Причинами формирования таких центров могут быть внутренние напряжения, которые вызваны наличием градиента температур, ионной бомбардировкой и/или несоответствием параметров решеток материала подложки и графита. Во многих работах высказывается предположение о том, что переключение первоначального роста плоских графитовых слоев или луковичных структур на вертикальный рост может происходить в результате столкновения листов графена с высвобождением напряжения, накопленного на начальной стадии роста [79,86,90]. Дальнейший вертикальный рост графеновых слоев обеспечивается непрерывным потоком радикалов, ионов и незаряженных частиц, образующихся в результате диссоциации углеродсодержащих компонентов в плазме [82,91].

Одним из важных параметров, влияющих на направленный рост наностенок, является анизотропность роста. В работе [47] было выдвинуто предложение, что скорости роста в параллель-

ном и перпендикулярном направлениях графенового слоя различны. Основной причиной разницы в скоростях, как считается, является диффузия. Углеродсодержащие компоненты, адсорбированные на поверхности растущего нанослоя, могут быстро перемещаться вдоль его поверхности. Оценки показывают, что благодаря высоким значениям скорости поверхностной диффузии, вызванным большим различием в энергиях адсорбции ($\sim 0,13$ эВ) и диффузии ($\sim 1,7$ эВ) для атомов углерода на поверхности графена, длина свободного пробега радикала на поверхности графена может достигать нескольких микрон, что способствует вертикальному росту [85]. При достижении незавершенного края атом углерода ковалентно связывается с другими атомами на границе. Кроме того, из-за краевых особенностей (большее локальное электрическое поле) атомы углерода предпочитают связываться с краями наноллистов [88]. Однако, некоторая часть атомов углерода, мигрирующих по поверхности, может образовывать элементы новых плоскостей, обеспечивая увеличение толщины наностенок.

Согласно кинетической модели, предложенной в работах [81,86] и согласующейся с экспериментальными данными, предполагается, что рост наностенок может быть рассмотрен как ступенчатый процесс, где нуклеация происходит от основания наностенок. В данном случае скорость роста отдельного нанослоя определяется числом слоев, зарождающихся снизу и скоростью диффузии атомов углерода к каждому слою. [79]. Поскольку соседние слои могут смыкаться и прекращать рост, то возможно формирование наностенок клиновидной формы.

С другой стороны, рост наностенок может протекать по более сложному пути. В работе [85] было установлено, что после начального этапа образования наностенок, вследствие температурного воздействия, происходит сворачивание графеновых слоев в нанотрубки диаметром около 5 нм. Дальнейший рост нанотрубок сопровождается увеличением их длины и толщины. В результате взаимодействия атомов углерода, по предположениям автора, с атомами кислорода и азота происходит разрушение нанотрубок и трансформация их в наноленту.

Еще одним важным моментом, не рассмотренным ранее, является образование более мелких ответвлений (вторичных наностенок) от основных наностенок. Рассмотрение механизма образования таких ответвлений очень важно, так как управление плотностью и размером вторичных наностенок позволяет контролировать площадь поверхности и структуру пор материала, что будет полезно при применении в электрохимии и катализе [92]. Предполагается, что формирование ответвлений инициируют нейтральные углеводородные радикалы, адсорбированные на поверхности наностенки. Накопление адсорбированных радикалов приводит к образованию графенового слоя с дефектной или деформированной структурой [62,92]. Подобные структурные нарушения, аналогично случаю переходного слоя, являются центрами нуклеации для новых наностенок, которые будут являться ответвлениями от основной. Также указывается, что формирование вторичных наностенок усиливается по мере роста основных наностенок.

В связи с тем, что наибольшее распространение получил плазмохимический синтез с использованием газообразных исходных соединений, большое внимание было уделено изучению механизма роста УНСт именно в данном процессе. Понимание механизма роста наностенок дает возможность контролировать их морфологию и структуру, в том числе, и ориентацию слоев, позволяя синтезировать материал с определенными функциональными свойствами.

1.1.3 Свойства и потенциальные области использования углеродных наностенок

Углеродные наностенки обладают большой площадью поверхности, высокой подвижностью электронов и чувствительностью к электронным возмущениям от процессов сорбции/десорбции атомов и молекул. Благодаря наличию таких свойств и уникальной структуре, УНСт рассматриваются как перспективные элементы для создания сенсоров нового поколения. Сенсоры на основе углеродных наностенок были применены для детектирования биомолекул (протеинов, ДНК и бактерий) [93–99] и газов (NO_2 , NH_3 и N_2) [89,97,100,101]. Такие сенсоры оказались очень перспективны, поскольку позволяют решить некоторые существующие проблемы, такие как, высокая стоимость сенсоров, их низкая чувствительность и селективность, а также непригодность для выполнения анализа «на месте» и в «режиме реального времени». Так, например, полевой транзистор для детектирования иммуноглобулина с чувствительностью до 2 нг/мл может быть получен осаждением наностенок на золотые электроды с последующим модифицированием золотыми наночастицами [93]. В работе [94] на основе УНСт был разработан электрохимический сенсор, способный одновременно детектировать дофамин, аскорбиновую и мочевую кислоты, а в работе [71] продемонстрирована возможность сенсора на основе танталового электрода, покрытого наностенками, непрерывно детектировать дофамин, мочевую кислоту, L-тирозин и гидрохлортиазид. Кроме того, углеродные наностенки могут быть использованы для изготовления сенсоров на оптической основе, например, для определения Goat-anti-Mouse IgG с золотыми метками [97]. Газовые сенсоры, полученные из наностенок, способны детектировать NO_2 и NH_3 с чувствительностью 100 ppm и 1%, соответственно, даже в присутствии воздуха [89]. Модификация УНСт платиновыми наночастицами дает возможность также определять количество газообразного водорода в атмосфере вплоть до 0.05% при комнатной температуре [97].

Наличие у наностенок острых вершин, вертикальной ориентации и высокой проводимости делает их перспективными для генерации коронного разряда, который представляет собой самостоятельный газовый разряд, возникающий в резко неоднородных электрических полях у электродов с большой кривизной поверхности (острия, тонкие провода). Коронные разряды с использованием металлической проволоки в качестве одного из электродов широко используется для таких устройств, как, например, копировальные аппараты и принтеры. В работе [57] УНСт были успешно использованы для генерации зеленого коронного разряда с низким уровнем озона.

Другой потенциальной областью применения наностенок являются устройства хранения энергии, которые не только широко используются во многих аспектах нашей повседневной жизни, но и необходимы для развития возобновляемых источников энергии. Многие исследователи во всем мире работают над увеличением плотности энергии и мощности, безопасностью и скоростью зарядки устройств для удовлетворения постоянно растущих потребностей в хранении электроэнергии. В связи с этим проводятся обширные исследования по улучшению характеристик двух основных электрохимических устройств хранения энергии, а именно, аккумуляторов и суперконденсаторов. Углеродные наностенки обладают набором свойств (большая площадь поверхности, высокая электрохимическая стабильность и высокопористая структура), которые делают их идеальными кандидатами в качестве электродного материала для создания суперконденсаторов с улучшенными характеристиками (например, конденсаторов с двойным электрическим слоем).

В работе [79] было показано, что уникальная морфология УНСт приводит к большей площади поверхности, доступной для электрохимического взаимодействия, и, следовательно, к более высокой емкости. Между тем, наличие большого числа свободных краев наностенок может также повысить способность накапливать заряд, так как удельную емкость краев графеновых листов гораздо выше ($50\text{--}70\text{ мкФ/см}^2$), нежели поверхность базальной плоскости, которая обеспечивает удельную емкость около 3 мкФ/см^2 [102]. Существенной особенностью конденсаторов с двойным электрическим слоем на основе наностенок является сверхбыстрый динамический отклик. В частности, это позволяет реализовать фильтрацию линии переменного тока частотой 120 Гц [102], делая возможным создание плавного перехода от переменного к постоянному току, что имеет важное значение для электронных приборов, работающих от электросети. Ren и др. продемонстрировали электрохимический суперконденсатор, способный работать в килогерцовом диапазоне при частоте в 3–4 раза выше, чем у традиционных конденсаторов [103]. Полученный конденсатор содержал углеродные наностенки, осажденные на токоприемники из никелевой пены, и обладал удельной емкостью ячейки 0.32 мкФ/см^2 при 1 кГц. Изменения емкостных характеристик наностенок могут контролироваться с помощью изменения их морфологии и структуры [39,104]. Кроме того, емкость может быть улучшена посредством создания гибридных структур, например, с УНТ [105], MnO_2 [28,106], NiO [107], RuO_2 [108] и др., а также допированием атомами азота [70]. Наностенки могут использоваться вместе с электропроводящими полимерами, такими как полианилин, давая дополнительное улучшение производительности суперконденсатора [109]. Благодаря своей электрической проводимости вдоль базальной плоскости, УНСт могут быть использованы в качестве соединений между активным материалом и токоприемником, уменьшая сопротивление контакта, что приводит к высокой скорости отклика и плотности мощности [110].

Наряду с высокой электрической проводимостью, углеродные наностенки также обладают хорошей адгезией к подложке и высокой химической стойкостью к электролитам, что делает УНСт многообещающими кандидатами для использования в электрохимических аккумуляторах и преобразователях энергии, особенно в топливных и солнечных элементах. Так, например, наностенки, выращенные на токоприемнике из металлической фольги, являются перспективными анодами для литий-ионных батарей [111,112]. Наностенки, благодаря открытой поверхности графена и большому числу доступных графеновых краев, могут обеспечить многочисленные участки для захвата ионов лития. Кроме того, каналы в межстенном пространстве, вертикальная ориентация и электрический контакт с подложкой могут значительно снизить сопротивление переноса ионов Li^+ , внутреннее сопротивление в анодном материале и контактное сопротивление между анодом и токосъемником, соответственно [113]. S. Jin и др. продемонстрировали, что в качестве анодного материала можно также использовать гибридные структуры на основе углеродных наностенок, например, с GeO_x [114] или MoS_2 [115,116]. При этом стабильная емкость в случае с GeO_x составляла 1008 мАч/г, а эффект памяти – 96% после 100 циклов.

Помимо электрохимических источников тока, УНСт могут использоваться для приготовления анодов в ванадиевых проточных редокс-аккумуляторах, демонстрируя высокую стабильность в течение всех испытаний [117], а также в топливных элементах. Так, например, наностенки, покрытые биметаллическими наночастицами Pt-Ru, способны катализировать реакцию окисления метанола, а плотность тока в топливном элементе на основе такой гибридной структуры значительно превосходит коммерческие образцы (192.8 мА/мг) и составляет 339.2 мА/мг [118]. Нанесенная на электрод гибридная структура на основе УНСт и наночастиц платины увеличивает его электрокаталитическую активность и стабильность в реакции окисления метанола по сравнению с традиционно используемыми углеродными волокнами [119]. Халькогениды переходных металлов, а также металлические наночастицы, в совокупности с наностенками также демонстрируют каталитическую активность в реакциях, используемых в топливных элементах [120,121]. Например, гибридная структура УНСт/ $MoSe_2$ может быть использована в качестве электрокатализатора в реакции выделения водорода [122]. Из-за большой площади поверхности и низкой стоимости, углеродные наностенки, модифицированные кислородсодержащими функциональными группами, могут заменить платиновые электроды в некоторых видах солнечных батарей [45,123]. Такие солнечные батареи демонстрируют эффективность преобразования 5.36%. В то же время для солнечных элементов на основе УНСт, модифицированных $CoSe_2$, эффективность преобразования составляет 10.46% [124]. Кроме того, было показано увеличение эффективности солнечных батарей на основе перовскитов при нанесении на них УНСт [125].

Высокая плотность краев графеновых плоскостей в углеродных наностенках делает их перспективными объектами для использования в устройствах с полевой эмиссией, таких как плоские

дисплеи и источники света. Существует большое число работ, в которых сообщается об эмиссионных свойствах наностенок [5,8,35,36,126–132]. Пороговое электрическое поле зависит от морфологии углеродных наностенок, в частности, от толщины каждой наностенки и расстояния между ними. Также было обнаружено, что коэффициент усиления поля для полевых электронных эмиттеров может составлять вплоть до 63000 [126]. Кроме того, эмиссионные свойства УНСт могут быть улучшены за счет модификации поверхности и создания гибридных структур. Так, например, нанесение 1.5 нм пленки CrO_x на поверхность наностенок позволяет понизить значение порогового электрического поля до 2.4 В/мкм. При этом для генерации эмиссионного тока 1.45 мА значение приложенного электрического поля будет составлять 5.0 В/мкм, что значительно меньше, чем для исходных наностенок (8.9 В/мкм) [133]. Осаждение наночастиц Pt на наностенки также может привести к улучшению эмиссионных свойств, в частности, уменьшению порогового поля с 5 до 4 В/мкм и росту эмиссионного тока на 250% [131]. Модификация углеродных наностенок в плазме N_2 вызывает значительное увеличение эмиссионного тока при сохранении значения порогового поля [134].

Обладая большой площадью поверхности и высоким аспектным соотношением, углеродные наностенки являются перспективной наноструктурой для использования в качестве темплата и создания на их основе гибридных материалов. С этой целью наностенки могут быть декорированы наночастицами или пленками различного состава с образованием морфологии разного типа. К настоящему времени в литературе имеется большое число публикаций, в которых наностенки выступали в роли темплата для различных материалов, в том числе Au, Cu, Zn, Ni, W, CoNiFe, Se, ZnO, TiO_2 , SiO_x , SiN_x и AlO_x [21,126,135,136]. Подобные гибридные наноструктуры могут находить применение в различных областях, некоторые из которых были описаны выше. Для осаждения вышеперечисленных материалов на УНСт может применяться широкий набор методов, как физических, так и химических. Например, наночастицы Pt на поверхности углеродных наностенок были получены с использованием методов электроосаждения из раствора [12], магнетронного распыления [137] и металлоорганического жидкофазного осаждения с использованием сверхкритического CO_2 [138,139]. Помимо этого, металлические наночастицы на поверхности наностенок могут образовывать самоорганизующиеся ансамбли от коаксиальных многоугольных замкнутых петель до параллельных эквидистантных рядов, которые при дальнейшем осаждении развиваются в шаровидные структуры и нанопровода [140].

В работе [76] впервые было показано, что на основе УНСт может быть изготовлен биполярный резистивный переключатель с рабочим напряжением 2 В и длительным временем хранения информации ($5 \cdot 10^4$ с), который может быть использован для создания энергонезависимых устройств памяти нового поколения.

Углеродные наностенки, модифицированные различными адсорбированными молекулами, такими как камфора, борнеол, кукурбит[7]урил и натриевый комплекс криптанда 222, способны выступать в качестве элементов управления кинетическими параметрами окислительно-восстановительных реакций, например, снижая константы скорости [141].

Активно исследуются возможности применения УНСт в медицине и биологии. Известно, что наностенки могут оказывать различное воздействие на разные типы клеток и бактерий. Например, с одной стороны, наностенки являются биосовместимыми и увеличивают пролиферацию остеобластов [142], а с другой стороны, могут вызывать быструю гибель как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий [143]. Кроме того, было показано, что модификация УНСт в азотной или кислородной плазме приводит к улучшению адгезии и роста макрофагов [144]. Также углеродные наностенки могут выступать в качестве покрытия, препятствующего закреплению бактерий и образованию биопленок бактерий различного типа [145].

Уникальная морфология углеродных наностенок позволяет им проявлять супергидрофобные свойства со значением контактного угла смачивания вплоть до 165.1° [44], благодаря чему, УНСт являются перспективными для создания самоочищающихся покрытий и тепловых радиаторов.

Таким образом, благодаря своей уникальной геометрии и физико-химическим свойствам, углеродные наностенки обладают широким спектром функциональных характеристик, перспективных для применения во многих современных областях науки и техники. Однако, УНСт являются не единственными объектами с подобной геометрией. Нитрид бора, являясь изоэлектронным и изоструктурным аналогом углерода, также может образовывать наностенки. Как известно, h-BN обладает электрофизическими свойствами, резко отличающимися от графита. Кроме того, наноструктуры на основе h-BN известны большей термической и химической стабильностью. В связи с этим существует интерес к исследованию борнитридных наностенок.

1.2 Борнитридные наностенки

1.2.1 Методы получения и структура борнитридных наностенок

В отличие от углеродных наностенок, количество методов, реализованных для синтеза наностенок h-BN, очень ограничено. Связано это, в первую очередь, со сложностью работы с борсодержащими реагентами, например, галогенидами бора, которые являются химически активными и требуют применения специальной коррозионностойкой аппаратуры и усиленных мер безопасности. С другой стороны, борнитридные наностенки (БННСт) были получены относительно недавно, в связи с чем лишь небольшому количеству исследовательских групп удалось разработать методики их синтеза. Впервые о синтезе БННСт было сообщено в 2010 г., когда Yu и др. реализовали рост наностенок методом MW-PECVD из смеси BF_3 , N_2 и H_2 , где скорости

потоков компонентов составляли 1–5, 150 и 10–400 см³/мин, соответственно [146]. Осаждение проводилось на подложки Si(100) при температуре 800°C, мощности плазмы 800 Вт и величине общего давления 45 Торр. В результате были получены наностенки с толщиной до 20 нм, состоящие из слоев гексагонального нитрида бора. Наностенки имели конусообразную форму, где толщина уменьшалась при движении от основания к вершине. Их структура была аналогична структуре УНСт, т.е. они состояли из стопок слоев h-BN. Размеры и морфология наностенок зависели от скоростей потоков исходных соединений. Так, при высоких скоростях потоков BF₃ и H₂ образование наностенок на наблюдалось, в то время как, уменьшение скоростей потоков приводило сначала к получению наностенок с ответвлениями, а затем, при дальнейшем уменьшении скоростей потоков, к росту БННСт без каких-либо особенностей на их поверхности.

Pakdel и др. для синтеза наностенок использовали метод термического CVD и смесь порошков В, MgO и FeO в соотношении 2:1:1, а также газообразный аммиак [147,148]. Осаждение, как и в предыдущем случае, проводилось в горизонтальном кварцевом реакторе. БННСт были получены на подложках Si/SiO₂ при температурах 900–1200°C. Рост наностенок наблюдался только при температурах выше 1000°C и начинался с образования слоев h-BN, параллельных подложке. Затем, по предположению авторов, силы на границе зерен достигали определенных значений и вызывали изгибание слоев с изменением направления роста на вертикальное. Размеры и межстенное расстояние увеличивались с ростом как температуры осаждения, так и продолжительности эксперимента. Строение наностенок было аналогично вышеописанным, но с меньшей толщиной (до 5 нм). Кроме того, было показано, что добавление к исходной твердой смеси порошка углерода приводит к получению наностенок BCN [149]. По предположению авторов, такие наностенки состоят из слоев нитрида бора с включением в структурную решетку углеродных доменов в виде графена. Морфология таких наностенок была аналогична наностенкам h-BN.

Метод термического CVD был использован в работе [150], где БННСт на подложках кремния были получены из смеси BCl₃, NH₃, N₂, и H₂ в соотношении 1.5:15:19:1 при температуре 1000°C. Наностенки толщиной до 10 нм имели схожее строение и морфологию с вышеупомянутыми наноструктурами.

Помимо химических методов осаждения наностенок, БННСт могут быть получены и с помощью физических методов осаждения из газовой фазы (PVD), таких как магнетронное распыление [151–155]. Для синтеза использовалась керамическая мишень из пиролитического нитрида бора и газовая смесь Ar, N₂ и H₂ с различным соотношением компонентов, которые соответствовали содержанию водорода вплоть до 36%. Осаждение проводилось на подложках Si(100), сапфира (0006), кварцевого стекла, Si₃N₄ и алмаза, мощность плазмы при этом составляла 75 Вт, а величина общего давления варьировалась в диапазоне 1.3–2.2·10⁻² Торр. В результате было обнаружено, что водород имеет важное значение в процессе роста, и образование наностенок

наблюдалось только при концентрации H_2 выше 0.5%. Однако, слишком высокое содержание водорода (36%) также не приводило к получению наностенок. Оптимальной, по выводам авторов, является 5% концентрация H_2 в исходной газовой смеси. Как и в предыдущих случаях, размеры и межстенное расстояние зависят от высоты наностенок, т.е. от продолжительности эксперимента. Отмечается, что при осаждении наностенок, имеющих высоту около 12 мкм, наблюдается появление ответвлений. Авторами работы не делается вывода о различиях в морфологии образующихся наностенок в зависимости от материала подложки, а лишь указывается, что явление ветвления наблюдается для всех исследованных подложек [155]. Исследование с помощью электронной дифракции в локальной области показало, что наностенки ориентированы в диапазоне $\pm 20^\circ$ от нормали к поверхности подложки. При осаждении на подложки Si(100) между наностенками и подложкой наблюдался переходный аморфный слой толщиной несколько нанометров. В тоже время, при осаждении на поверхность алмаза БННСт не имеют переходного слоя [154]. Также было обнаружено, что наностенки с более высокой пористостью и кристалличностью образуются при меньшем расстоянии от мишени до подложки [151]. Наклон подложки под различными углами приводит к уменьшению скорости роста с увеличением значения угла наклона, но морфология наностенок сохраняется вне зависимости от степени наклона. Увеличение температуры подложки также приводит к уменьшению скорости роста, вызванное усиливающимся влиянием водородного травления.

Таким образом, разработанные до настоящего времени методики синтеза наностенок h-BN требуют использования высоких температур, а также галогенидов бора, которые являются взрывоопасными и корродирующими веществами, что влечет дополнительные трудности при синтезе. Синтезированные БННСт имеют структуру, аналогичную углеродным наностенкам, т.е. состоят из вертикально ориентированных стопок слоев h-BN. Наличие переходного аморфного слоя между подложкой и БННСт может свидетельствовать об идентичности механизма образования наностенок в случаях нитрида бора и углерода. Также было показано, что состав исходной газовой фазы и температура подложки являются важными параметрами процесса, которые контролируют рост наностенок и их морфологию. Как видно, литературные данные о процессах формирования, структуре наностенок h-BN и ее зависимости от параметров проведения эксперимента крайне ограничены.

1.2.2 Свойства и потенциальные области использования борнитридных наностенок

На сегодняшний день в литературе имеется незначительный объем сведений о функциональных свойствах БННСт. Одним из наиболее перспективных свойств наностенок h-BN является люминесценция. В нескольких работах сообщается, что БННСт обладают интенсивной ка-

тодолюминесценцией при длине волны 200–400 нм, что обусловлено существованием структурных дефектов в виде вакансий и примесных атомов кислорода и углерода [146,149,150,155]. Также была изучена полевая эмиссия наностенок, синтезированных на различных подложках. При осаждении наностенок на кремниевые подложки среднее пороговое значение электрического поля составляло приблизительно 45 В/мкм [146,152], однако встречается и намного меньшее значение – 6.5 В/мкм [150]. Причина такого резкого различия не рассматривается в литературе и вряд ли может быть достоверно установлена в данный момент из-за отсутствия достаточного количества данных о составе и структуре образцов. Кроме того, было обнаружено, что полевая эмиссия не наблюдается для образцов, у которых высота наностенок составляет более 3 мкм [146]. Значительного улучшения эмиссионных свойств возможно добиться при создании гибридных структур с БННСт. Так, например, осаждение наностенок на поверхность наноалмазов или золота позволяет понизить значение порогового поля (E_0) до 14.3 [156] и 15.2 В/мкм [152], соответственно. Наименьшее значение E_0 было достигнуто для гибридной структуры БННСт и алмазных наностержней и составило 6.0 В/мкм [153]. При этом во всех случаях была отмечена высокая стабильность излучения образцов. Например, структура алмазные наностержни/БННСт демонстрировала стабильную эмиссию с плотностью тока 1.56 мА/см² при 13 В/мкм в течение 435 мин.

Другим важным для практического применения свойством наностенок h-BN является супергидрофобность. Контактный угол смачивания для БННСт, полученных разными методами и при различных условиях, колеблется в диапазоне 105–157° [146]. В работе [147] было установлено, что значение контактного угла увеличивается с ростом размеров наностенок. Причем, это значение практически не изменяется при различных pH раствора в диапазоне от 1 до 14. Кроме того, было показано, что плазменная обработка на воздухе приводит к уменьшению контактного угла смачивания вследствие образования на поверхности наностенок гидроксильных групп [148].

1.3 Заключение

Наностенки являются новой 2D-наноструктурой, которая обладает уникальной морфологией, благодаря чему они являются перспективным объектом для практического применения во многих областях техники.

Методы синтеза углеродных наностенок, в связи с их более ранним открытием и усиленным вниманием к углеродным наноструктурам, развиты значительно шире, нежели для наностенок h-BN. Наиболее широко для синтеза УНСт применяются различные виды плазмостимулированных процессов. Чаще остальных используются микроволновая и индуктивно-связанная плазмы, так как они обеспечивают необходимую концентрацию радикалов. Размещение различных видов

электродов в одном реакторе позволяет отдельно управлять концентрациями углеродсодержащих и водородных радикалов. Однако, помимо методов плазмохимического осаждения из газовой фазы, синтез УНСт также был реализован и с помощью других методов, таких как химическое осаждение из газовой фазы с термической активацией, магнетронное распыление, электроосаждение и реакции полимеризации в растворе. В отличие от УНСт, в литературе упоминается всего о четырех методах синтеза наностенок h-BN, причем только в одном случае используется плазма. Больше всего работ связано с осаждением борнитридных наностенок с помощью методов традиционного термического и физического осаждений из газовой фазы. Многими исследователями было установлено, что температура подложки является одним из важных параметров процесса и с ее помощью можно контролировать морфологию образующихся углеродных наностенок. В случае БННСт, было также замечено, что температура является критическим параметром.

Метан в смеси с водородом является наиболее распространенной исходной газовой смесью для получения углеродных наностенок, причем соотношение исходных компонентов может варьироваться в весьма широких пределах. Кроме того, в качестве исходного соединения используются C_2H_2 , C_2F_6 , CF_4 и др., а также имеются единичные упоминания о синтезе УНСт из сложных органических соединений, например, гексаэтилбензола. Для осаждения наностенок h-BN использовались смесь порошков В, MgO и FeO с добавлением NH_3 (CVD) и керамика из пиролитического BN (PVD). Что касается газообразных реагентов, то здесь используются галогениды бора. До настоящего времени, для наностенок h-BN не встречается каких-либо упоминаний использования борорганических соединений, как исходных веществ, хотя это может иметь ряд преимуществ в виду того, что галогениды бора являются взрывоопасными и обладают корродирующим действием.

Исходя из приведенных литературных данных, можно сделать вывод, что состав исходной газовой смеси является одним из ключевых параметров при синтезе углеродных наностенок. Так, концентрация атомарного водорода в смеси должна быть невелика, чтобы избежать негативных последствий, связанных с эффектом травления. Также важную роль в процессе роста наностенок отводят поведению углеродсодержащих радикалов, в том числе, их диффузии на поверхности. Кроме того, отмечается, что такие параметры эксперимента, как вид и мощность плазмы, длительность осаждения и предварительная подготовка подложки также оказывают значительное влияние на морфологию и структуру образующихся углеродных наностенок. Существующие данные в области синтеза наностенок h-BN также указывают на то, что состав исходной газовой смеси является параметром, определяющим рост и морфологию наностенок. Стадии роста, рассмотренные в разделе 1.1.2, могут быть применены и к случаю синтеза БННСт.

Как углеродные, так и борнитридные наностенки состоят из вертикально ориентированных стопок слоев графена или гексагонального нитрида бора, соответственно. Толщина наностенок,

как правило, не превышает 20 нм и уменьшается от основания к вершине. Углеродные наностенки демонстрируют большое разнообразие морфологий, к настоящему моменту были получены УНСт, относящиеся к следующим морфологическим типам: отдельностоящие, лабиринтоподобные, розоподобные и волнистые наностенки. Для нитрида бора к настоящему моменту получены наностенки с лабиринтоподобной, розоподобной и волнистой морфологией, причем, в процессах химического осаждения БННСт с лабиринтоподобной морфологией получены не были.

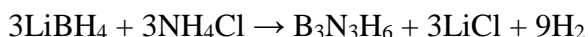
Среди потенциальных областей применения углеродных наностенок следует выделить оптику, катализ и сенсорику. Одним из важных направлений исследований является создание гибридных структур на основе УНСт, которые могут применяться также и в энергетике. Кроме этого, интересной областью применения наностенок является медицина, где активно изучается взаимодействие УНСт с различными клетками, в том числе, и клетками человека. Следует отметить, что наностенки h-BN пока имеют крайне узкий набор изученных функциональных свойств. Однако, БННСт являются весьма перспективными в качестве излучателей света и платформы для создания гибридных структур. Обращает на себя внимание тот факт, что исследованию гидрофобных свойств наностенок h-BN уделено большее внимание, чем для углеродных наностенок.

Основываясь на выводах к настоящему разделу, наиболее перспективными направлениями исследовательской работы в данной области можно считать разработку методик низкотемпературного плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием борорганических исходных соединений, изучение закономерностей изменения морфологии и структуры наностенок h-BN в зависимости от условий проведения эксперимента, а также расширение диапазона исследований функциональных характеристик полученных наноструктур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Механохимический синтез боразина

В рамках выполнения настоящей диссертационной работы была разработана методика синтеза боразина ($B_3N_3H_6$), в основе которой лежит метод, описанный в работе [157]. Модифицированный синтез представляет собой механохимическую активацию твердых реагентов: тетрагидридобората лития $LiBH_4$ и хлорида аммония NH_4Cl , с последующим отжигом. Брутто реакцию, происходящую во время синтеза, можно представить следующим образом:



Реакция сопровождается выделением большого количества газообразного водорода. На первом этапе навески твердых сухих $LiBH_4$ и NH_4Cl , вместе со стальными шарами диаметром 10 мм помещали в цилиндрический реактор из нержавеющей стали объемом 500 см^3 . Реактор вакуумировался и помещался на вращающиеся при помощи электродвигателя горизонтальные катки, которые передавали вращательное движение реактору с шаровой загрузкой и реагентами. Частота вращения составляла 60 Гц, время механической активации – 1.5–2 часа. На втором этапе синтеза реактор помещался в вертикальную резистивную печь и присоединялся к вакуумной системе (рис. 2). Путем нелинейного повышения температуры нагревателей в течение 1 часа реактор приобретал температуру 230°C , при которой выдерживался 1 час. На второй стадии давление в системе поддерживалось в диапазоне 460–680 Торр. Боразин конденсировался в стеклянной ловушке, охлаждаемой жидким азотом, и далее дополнительно очищался переконденсацией в вакууме. Выход продукта составил $\approx 24\%$ от теоретического. Доказательством чистоты и индивидуальности полученного боразина является совпадение значения температуры конденсации (-76°C) и идентичность ИК-спектров с литературными данными [158].

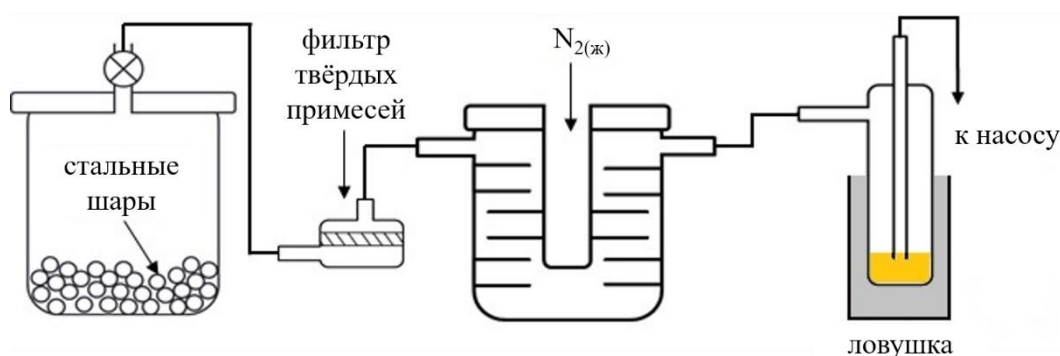


Рис. 2. Схема установки для синтеза боразина механохимическим методом

2.2 Термодинамическое моделирование процессов осаждения

Термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системах В–N–H–O, В–N–H–O–Si, В–N–H–O–Ga–As и В–N–H–O–M (где M – Fe, Co или Ni) позволяет оценить составы осаждаемых слоев и газовой фазы при различных значениях внешних параметров, таких как температура, общее давление и соотношение реагентов. Результаты термодинамических расчетов могут быть полезны, как для оптимизации условий проведения экспериментов, так и для улучшения понимания механизмов роста слоев.

При термодинамическом моделировании CVD процесса предполагается, что в реактор подается газовая смесь заданного состава, в зоне осаждения устанавливается термодинамическое равновесие между осадком и газовой фазой, неосаждаемые составляющие удаляются из реактора с газовой фазой. Результаты расчета составов равновесных конденсированных и газовой фаз в проточном реакторе в системе заданного состава будут совпадать с результатами расчета равновесия в цилиндре с поршнем при заданных общем давлении P и температуре T . При таком подходе результат моделирования зависит от элементного состава газовой смеси, входящей в реактор, но не зависит от того, из каких летучих веществ образована эта смесь [159].

Для проведения термодинамического моделирования необходимо выбрать химическую модель системы, т.е. составить список конденсированных и газообразных молекулярных форм, которые будут приниматься во внимание при термодинамических расчетах.

Известно, что нитрид бора имеет несколько полиморфных модификаций. Подобно углероду он может образовывать слоистые графитоподобные решетки с гексагональной структурой, на основе которых построены гексагональная h-BN и ромбоэдрическая r-BN модификации. Две другие модификации c-BN с кубической структурой типа сфалерита и w-BN с гексагональной структурой типа вюрцита построены на основе тетраэдрических каркасов.

Прямое экспериментальное построение фазовой диаграммы BN при высоких давлениях показало, что она подобна фазовой диаграмме углерода [160]. На основании этих исследований был сделан вывод о том, что при стандартных условиях стабильной модификацией является h-BN, которая при 27°C и 1.34 ГПа должна переходить в c-BN. Однако, из-за кинетических трудностей при изучении этого фазового перехода эксперименты проводили с использованием катализаторов. Иную точку зрения выдвинул В.Л. Соложенко [161,162], сделав заключение о невозможности построения равновесной фазовой P,T -диаграммы нитрида бора на основании данных по взаимным превращениям его полиморфных модификаций вследствие определяющей роли кинетических факторов в процессах фазообразования BN при высоких давлениях и температурах. Корректный расчет линий фазовых равновесий P,T -диаграммы, по мнению В.Л. Соложенко, возмо-

жен только в рамках термодинамического подхода. Обобщив экспериментальные данные по теплофизическим свойствам различных модификаций BN, он установил, что при низких давлениях стабильной является кубическая модификация, которая должна переходить в h-BN при 1317°C.

С другой стороны, многочисленные экспериментальные данные по синтезу BN методами осаждения из газовой фазы показывают, что при низких давлениях образуется как графитоподобный h-BN [163], так и алмазоподобный c-BN [164], что свидетельствует об определяющей роли кинетического фактора. Исследуемые в настоящей работе наностенки BN также построены на основе гексагональной структуры. Поэтому при термодинамическом моделировании осаждения пленок BN целесообразно ограничиться анализом условий получения h-BN и не принимать во внимание возможность образования других модификаций нитрида бора в P - T области фазовой диаграммы, в которой проводились термодинамические расчеты.

Моделирование проводилось с использованием Банка данных свойств материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [165], созданного в ИНХ СО РАН. Он состоит из базы согласованных данных о термодинамических свойствах веществ и программы расчета равновесий. Банк данных ориентирован на расчет равновесий между конденсированными фазами постоянного состава и идеальным газом из смеси молекулярных форм. При выборе необходимых для вычислений значений термодинамических характеристик за основу взяты величины, рекомендованные справочным изданием [166]. Расчет детального равновесного состава физико-химической системы при заданных термодинамических условиях основан на минимизации функции свободной энергии Гиббса ΔG при заданных температуре T и общем давлении в системе с учетом ограничений, задаваемых условиями сохранения материального баланса. Подробное описание метода приведено в [159]. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ $\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , $C_p^\circ = f(T)$.

Термодинамическое моделирование проводилось в интервалах температур 27–1727°C и давлений $1 \cdot 10^{-3}$ –10 Торр. При расчетах принимали во внимание присутствие в реакторе после вакуумирования остаточного газа. Мы предположили, что он состоит из 79% N_2 и 21% O_2 , и величина его парциального давления равна $1 \cdot 10^{-3}$ Торр. В качестве исходной газовой смеси при моделировании была выбрана смесь $B_3N_3H_6$ и NH_3 в соотношении 1:1. Данная смесь впоследствии использовалась для экспериментального осаждения пленок нитрида бора. В расчетах учитывали до 100 газообразных компонентов и конденсированных фаз. Полные списки учитываемых компонентов для систем B–N–H–O, B–N–H–O–Si, B–N–H–O–Ga–As, B–N–H–O–Fe, B–N–H–O–Co и B–N–H–O–Ni приведены в табл. 5. Результаты моделирования представлены ниже в виде CVD-диаграмм, построенных в координатах «общее давление в реакторе - температура подложки». На них показаны области существования конденсированных фаз и фазовых комплексов, находящихся в равновесии с газовой фазой.

Список молекулярных форм, учитываемых при термодинамическом моделировании

Система	Молекулярные формы
B-N-H-O	<p><u>Конденсированные фазы:</u> h-BN_(тв), B_(тв), B_(ж), B_(аморф), α-B₂O_{3(тв)}, β-B₂O_{3(тв)}, B₂O_{3(ж)}, HBO_{3(ж)}, HBO_{2(тв)}, HBO_{2(ж)}, H₃BO_{3(тв)}, H₃BO_{3(ж)}, H₂O_(тв), H₂O_(ж)</p> <p><u>Газообразные молекулярные формы:</u> O₃, O₂, NO₃, N₂O₅, N₂O₄, N₂O₃, N₂O, NO, NO₂, N₃, N₂, H₂O₂, H₂O, HO₂, OH, H₂N₂O₂, H₃NO, HNO₃, HNO₂, HNO, HN₃, N₂H₄, N₂H₂, H₃N, H₂N, HN, H₂, B₂O₃, B₂O₂, B₂O, BO₂, BO, BN, B₃H₃O₆, B₃H₃O₃, B₂H₄O₄, BH₃O₃, BH₃O₂, BH₃O, BH₂O₂, BHO, B₃N₃H₆, BNH₆, B₂H₆, BH₃, BH₂, BH, B₂, B, N, H, O</p>
B-N-H-O-Ga-As	<p>Те же, что и для системы B-N-H-O, а также</p> <p><u>Конденсированные фазы:</u> Ga_(ж), Ga_(тв), Ga₂O_{3(тв)}, Ga₂O_{3(ж)}, As_(тв), As_(ж), GaAs_(тв), As₂O_{3(тв)}, As₂O_{3(ж)}, As₂O_{5(тв)}, As₂O_{5(ж)}</p> <p><u>Газообразные молекулярные формы:</u> Ga₂O, GaO, GaOH, GaH, As₄O₁₀, As₄O₉, As₄O₈, As₄O₇, As₄O₆, AsO₂, AsO, AsN, AsH₂, AsH₃, AsH, As₄, As₃, As₂, As, Ga</p>
B-N-H-O-Fe	<p>Те же, что и для системы B-N-H-O, а также</p> <p><u>Конденсированные фазы:</u> Fe₃O_{4(ж)}, Fe₃O_{4(тв.)}, α-Fe₂O_{3(тв.)}, Fe₂O_{3(тв.)}, γ-Fe₂O_{3(ж.)}, FeO_(тв.), FeO_(ж.), Fe₄N_(тв.), Fe(OH)_{3(тв.)}, Fe(OH)_{2(тв.)}, α-Fe_(тв.), β-Fe_(тв.), γ-Fe_(тв.), δ-Fe_(тв.), Fe_(ж.), Fe₂B_(тв.), FeB_(тв.)</p> <p><u>Газообразные молекулярные формы:</u> FeO₂, FeO, Fe(OH)₂, FeHO₂, FeHO, Fe</p>
B-N-H-O-Co	<p>Те же, что и для системы B-N-H-O, а также</p> <p><u>Конденсированные фазы:</u> Co₃O_{4(тв)}, CoO_(тв), CoO_(ж), Co₃N_(тв), Co(OH)_{2(тв)}, α-Co_(тв), β-Co_(тв), Co_(ж), Co₂B_(тв), CoB_(тв)</p> <p><u>Газообразные молекулярные формы:</u> CoO, Co(OH)₂, CoH, Co</p>
B-N-H-O-Ni	<p>Те же, что и для системы B-N-H-O, а также</p> <p><u>Конденсированные фазы:</u> α-NiO_(тв), β-NiO_(тв), NiO_(ж), Ni_(ж), Ni_(тв), Ni(OH)_{2(тв)}, NiHO_{2(тв)}, Ni₄B_{3(тв.)}, NiB_(тв)</p> <p><u>Газообразные молекулярные формы:</u> NiO, Ni(HO)₂, NiOH, NiH, Ni</p>
B-N-H-O-Si	<p>Те же, что и для системы B-N-H-O, а также</p> <p><u>Конденсированные фазы:</u> Si_(ж), Si_(тв), SiO_{2(тв)} (α-кварц), SiO_{2(тв)} (β-кварц), SiO_{2(тв)} (α-кристаллит), SiO_{2(тв)} (β-кристаллит), SiO_{2(тв)} (α-тридимит), SiO_{2(тв)} (β-тридимит), SiO_{2(тв)} (γ-тридимит), SiO_{2(аморф)}, SiO_{2(ж)}, Si₃N_{4(тв)}</p> <p><u>Газообразные молекулярные формы:</u> Si₃, Si₂, SiO₂, SiO, SiN, SiH₄, SiH₃, SiH₂, SiH, Si</p>

Кроме того, были построены графики зависимости парциального давления газообразных молекулярных форм от температуры при значении общего давления $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Данное значение общего давления было выбрано, как наиболее близкое к экспериментально используе-

мому. В некоторых случаях будут приведены графики зависимости суммарного содержания элементов в конденсированных фазах от температуры, характеризующие состав осажденной пленки. Учет влияния материала подложки был выполнен путем введения в исходную систему элементов, составляющих подложку, в количестве, заведомо превышающим количество атомов бора и аммиака.

2.3 PECVD синтез пленок нитрида бора

Подготовка подложек

Осаждение наноструктур проводилось на полированные монокристаллические кремниевые пластины Si(100) n-типа марки КЭФ-4.5, пластины GaAs(100), кварцевое стекло марки KB, а также на структуры Si(100)/Ni. Перед проведением экспериментов PECVD поверхность кремниевых подложек Si(100) была обработана по методике, которая приведена ниже. Выполнение данных процедур преследовало следующие цели – обезжиривание поверхности, удаление окисленного слоя кремния.

Подготовка подложек Si(100) включала следующие стадии:

- 1) механическая очистка тканью, смоченной этиловым спиртом;
- 2) кипячение на водяной бане в трихлорэтилене (15 мин);
- 3) кипячение на водяной бане в ацетоне (10 мин);
- 4) кипячение на водяной бане в аммиачно-перекисном травителе ($\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$) в течение 6 мин;
- 5) кипячение на водяной бане в соляно-перекисном травителе ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:1:10$) в течение 6 мин;
- 6) обработка плавиковой кислотой при комнатной температуре в течение 30 сек.

После выполнения каждой из процедур 3–6 проводилась промывка подложки деионизованной водой. После завершения всех этапов обработки подложки следовала сушка в токе газообразного азота марки ХЧ при незначительном нагреве.

Обработка подложек GaAs (100) содержала следующие этапы:

- 1) обезжиривание (пп. 1–3 из вышеописанной методики);
- 2) выдерживание в растворе травителя ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O} = 3:1:1$) в течение 2 мин;
- 3) промывка деионизованной водой и сушка в токе азота.

Методика обработки кварцевых подложек состояла из обезжиривания (пп. 1-3 из вышеописанной методики), промывки в деионизованной воде и сушки в токе азота.

Описание PECVD установки

В данной работе синтез наноструктур нитрида бора осуществлялся плазмохимическим осаждением из газовой фазы. В качестве исходных веществ использовались боразин $B_3N_3H_6$ (синтезирован по методике, описанной в Разделе 2.1) и триэтиламинборан $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ (97%, Sigma-Aldrich). Некоторые физико-химические свойства этих соединений приведены в табл. 6 [167].

Т а б л и ц а 6

Физико-химические свойства исходных соединений

Соединение	ТЭАБ	Боразин
Внешний вид	Прозрачная бесцветная маслянистая жидкость	Прозрачная бесцветная легколетучая жидкость
Молекулярная масса	115.03	80.05
Плотность, г/см ³	0.78	0.81
$T_{пл}, ^\circ C$	-2	-58
$T_{кип}, ^\circ C$	200 (разлагается)	56

Примечание: $T_{пл}$ – температура плавления, $T_{кип}$ – температура кипения

Эксперименты проводились на установке, созданной в ИНХ СО РАН, в кварцевом реакторе туннельного типа диаметром 32 мм. Схема расположения узлов реактора представлена на рис. 3а.

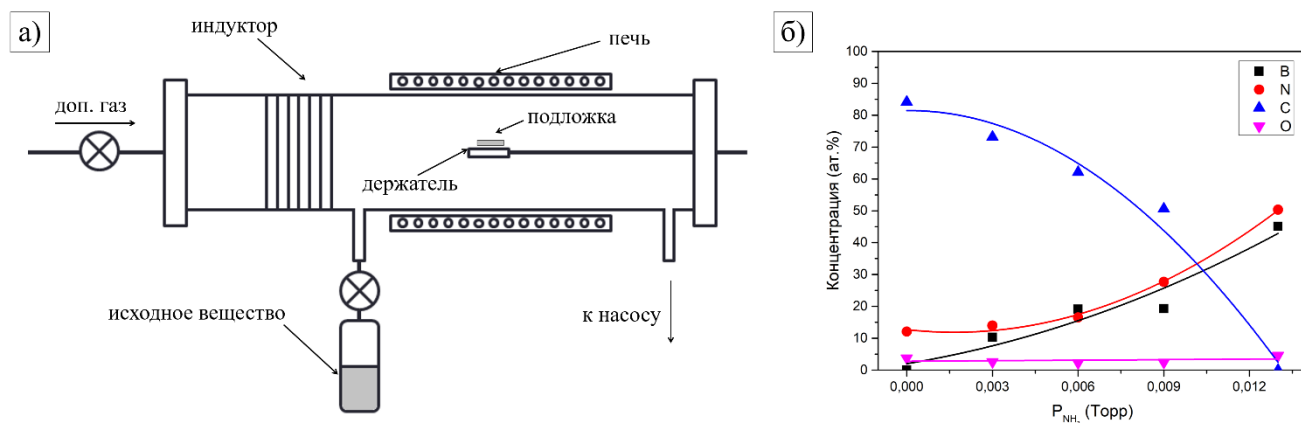


Рис. 3. Схема расположения узлов PECVD реактора (а). Концентрация элементов в пленках h-BN, полученных из газовой смеси ТЭАБ с различным содержанием аммиака (б)

Зона роста нагревалась цилиндрической резистивной печью до заданной температуры синтеза. Осаждение пленок проводили при температуре от 100 до 700 $^\circ C$. Температура печи поддерживалась с помощью терморегулятора Термодат 14Е2. Температура подложки контролировалась с помощью терморегулятора Термодат 15М1. Точность измерения температуры составляла $\pm 1^\circ C$. В работе были использованы термопары хромель-алюмель в керамическом чехле, защищенном стальным кожухом. Возбуждение ВЧ-разряда осуществлялось внешним цилиндрическим индуктором с 6 витками с помощью генераторов УВЧ-66 (частота 40.68 МГц) в процессах с боразинном

и Comdel СВ300 (частота 13.56 МГц) в процессах с триэтиламинбораном (ТЭАБ). Мощность плазмы составляла 50 Вт (измерялась КСВ-метром VEGA SX-200) в первом случае и 20 Вт (определялась с помощью встроенного в генератор измерителя) во втором. Откачка системы производилась форвакуумным насосом Alcatel PASCAL 2015SD. Между реактором и насосом располагалась ловушка, охлаждаемая жидким азотом, для предотвращения диффузии паров масла насоса в реактор и улавливания газообразных продуктов реакции. Измерение давления осуществлялось в области между реактором и ловушкой с помощью манометрического преобразователя ПМТ-2 и вакуумметра Мерадат ВТ12СТ2. Пары исходного вещества подавались в реактор через ввод, расположенный между индуктором и зоной нагрева. Расстояние между вводом исходного соединения и подложкой составляло 10 см, между центром индуктора и вводом исходного соединения – 5 см. Исходное вещество находилось в термостатированном источнике при 0°C и 20–22°C для боразина или ТЭАБ, соответственно. Перед проведением экспериментов баллон с борразином замораживался при –196°C и из баллона откачивались газы, образующиеся при разложении боразина в процессе его хранения. Дополнительные газы (NH₃ и He) и пары исходных борорганических веществ подавались в реактор через систему регулирующих и запорных вентилях. Парциальные давления исходного вещества и дополнительного газа варьировались в диапазоне $4 \cdot 10^{-3}$ – $1.3 \cdot 10^{-2}$ Торр. Оптимальное соотношение реагентов в исходной газовой смеси для синтеза пленок h-BN составляло 1:1. В случае ТЭАБ оптимальное соотношение реагентов было определено в ходе предварительного исследования, результаты которого показали значительное уменьшение концентрации углерода с увеличением содержания аммиака в исходной смеси (рис. 3б). В случае боразина оптимальное соотношение реагентов было установлено на основе анализа данных РФЭС, приведенного в разделе 3.2.2.1.

Методика проведения плазмохимического синтеза

Плазмохимический синтез образцов нитрида бора проводился в несколько этапов. На первой стадии подложка, подготовленная по вышеописанной методике, размещалась на подложкодержателе в центре печи, и реактор вакуумировался до давления $1\text{--}3 \cdot 10^{-3}$ Торр. Затем печь нагревалась до заданной температуры осаждения, и в реактор подавались дополнительный газ и пары борорганического реагента в необходимых количествах. Далее в реакторе зажигалась высокочастотная плазма, регулировалась ее мощность, и запускался отсчет времени эксперимента. Для того, чтобы остановить процесс осаждения, выключались генерация плазмы и нагрев, а также прекращалась подача реагентов в зону осаждения. Образец охлаждался до комнатной температуры при непрерывном вакуумировании реактора. На последнем этапе реактор заполнялся инертным газом и производилось извлечение образца из реактора.

2.4 Методы исследования физико-химических свойств пленок

Для исследования физико-химических свойств и функциональных характеристик пленок использовали набор следующих физико-химических методов.

Толщина пленок и показатель преломления были рассчитаны из данных эллипсометрии, полученных на эллипсометре ЛЭФ-3М при семи углах падения луча лазера φ от 50 до 80°. В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 632.8 нм. Погрешность определения показателя преломления составляет ± 0.02 .

Определение природы химических связей проводилось методами ИК-Фурье и РФЭ-спектроскопии. ИК-спектры поглощения регистрировались в диапазоне 400–4000 см^{-1} на двухлучевом спектрофотометре Digilab SCIMITAR FTS 2000 с дифракционной решеткой. Абсолютная погрешность измерения волновых чисел составляет 0.2 см^{-1} .

Регистрация РФЭ-спектров производилась на фотоэлектронном спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора фотоэлектронов. Для возбуждения эмиссии электронов использовалось монохроматизированное рентгеновское излучение $\text{AlK}\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ эВ). Стандарт – C1s-линия углеводов, адсорбированных на поверхности образца, $E(\text{C1s})$ 284.8 эВ. Точность определения энергий связи ± 0.1 эВ. Предварительная подготовка поверхности образца путем бомбардировки его ионами Ar^+ не проводилась. Качественный химический состав поверхности определялся по обзорным спектрам в диапазоне до 1400 эВ при энергии пропускания спектрометра HV – 50 эВ, что соответствует максимуму чувствительности спектрометра, и шаге развертки – 0.5 эВ. Для определения количественного состава и химического состояния элементов проводилась съемка узких спектральных районов при постоянной энергии пропускания спектрометра HV – 10 эВ с шагом 0.05 эВ и накоплением сигнала для усреднения шумов. Угол отбора фотоэлектронов составлял 90°. Количественный анализ состава выполнен на основе расчета интегральных интенсивностей соответствующих узких линий в спектрах РФЭС с учетом поправки на атомную чувствительность элементов. Обработка и покомпонентное разложение спектров на составляющие, форма которых описывается смешанной функцией Гаусса–Лоренца, выполнены с помощью программных пакетов Spectr и Origin Pro 8–9. Значение полуширины спектральных компонентов в разложении принималось одинаковым. Фон вычитали по методу Ширли.

Изображения поверхности образцов были получены с помощью растровых электронных микроскопов JEOL JSM 6700F и Zeiss Merlin. Разрешение микроскопов составляет 1 нм и 0.6 нм, соответственно.

Помимо РФЭС, количественный элементный анализ пленок был проведен с помощью приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа EX-23000BU к микроскопу JEOL JSM

6700F при ускоряющем напряжении электронного пучка 3 кэВ, экспериментально подобранной для минимизации ошибки детектирования элементов начала таблицы Менделеева [168].

Спектры комбинационного рассеяния света были записаны на КР-спектрометре Triplemate (Srex, USA) в области 400–1800 см⁻¹.

Исследования структуры пленок, интерфейса пленка/подложка были проведены с помощью сканирующих аналитических просвечивающих электронных микроскопов Tescan G2 F20 S-Twin TMP, JEOL JEM-2200FS-CS и Zeiss Libra 200FE с разрешающими способностями – 0.24 нм, 0.19 нм и 0.12 нм, соответственно. Пробоподготовка была выполнена с помощью двулучевых ионных систем Helios NanoLab 650 и Zeiss AURIGA Laser, а также с помощью механического истирания образца. Для защиты поверхности на образец наносили платиновое покрытие толщиной 1 мкм, либо углеродную пасту.

Распределение элементов по толщине слоя было изучено с применением метода масс-спектрометрии вторичных ионов. Измерения были выполнены на приборе Cameca IMS 5f. Cs⁺ с энергией 2.25 кэВ был использован в качестве первичного иона. Величина ионного тока – 1 нА, область сканирования - 250x250 мкм. Разрешающая способность прибора - M/ΔM = 300.

Дифракционные исследования полученных пленок выполнялись на высокоразрешающем дифрактометре Bruker D8 Discover в асимметричном режиме съемки под скользящим углом $\omega = 0.4^\circ$. Использовалось излучение CuK α с длиной волны $\lambda = 0.154184$ нм. Анализ данных проводился с помощью программного пакета TOPAS 4.2.

Спектры катодолюминесценции были записаны в диапазоне 200–800 нм с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra 40VP с приставкой для регистрации катодолюминесценции Gatan MonoCL3+.

Термическая стабильность образцов в воздушной атмосфере при температуре до 1100°C была изучена методом визуального термического анализа с использованием оптического микроскопа Carl-Zeiss AxioScope A1, совмещенного с нагреваемым предметным столиком Linkam TS1500. Отжиг образцов в атмосфере Ar проводился в термомикровесах Netzsch TG 209 F1 Libra и приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Нагрев до температуры 1350°C осуществлялся со скоростью 10°C/мин, а охлаждение – 40°C/мин.

Антибактериальная активность наностенок h-BN была изучена с помощью капельного метода. В качестве модели грамотрицательных бактерий был использован штамм *E. coli* PQ37 (F. Quillardet, Франция). Перед каждым микробиологическим экспериментом все образцы были стерилизованы в 70% растворе этанола с последующей сушкой в УФ свете. Ночная культура *E. coli* была культивирована на питательной среде Лурия-Бертани при температуре 37°C в течение 24 часов. На следующем этапе 100 мкл культивированных бактерий были нанесены на по-

верхность образцов площадью 1 см². После инкубации в течение 1 часа при комнатной температуре бактерии были перемещены с поверхности образцов с помощью 3 мл фосфатно-солевого буферного раствора в стерильную чашку Петри и разбавлены в 6 раз. После этого, 100 мкл бактериальной суспензии было помещено на пластину агара Лурия-Бертани и проведена процедура инкубации при 37°C в течение 24 часов. На финальном этапе с помощью подсчетов было определено общее количество клеток. Антибактериальные тесты были проведены независимо 3 раза с тремя повторениями в эксперименте для каждого образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы пленок нитрида бора

В данном разделе представлены результаты термодинамического моделирования процессов осаждения из газовой фазы при использовании в качестве реагента боразина в смеси с аммиаком в эквимолярном соотношении. Для проведения расчетов задавали количество молей элементов в исходной газовой смеси, температуру и общее давление в реакторе. В результате расчетов определяли количество молей конденсированных фаз и парциальные давления молекулярных форм в газовой фазе. Эти данные позволяют рассчитать химический состав пленки и газовой фазы. Полученная информация оказывается полезной при определении оптимальных условий проведения эксперимента, а также может быть использована при формулировании возможных механизмов роста пленок.

В общем случае результат процесса CVD может зависеть от материала подложки, на которой осаждается пленка. Влияние подложки может иметь место на первом этапе образования пленки, когда она состоит из островков осаждающихся конденсированных фаз (рис. 4а) и не покрывает полностью поверхность подложки. Это дает возможность взаимодействия материала подложки с газовой фазой, что может привести к появлению примесных фаз, влияющих на состав и структуру пленки.

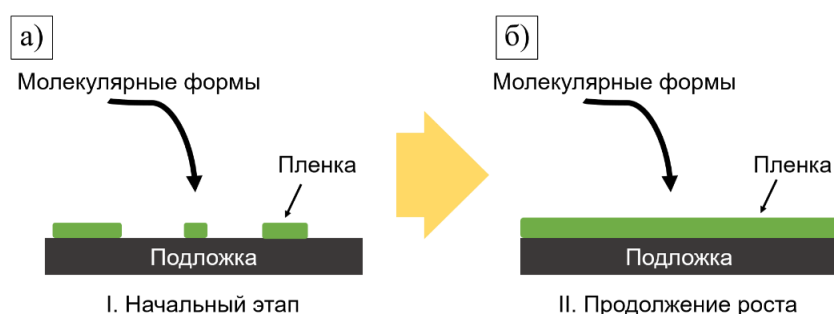


Рис. 4. Модель процесса роста пленок в процессе CVD. Схематичные изображения начального этапа (а) и продолжения роста (б)

Термодинамические расчеты позволяют определить полный набор равновесных примесных фаз, которые могут образоваться на данном этапе роста пленки. В реальности на границе с поверхностью подложки можно ожидать появление переходного слоя, состоящего из фаз с наибольшей скоростью образования зародышей и их роста. После образования сплошного слоя пленки материал подложки, скорее всего, не будет оказывать влияния на состав пленки и ее механизм роста. Схематично данная стадия представлена на общей модели процесса осаждения в виде стадии «II. Продолжение роста» (рис. 4б).

3.1.1 Моделирование в системе В–N–H–O

На первом этапе моделирования была рассмотрена система В–N–H–O, соответствующая осаждению пленок BN из смеси боразина и аммиака с учетом остаточных газов после вакуумирования. Термодинамические расчеты в этой системе моделируют рост пленки, не взаимодействующей с подложкой.

На рис. 5а в виде CVD-диаграммы представлены результаты термодинамического моделирования процессов осаждения из смеси боразина и аммиака при варьировании общего давления и температуры. Как видно из диаграммы, в широком интервале изменения параметров основной формой сосуществования атомов бора и азота является нитрид бора. При общем давлении от 0.003 до 0.15 Торр и низких температурах с h-BN сосуществует фаза метаборной кислоты (HBO_2), которая при увеличении температуры переходит в B_2O_3 , существующий до температур около 1000°C и давлений 0.16 Торр. Последующее повышение температуры ведет к образованию только элементарного бора. Стоит отметить, что область, соответствующая осаждению гомогенной пленки BN, занимает значительную часть CVD-диаграммы, что облегчает выбор условий осаждения.

Из графика зависимости парциальных давлений газовых компонентов от температуры (рис. 5б) можно выявить, что основной вклад в общее давление вносят H_2 , N_2 и при высоких температурах H. Кроме этого, при низких температурах в составе газовой фазы присутствуют NH_3 и H_2O . При температуре выше 600°C газовая фаза начинает обогащаться борсодержащими компонентами, в основном, содержащими также атомы кислорода. Основываясь на данной информации, можно сделать вывод, что переход от смеси фаз h-BN + B_2O_3 к h-BN происходит за счет испарения B_2O_3 в виде различных форм с общей формулой BH_xO_y . По мере увеличения температуры в системе наблюдается широкий ряд трансформаций борсодержащих компонентов, который, в конечном итоге, завершается образованием одно- или двухатомных частиц (H, BO и B). Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, где было показано, что при температуре более 600°C оксид бора может реагировать с молекулами воды, согласно реакции:



Это приводит к уменьшению количества атомов кислорода в осадке из-за образования газообразного продукта – $\text{HBO}_{2(\text{г})}$ [169]. Также было обнаружено, что при контакте нитрида бора с молекулами H_2O может образовываться широкий спектр соединений с общей формулой $\text{H}_x\text{B}_y\text{O}_z$ [170].

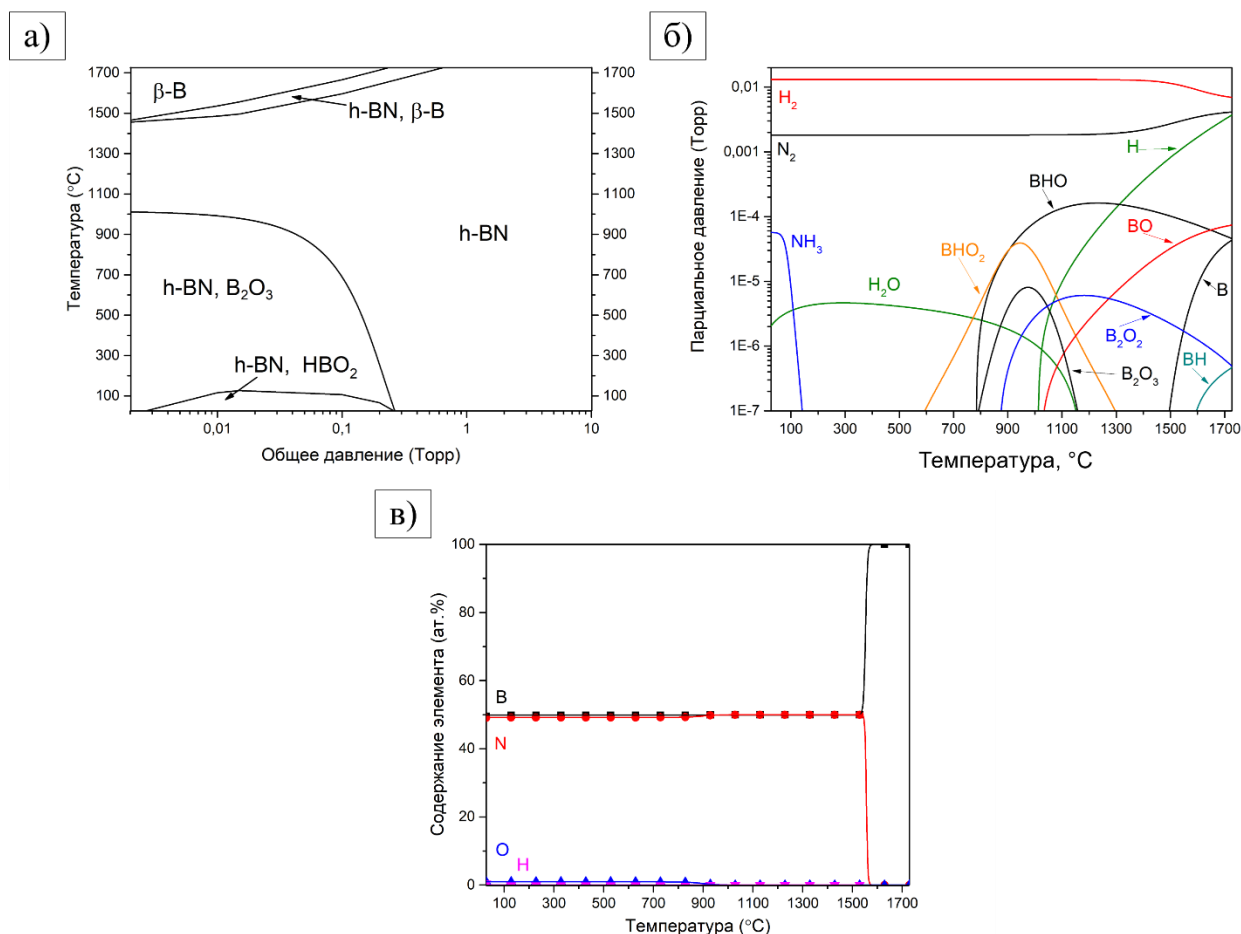


Рис. 5. Рассчитанные CVD-диаграмма (а), составы газовой фазы (б) и осадка (в) в системе В–N–H–O при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр

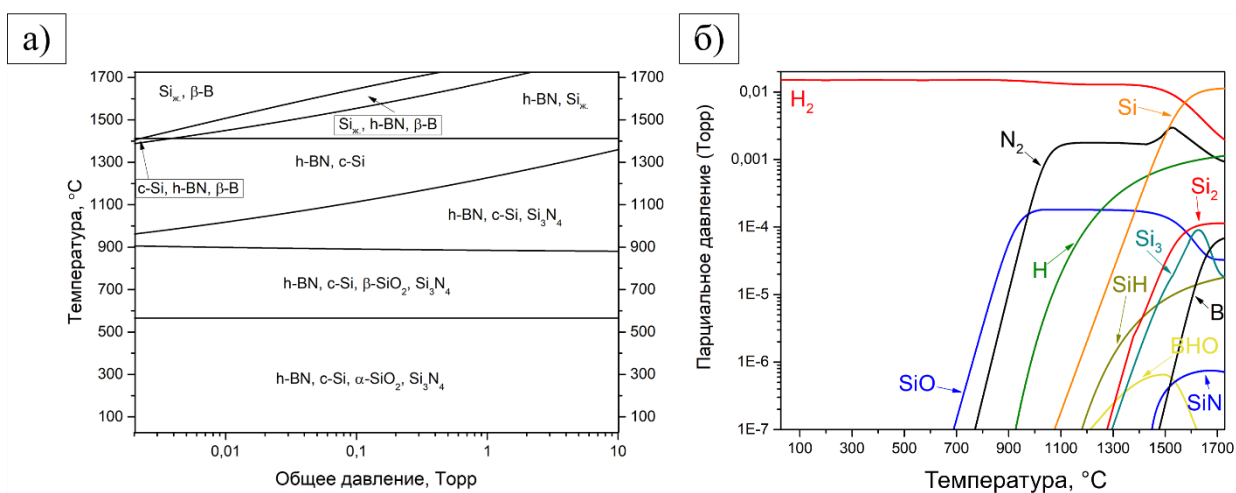
На основе данных термодинамического моделирования был рассчитан элементный состав осадка во всем рассмотренном интервале температур при величине общего давления $1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Зависимости содержания каждого элемента от температуры в системе представлены в виде графика на рис. 5в. Из их анализа видно, что при температуре до 1500°C элементный состав осадка практически не зависит от температуры. Незначительное отклонение от соотношения $B:N = 1:1$ при низких температурах вызвано образованием других борсодержащих фаз (HBO_2 и B_2O_3), помимо нитрида бора. При температуре выше 1500°C рассчитанный элементный состав осадка резко изменяется в связи с реакцией разложения BN до элементарного бора. Данный график также демонстрирует тот факт, что присутствие кислорода в остаточной атмосфере оказывает влияние на состав осадка и может приводить к его нестехиометричности. Однако, данное влияние ограничивается температурой 1000°C .

3.1.2 Моделирование в системе В–N–H–O–Si

Включение в расчет атомов кремния, как материала подложки, и рассмотрение пятикомпонентной системы В–N–H–O–Si делает возможным смоделировать процесс осаждения из газовой

фазы в начальный момент, когда газовая фаза имеет прямой контакт с веществом подложки. Данный случай схематично изображен на рис 4 в виде стадии «I. Начальный этап». Результаты подобного моделирования могут быть использованы при обсуждении механизма образования переходного слоя, его состава и возможной структуры, а также характера влияния подложки на этапе зародышеобразования.

CVD-диаграмма системы B–N–H–O–Si представлена на рис. 6а. Ее анализ показывает, что при температуре до 900°C осадок состоит из h-BN, c-Si, Si₃N₄ и SiO₂ в модификациях α и β, переход между которыми происходит при 573°C. При более высоких температурах наблюдается фазовый комплекс «h-BN + c-Si + Si₃N₄» или «h-BN + c-Si», в зависимости от величины общего давления в системе. Вблизи максимальных рассмотренных температур при высоких значениях общего давления фаза h-BN сосуществует с фазами β-B и жидкого Si. Однако, при данных температурах и низком давлении фаза нитрида бора становится термодинамически нестабильной, что в результате приводит к формированию фазовых комплексов «h-BN + β-B + Si_(ж)» или «β-B + Si_(ж)». Суммируя указанную информацию, можно сделать вывод о том, что в широком интервале условий начальный этап процесса осаждения пленки нитрида бора из смеси боразина и аммиака в соотношении 1:1 на подложку кремния будет сопровождаться процессом формирования переходного слоя, который также может включать в свой состав нитрид и/или оксид кремния. Данный вывод имеет экспериментальные подтверждения, когда пленки нитрида бора, осажденные на поверхность Si(100) из боразина, имели переходный аморфный слой толщиной несколько нанометров [171]. Также подтверждения были получены в рамках выполнения настоящего исследования и описаны в разделе 3.2. Стоит отметить, что образование переходного слоя, как и при росте углеродных наностенок, также может играть важную роль при зародышеобразовании



БННСт.

Рис. 6. Рассчитанные CVD-диаграмма (а) и состав газовой фазы (б) при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр в системе B–N–H–O–Si

Рассчитанный состав газовой фазы заметно отличается от системы В–N–H–O. Как и в предыдущем случае, водород является основным компонентом. В то же время азот достигает высоких концентраций только при высоких температурах, что связано с его фиксацией в виде нитрида кремния при низких температурах. Кроме того, борсодержащие компоненты практически не наблюдаются в газовой фазе, поскольку в данной системе термодинамически более выгодными являются кремнийсодержащие соединения. Также стоит отметить, что парциальное давление атомарного кремния при температуре выше 1400°C достигает значений, сопоставимых с давлением водорода, и даже превосходит его. В результате атомарный кремний становится основным компонентом газовой фазы. Такой рост парциального давления атомарного кремния происходит при температурах, близких к температуре плавления подложки, т.е. в области, в которой использование кремния в качестве подложки невозможно.

3.1.3 Моделирование в системах В–N–H–O–M (где M = Fe, Co, Ni)

К настоящему времени в литературе опубликован достаточно большой массив данных о процессах осаждения пленок и наноструктур нитрида бора на поверхности не только кремния, но и различных металлов. Не считая образования монослоев h-BN на поверхностях некоторых металлов, реализуемого из-за близости параметров кристаллических решеток, основной причиной большого числа работ в данной области является возможность реализации каталитического роста наноструктур h-BN с использованием металлов. В связи с этим представляется целесообразным провести термодинамическое моделирование, позволяющее учесть влияние материала подложки, состоящей из металлов подгруппы железа. Выбор данных элементов обусловлен тем, что металлы подгруппы железа активно используются в качестве катализаторов в процессах экспериментального получения наноструктур нитрида бора. Результаты термодинамического моделирования могут быть полезны как для объяснения уже существующих процессов каталитического роста, так и для создания новых методик.

Результаты термодинамического моделирования в системе В–N–H–O–Fe, которая описывает процесс осаждения из смеси боразина и аммиака в соотношении 1:1 на подложку или подслой из металлического железа, представлены в виде CVD-диаграммы на рис. 7а. Основными компонентами фазовых комплексов в широком интервале условий являются фаза h-BN и различные модификации Fe. Следует отметить, что до температуры 1000°C представленная CVD-диаграмма имеет схожий вид с CVD-диаграммой системы В–N–H–O, где к существующим фазовым комплексам добавляется фаза элементарного железа. Исключением является низкотемпературная область, в которой вместо метаборной кислоты более выгодным оказывается образование

фазы Fe_3O_4 . При высоких температурах на диаграмме наблюдаются, в основном, смеси фаз железа и борида железа.

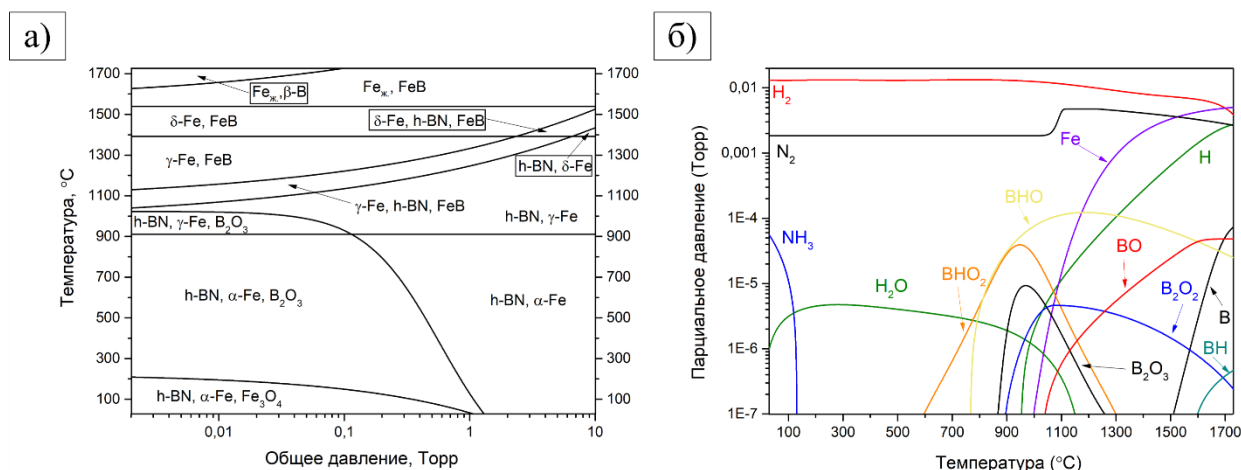


Рис. 7. Рассчитанные CVD-диаграмма (а) и состав газовой фазы (б) при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр в системе B-N-H-O-Fe

Поскольку предполагается, что рост наноструктур нитрида бора на каталитических частицах металла происходит по механизму пар-жидкость-кристалл или пар-кристалл, то, соответственно, для его реализации в составе фазового комплекса должен присутствовать металл в элементарном состоянии. В данном случае мы опускаем условие нахождения металла именно в жидком состоянии, поскольку используемый подход не позволяет учесть понижение температуры плавления с уменьшением размеров частиц. Таким образом, из анализа CVD-диаграммы системы B-N-H-O-Fe можно сделать вывод, что реализация роста наноструктур по механизму ПЖК или ПК становится возможна при температуре менее 1000–1400°C в зависимости от величины общего давления. Образование борида железа является негативным фактором для процесса осаждения нитрида бора, поскольку конкурентные процессы образования борида железа и нитрида бора в конечном итоге приводят к уменьшению скорости роста последнего, что может привести к уменьшению количества частиц элементарного железа, играющих роль каталитических центров.

Состав газовой фазы и величины парциальных давлений (рис. 7б) схожи с таковыми для системы B-N-H-O, что свидетельствует о слабом влиянии железа на систему. Исключениями в данном случае являются появление в газовой фазе атомарного железа при температуре выше 1000°C и резкое увеличение парциального давления азота в диапазоне 1000–1100°C, связанное с образованием борида железа. Также следует отметить доминирующую позицию по величине парциального давления атомарного железа при температурах, близких к максимальной рассмотренной ($\approx 1700^\circ\text{C}$). Как и в случае системы B-N-H-O-Si, здесь наблюдается плавление материала подложки. Однако в данном случае это не является ограничивающим фактором, т.к. металличе-

ское железо может быть нанесено на поверхность подложки, имеющей более высокую температуру плавления. Более того, как ранее указывалось, для реализации механизма ПЖК или паракристалл необходимо наличие металлической фазы, что делает использование металла в виде подслоя обязательным условием для роста наноструктур нитрида бора по этим механизмам.

В случае системы В–N–H–O–Co CVD-диаграмма (рис. 8а) имеет более сложный вид в отличие от всех вышеописанных случаев. При низких температурах на большей части диаграммы наблюдаются фазовые комплексы, содержащие в зависимости от условий различные комбинации h-BN, B_2O_3 и Co в модификациях α и β . Однако, уже при температуре 700°C и низких давлениях происходит замена фазы нитрида бора на борид кобальта, который сосуществует с различными фазами вплоть до температуры $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$ в зависимости от величины общего давления. Как и в случае с железом, образование борида является нежелательным фактором ввиду полного подавления формирования фазы нитрида бора. Также стоит отдельно выделить поведение фазы нитрида бора в области высоких значений общего давления, где при низких температурах присутствует фаза h-BN, которая затем с ростом температуры заменяется боридом, и, наконец, при высоких температурах вновь образуется h-BN.

Для реализации роста наноструктур по механизмам ПЖК и ПК в случае кобальта следует применить те же самые рекомендации и ограничения, что были сделаны в рамках рассмотрения предыдущей системы.

Состав газовой фазы (рис. 8б) не имеет принципиальных отличий от системы В–N–H–O–Fe за исключением поведения азота, на графике парциального давления которого имеется максимум при температуре около 900°C , связанный с образованием фазы борид кобальта вместо нитрида бора.

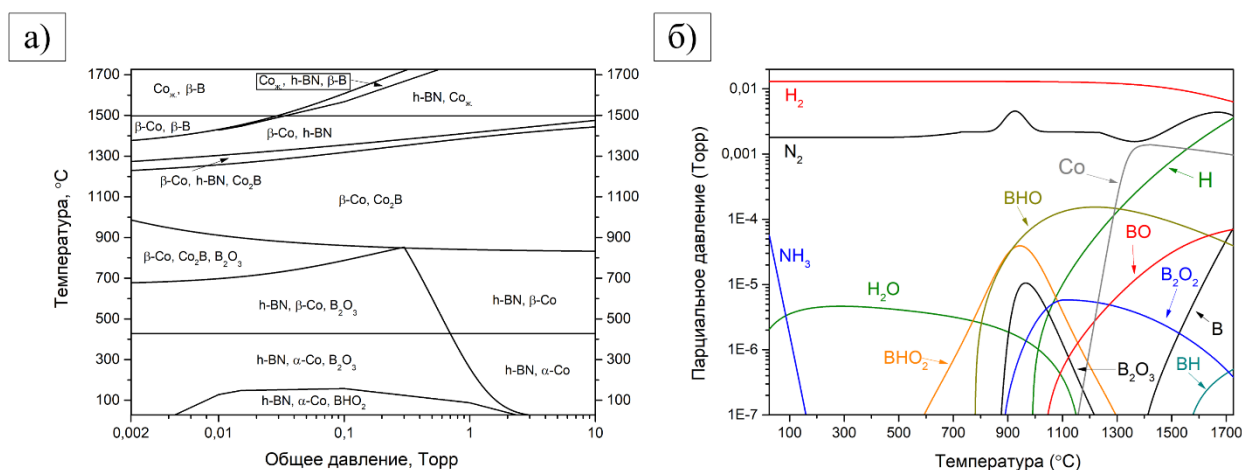


Рис. 8. Рассчитанные CVD-диаграмма (а) и состав газовой фазы (б) при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр в системе В-N-H-O-Co

Рассчитанная CVD-диаграмма системы В–N–H–O–Ni (рис. 9а) выглядит аналогично диаграмме системы В–N–H–O. В данном случае не наблюдается образование дополнительных фаз, кроме фазы металлического никеля. Также никаких особенностей не наблюдается и на графике зависимостей парциальных давлений газовых компонентов от температуры (рис. 9б). Все это дает основания предположить, что никель не будет оказывать прямого влияния на процесс осаждения при использовании боразина и аммиака в соотношении 1:1. Это обстоятельство позволяет рассматривать никель, как наиболее подходящий из рассмотренных металлических катализатор, дающий возможность реализовать рост наноструктур по механизмам ПЖК и пар-кристалл.

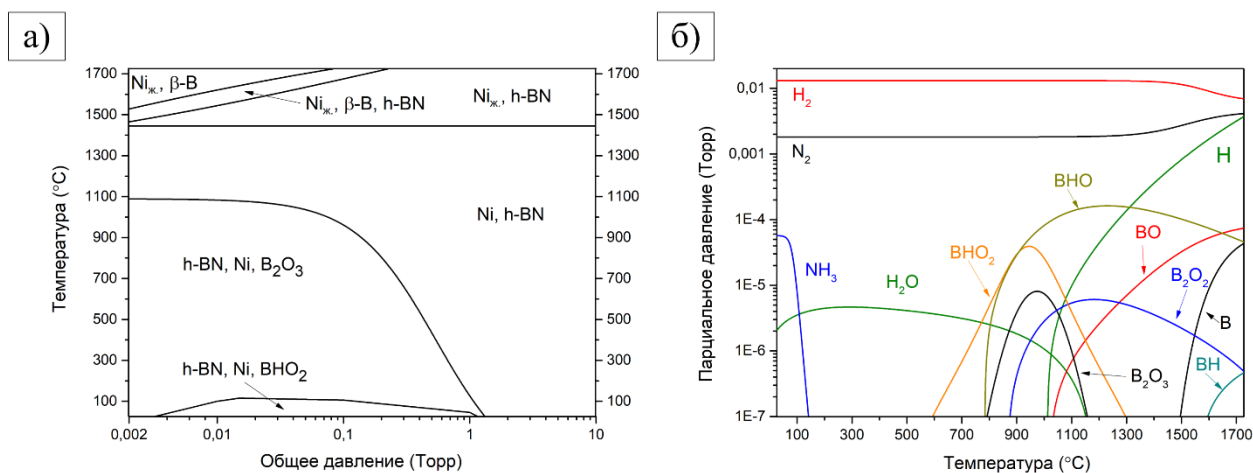


Рис. 9. Рассчитанные CVD-диаграмма (а) и состав газовой фазы (б) при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр в системе В-N-H-O-Ni

Результаты термодинамического моделирования, представленные в настоящем разделе, находят экспериментальные подтверждения. В литературе имеется большое количество работ, описывающих использование катализаторов на основе железа, никеля и кобальта для роста нанотрубок h-BN из различных видов борсодержащих реагентов, в том числе боразина [172–179]. Также стоит отметить, что чаще в качестве катализатора используются никель и кобальт.

3.1.4 Моделирование в системе В–N–H–O–Ga–As

Помимо нанесения катализатора на поверхность подложки до ее загрузки в реактор, катализатор может быть получен прямо в реакционной камере. В самом простом случае в роли катализатора могут выступать продукты термического разложения материала подложки. Одним из подходящих материалов является арсенид галлия, который при нагревании в вакууме выше 625°C испаряется инконгруэнтно, а газовая фаза состоит, в основном, из молекул As₂ [180]. Потеря мышьяка приводит к образованию капель галлия на поверхности GaAs [180–182], которые могут быть использованы в качестве катализатора для реализации ПЖК механизма. Так, галлий,

в том числе полученный при термическом разложении поверхностного слоя подложки, использовался в работах [183–185] для получения пленок SiCN с различной структурой. Однако, интересным вопросом является рассмотрение возможности реализации одновременных процессов образования металлического катализатора и осаждения пленки нитрида бора. Термодинамическое моделирование в данном случае может ответить на поставленный вопрос без проведения экспериментов, а также позволит оценить влияние материала подложки на процесс синтеза.

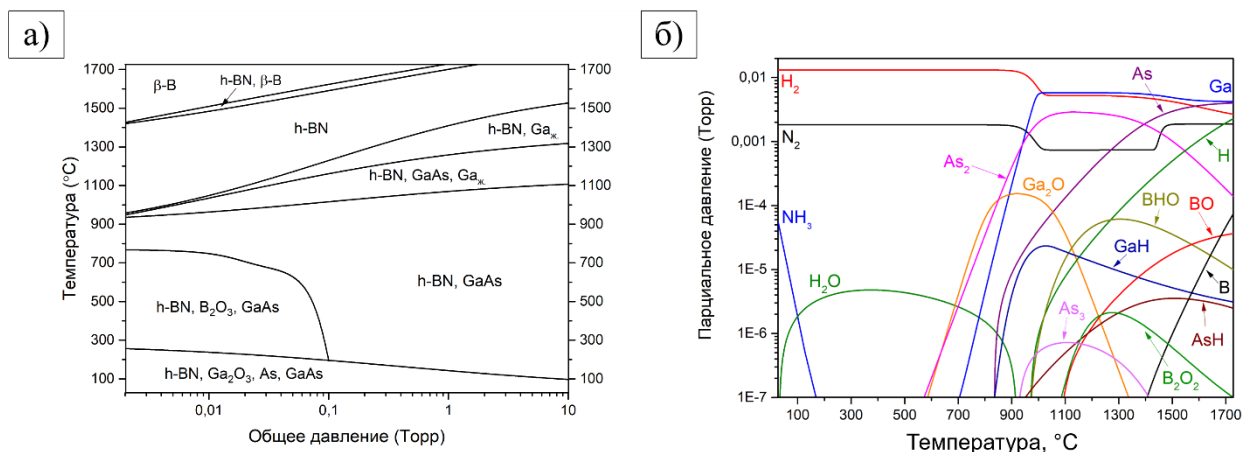
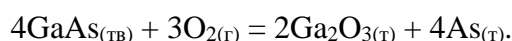
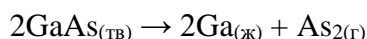
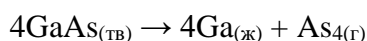


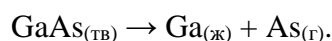
Рис. 10. Рассчитанные CVD-диаграмма (а) и состав газовой фазы (б) при общем давлении $P_{\text{общ}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр в системе B-N-H-O-Ga-As

Термодинамическое моделирование проводилось в системе B–N–H–O–Ga–As. Результаты моделирования в данной системе представлены на рассчитанной CVD-диаграмме в координатах T – P (рис. 10а). При температуре до 100–300°C на диаграмме присутствует только четырех-фазная область, содержащая фазы h-BN, Ga₂O₃, As и GaAs. Наличие фазы As может быть вызвано окислением GaAs по реакции [186,187]:



Повышение температуры приводит к полному испарению твердого мышьяка и образованию фазового комплекса «h-BN + B₂O₃ + GaAs» при низком или «h-BN + GaAs» при высоком общем давлении. Такое расположение фазовых комплексов на диаграмме аналогично вышеописанной системе B–N–H–O. Разложение арсенида галлия с образованием металлического галлия начинается при температурах около 950–1100°C в зависимости от величины общего давления. Протяженность температурного диапазона, в котором существует фазовой комплекс «h-BN + GaAs + Ga_(ж)», также зависит от общего давления и увеличивается с его ростом. Однако, дальнейшее увеличение температуры ведет к переходу галлия в газовую фазу и полной деструкции GaAs по реакциям [188]:





Необходимо отметить, что переход от фазового комплекса «h-BN + GaAs + Ga_(ж)» к фазе h-BN происходит через промежуточную область «h-BN + Ga_(ж)».

Анализ зависимостей состава и парциальных давлений компонентов от температуры данной системы (рис. 10б) выявил несколько существенных отличий от систем B–N–H–O и B–N–H–O–M. Так, наряду с азотом и водородом, основными компонентами газовой фазы также являются As, Ga и As₂, а атомы кислорода при средних температурах связаны преимущественно с атомами галлия в виде Ga₂O.

Результаты термодинамического моделирования системы B–N–H–O–Ga–As показывают, что при проведении процесса осаждения из боразина и аммиака в соотношении 1:1 на CVD-диаграмме присутствует область, в которой сосуществуют подложка GaAs, жидкий галлий и h-BN. Это обеспечивает принципиальную возможность реализации роста структур по механизму ПЖК. Такой рост можно реализовать при температурах выше 950°C. Однако, для роста наностенок и других структур с использованием жидкого галлия более целесообразным следует признать раздельное приготовление катализатора, например, с помощью термического отжига подложки GaAs и последующий синтез пленок нитрида бора.

Таким образом, результаты термодинамического моделирования процесса осаждения из газовой фазы с использованием смеси боразина и аммиака в соотношении 1:1 показывают, что фаза нитрида бора может быть получена в широком интервале температур и общего давления. Материал подложки, на которую происходит осаждение, может оказывать значительное влияние на начальном этапе роста – стадии зародышеобразования. Это предположение находит экспериментальное подтверждение в виде формирования промежуточного слоя между пленкой и подложкой. Наиболее подходящим металлом из подгруппы железа для использования в качестве катализатора является никель, поскольку не образует дополнительных фаз, кроме элементарного никеля, что должно быть благоприятным фактором для реализации роста наноструктур по механизму ПЖК. Кроме того, было установлено, что каталитический рост наноструктур нитрида бора на поверхности подложки GaAs, когда жидкий галлий выступает в роли катализатора, требует проведения предварительного отжига подложки с целью формирования обогащенного галлием поверхностного слоя.

3.2 Пленки и наностенки нитрида бора

3.2.1 Синтез и характеристика образцов, полученных из триэтиламинборана

3.2.1.1 Температурные зависимости изменения состава, морфологии и структуры

Наностенки нитрида бора были синтезированы методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с использованием смеси ТЭАБ и аммиака в соотношении 1:1. Значения парциальных давлений ТЭАБ и аммиака в системе составляли по $1.3 \cdot 10^{-2}$ Торр, температура синтеза варьировалась в интервале 100–700°C. Осаждение проводилось на поверхность подложек Si(100). Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [189].

Исследование полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии показало, что осаждение при низких температурах (100–200°C) приводит к образованию пленок с гладкой поверхностью без выраженных особенностей (рис. 11а). При температурах осаждения 400–600°C морфология поверхности образцов резко изменяется, наблюдаются вертикально ориентированные вытянутые пластинчатые частицы – наностенки - длиной 50–250 нм и толщиной 10–25 нм (рис. 11б). Они равномерно распределены по площади образца и могут быть отнесены к типу «лабиринтоподобных наностенок», согласно классификации по морфологическим типам, приведенной в разделе 1.3.

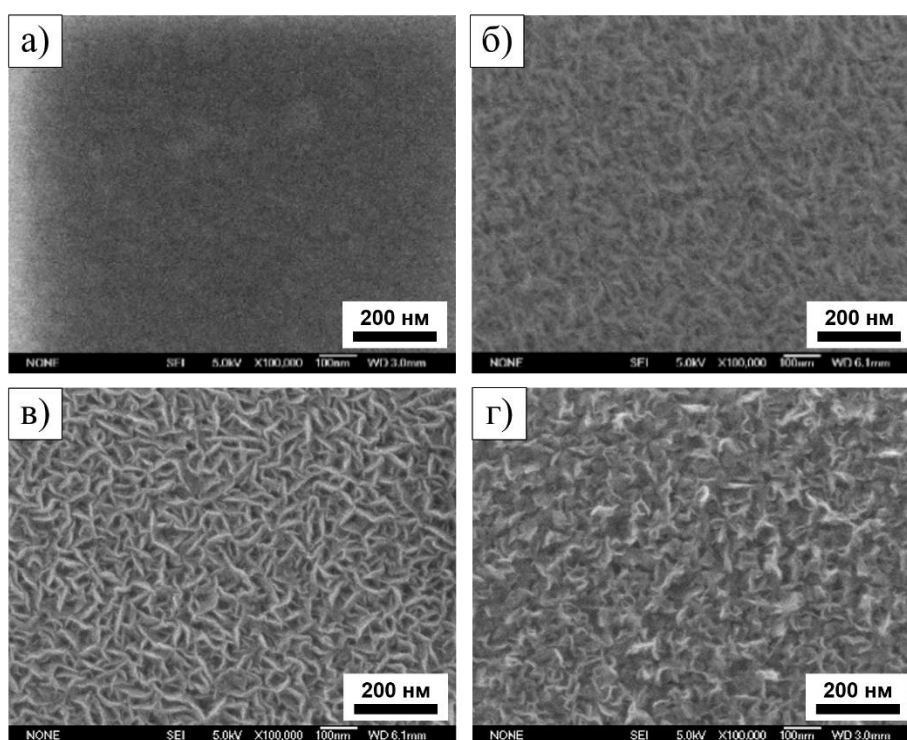


Рис. 11. Типичные СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 100–200 (а), 300 (б), 400–600 (в) и 700°C (г)

На СЭМ-изображении пленки, осажденной при температуре 300°C (рис. 11б), можно наблюдать слабовыраженные вытянутые частицы с нечеткими границами, которые, по всей видимости, являются плохо окристаллизованными наностенками. В то же время, образцы, полученные в высокотемпературном синтезе (700°C), состоят из пластинчатых кристаллитов, имеющих случайную ориентацию, начиная от параллельной до вертикальной (рис. 11г). Их следует отнести к типу «волнистых наностенок». Плотность расположения БННСт характеризует количество пластинчатых частиц, находящихся на единице площади подложки. Данная величина для наностенок h-BN, полученных при 700°C, имеет меньшее значение в сравнении с образцами, синтезированными в интервале температур 400–600°C. БННСт, осажденные в данном интервале температур, имеют морфологию, подобную описанной ранее в литературе для наностенок h-BN, полученных методом PVD [155].

На рис. 12 представлены изображения СЭМ поперечных срезов образцов, полученных при температуре 400 и 700°C в течение 120 минут. Первый образец, относящийся к морфологическому типу «лабиринтоподобных наностенок», состоит из вертикально ориентированных пластин одинаковой высоты. Причем плоскость каждой пластины начинается вблизи поверхности подложки и продолжается вплоть до верхней границы пленки. Каждая пластинчатая частица является отдельной наностенкой. Стоит отметить, что ширина наностенки у ее основания меньше, чем у вершины, и на ее поверхности практически отсутствуют ответвления, которые часто наблюдали как в случае УНСт [63,190], так и БННСт [146,151]. Образцы, полученные при 700°C и относящиеся к морфологическому типу «волнистых наностенок», состоят из сильнодеформированных пластинчатых кристаллитов. В отличие от предыдущего случая, их ориентация случайна, и формирование наностенок начинается не только у поверхности подложки, но и в объеме образца. Можно видеть большое количество поперечных каналов в объеме образца, в то время как в первом случае существуют только вертикальные каналы, проходящие вдоль всей высоты наностенки от подложки до ее вершины. Сравнение приведенных СЭМ-изображений демонстрирует явные изменения, происходящие в механизме роста наностенок при увеличении температуры от 400 до 700°C.

Для того, чтобы более подробно изучить изменения морфологии наностенок в области температур от 200 до 400°C и от 600 до 700°C, были проведены дополнительные эксперименты по их синтезу в течение 60 минут. На рис 13 представлены СЭМ-изображения БННСт, полученных в интервале температур 200–400°C. Было обнаружено, что сеть взаимосвязанных частиц, напоминающих наностенки, начинает формироваться при температуре 250°C. Однако, несмотря на внешнее сходство, эти частицы имеют более размытые границы, большую толщину и плотность расположения, вследствие чего они практически сливаются в сплошную пленку. Размеры образующихся частиц в длину и толщину составляют порядка 100 и 10 нм, соответственно.

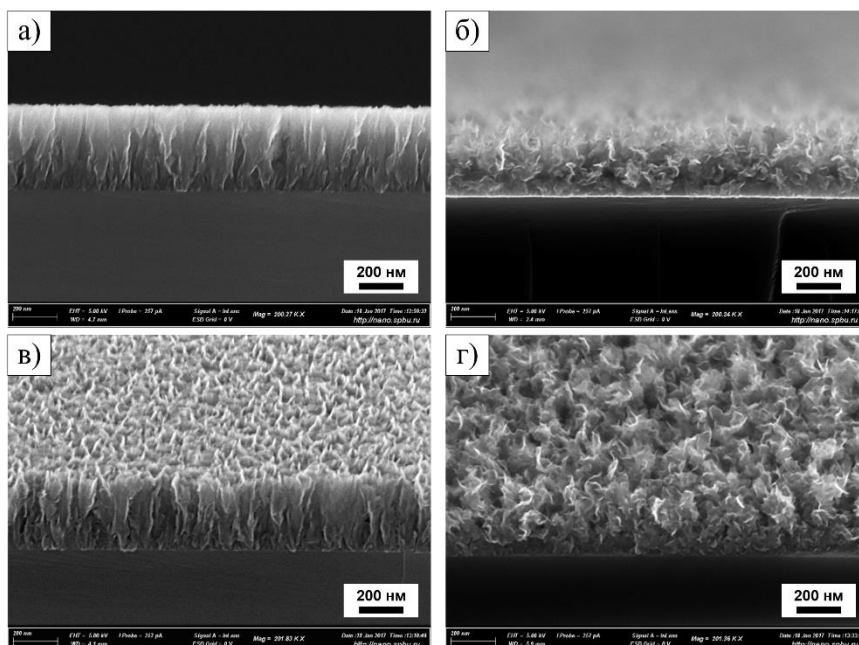


Рис. 12. СЭМ-изображения при угле экспонирования 90 (а, б) и 65° (в, г) поперечного сечения пленок, синтезированных при температуре 400 (а, в) и 700°C (б, г)

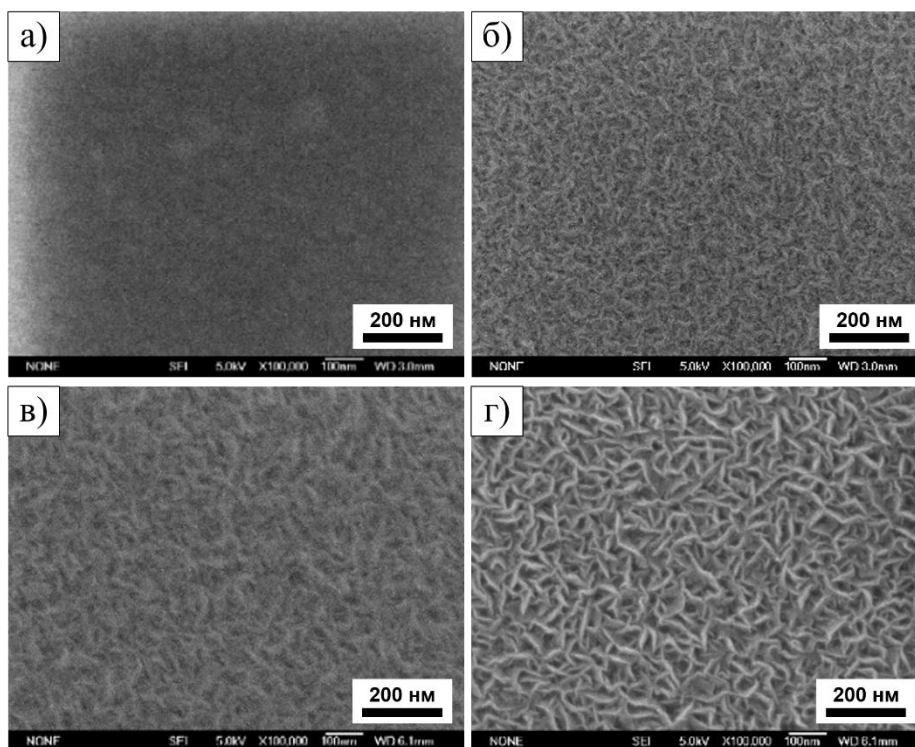


Рис. 13. СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 200 (а), 250 (б), 300 (в) и 400°C (г)

С ростом температуры синтеза размеры частиц увеличиваются (рис. 13в), а их границы становятся более резкими и четкими. При 400°C длина наностенок составляет около 50–100 нм, а толщина – около 10 нм (рис. 13д). При осаждении в температурном интервале 600–700°C размеры наностенок, напротив, постепенно уменьшаются (рис. 14). Кроме того, постепенно растет деформация пластинчатых кристаллитов и нарушается их вертикальная ориентация. Описанные

морфологические различия в низкотемпературном и высокотемпературном интервалах, вероятно, вызваны изменениями в химических превращениях газовых компонентов. Так, принимая во внимание информацию о важной роли атомарного водорода в процессе роста наностенок, описанную в разделах 1.1.2 и 1.2.1, трансформация наностенок в интервале 200–400°C скорее всего вызвана увеличением концентрации частиц Н в газовой фазе, вследствие разложения аммиака. Согласно [26], высокое содержание атомарного водорода позволяет улучшить кристалличность частиц. Наблюдаемый значительный рост размеров наностенок мы также связываем с увеличением скорости и степени разложения молекулы исходного соединения. В свою очередь, наблюдаемые изменения в высокотемпературном диапазоне вызваны возрастанием влияния плазменного травления атомарным водородом с ростом температуры. Как указывается в работе [151], такое травление приводит к образованию большого числа дефектов в наностенках, которые могут служить центрами кристаллизации для других ветвей роста, приводя к искажению геометрии и, в конечном итоге, нарушению вертикального роста. Не исключено, что появление подобных дефектов может быть инициировано атомами углерода, включенными в структуру наностенок.

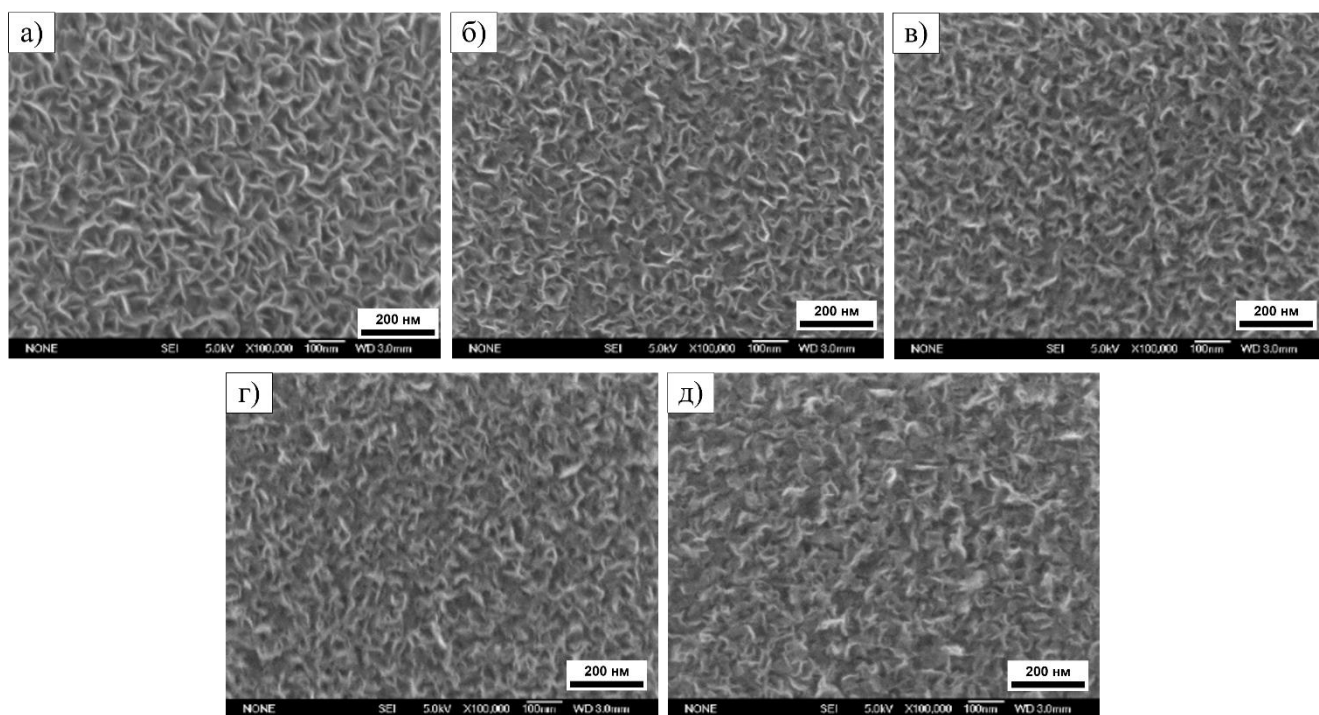


Рис. 14. СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 600 (а), 625 (б), 650 (в), 675 (г) и 700°C (д)

Скорость роста пленок нитрида бора сильно зависит от температуры синтеза (рис. 15). При 100°C скорость роста максимальна и достигает значения 22 ± 5 нм/мин. С увеличением температуры происходит резкое уменьшение скорости роста до 4 ± 1 нм/мин. при 400°C. При температурах осаждения выше 400°C скорость роста незначительно снижается, что мы связываем с эффектом водородного травления. Показатель преломления пленок в температурном диапазоне 300–700°C имеет постоянное значение, которое составляет 1.63 ± 0.04 .

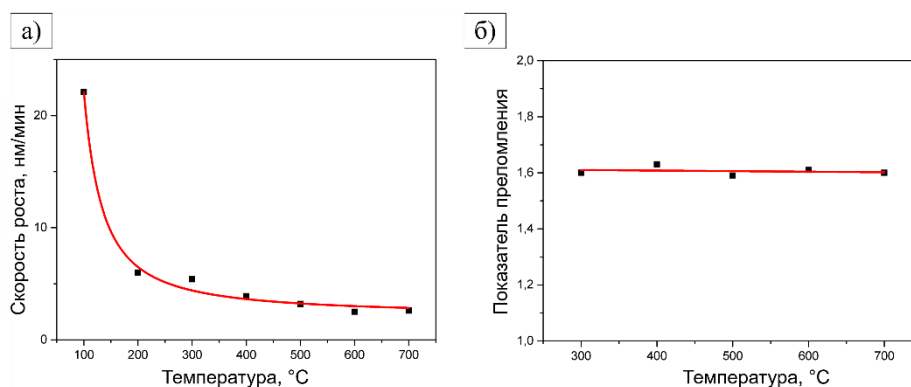


Рис. 15. Температурные зависимости скорости роста (а) и показателя преломления (б) наностенок h-BN

ИК-спектры низкотемпературных образцов представлены широкими полосами поглощения с максимумами при 1100, 1380, 1650 и 3300 см^{-1} (рис 16а). Интерпретация ИК-спектров проведена на основании литературных данных [191–193]. Внутриплоскостным валентным колебаниям связи B–N в h-BN соответствует полоса в ИК-спектрах при 1380 см^{-1} . В спектрах низкотемпературных образцов широкая полоса в данной области вероятно относится к деформационным колебаниям связи C–H. Полосы поглощения при 1100 и 1650 см^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям связей C–N, C–H и N–H. Широкая полоса в интервале 2900–3600 см^{-1} является суперпозицией пиков поглощения, соответствующих валентным колебаниям водородсодержащих связей C–H и N–H, а также O–H. Наличие широких низкоинтенсивных полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует о низком структурном упорядочении пленок, полученных в интервале температур 100–200°C. Осаждение аморфоподобных пленок, наблюдаемое нами при низких температурах, связано с низкой степенью разложения исходного вещества [194]. Отметим, что по данным ИК-спектроскопии, в пленках обнаружены связи C–N которые наряду со связями B–N и C–H присутствуют в исходной молекуле триэтиламинборана. Напротив, отсутствие в ИК спектрах полосы поглощения при 780 см^{-1} , которая соответствует внеплоскостным колебаниям связи B–N в h-BN, дополнительно указывает на отсутствие структурного упорядочения и, соответственно, на аморфный характер пленок [195].

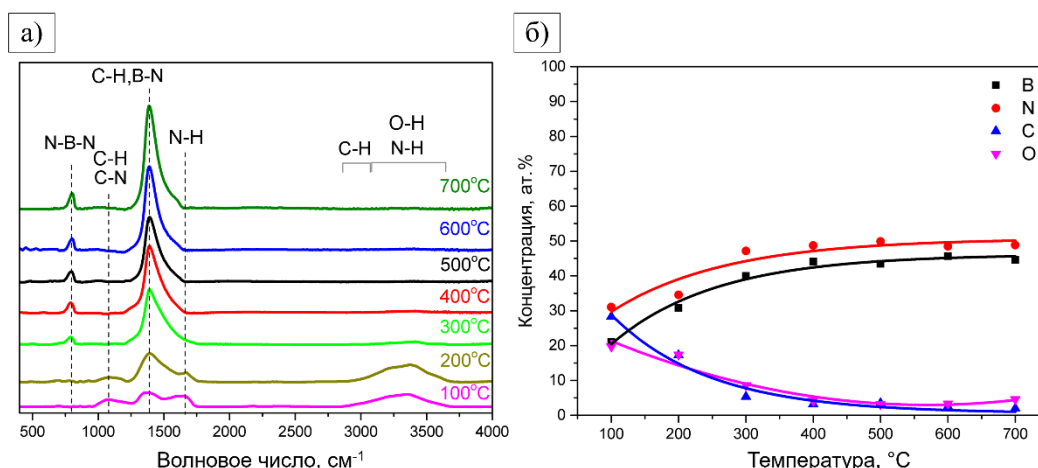


Рис. 16. ИК-спектры (а) и концентрация элементов (б) в пленках h-BN, полученных при разных температурах

ИК-спектры образцов, полученных при температурах выше 300°C, состоят из двух полос поглощения: низкоинтенсивной при 780 см⁻¹ и высокоинтенсивной при 1370 см⁻¹. Обе эти полосы являются характеристичными для гексагонального нитрида бора [191]. Наличие полосы поглощения при 780 см⁻¹ указывает на структурную упорядоченность слоев h-BN. С ростом температуры осаждения ИК-спектры наностенок не претерпевают значительных изменений. Пик при 1370 см⁻¹ становится с ростом температуры более интенсивным и узким. Стоит отметить, что в ИК-спектрах БННСт не наблюдаются полосы поглощения, связанные с колебаниями водородсодержащих связей N–H, C–H и C–N.

Таким образом, можно сделать вывод, что при увеличении температуры синтеза от 200 до 300°C происходят значительные изменения в механизме роста, приводящие к изменению состава пленок и образованию вертикально ориентированных структур. Как описывалось выше, одной из причин происходящих трансформаций может быть изменение степени разложения исходного соединения. При низких температурах синтеза разложение происходит в меньшей степени, в результате чего образуются аморфоподобные пленки, содержащие те же связи, что и в исходной молекуле ТЭАБ. Повышение температуры ведет к увеличению степени разложения исходного соединения и, следовательно, изменению механизма роста.

На рис. 16б представлены графики температурных зависимостей изменения концентраций элементов, содержащихся в синтезированных пленках. Данные об элементном составе были получены методом ЭДС. Основными компонентами являются атомы бора и азота, соотношение которых близко к 1:1 с учетом ошибки метода определения. В пленках, полученных при температурах 100–200°C, найдены высокие содержания атомов углерода и кислорода. Наличие углерода,

как указывалось выше, может быть связано с малой степенью разложения исходного соединения.

Источниками кислорода в процессах химического осаждения из газовой фазы могут являться:

- остаточная атмосфера в вакуумированном реакторе;
- окружающая атмосфера, с которой может реагировать образец при хранении;
- адсорбция кислородсодержащих молекул.

В данном случае, высокое содержание кислорода в низкотемпературных образцах может быть обусловлено аморфоподобной структурой образцов, которая облегчает протекание реакции с кислородом воздуха с образованием высоко термодинамически стабильной связи В–О. С ростом температуры осаждения концентрация углерода и кислорода в пленках резко уменьшается, что связано с изменением структуры образцов. Основным источником кислорода для таких образцов является остаточная атмосфера. Взаимодействие с окружающей атмосферой уже не может играть значительной роли, поскольку кристаллический нитрид бора обладает значительно меньшей химической активностью. Также некоторый вклад в содержание кислорода может вносить его адсорбция из-за наличия развитой поверхности наностенок h-BN.

В интервале температур синтеза 400–700°C не обнаружено значимых изменений концентраций элементов в пленках.

Информация о составе поверхности образцов была получена методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Элементные составы наностенок, полученных при температурах 400 и 700°C, приведены в табл. 7. Обзорные РФЭ-спектры (рис. 17) демонстрируют наличие в образцах, наряду с основными элементами - бором и азотом, также углерода, кислорода и фтора. Пики C1s и O1s обусловлены как сорбированными на поверхности наностенок углеводородами, так и атомами, входящими в состав самих наностенок, а F1s – исключительно загрязнением образцов, связанным с контактом их поверхности с фторопластом при транспортировке и хранении. Соотношение между основными компонентами пленок близко к стехиометрическому и составляет 1.1 для лабиринтоподобных ($T_{\text{осаж}} = 400^\circ\text{C}$) и волнистых ($T_{\text{осаж}} = 700^\circ\text{C}$) наностенок.

Соотношение химически неэквивалентных атомов В, N, С и О было оценено из разложения РФЭ-спектров внутренних уровней, исходя из предположения, что значения площадей компонентов пропорциональны значениям концентраций соответствующих атомов. На рис. 18 представлены В1s, C1s, N1s и O1s РФЭ-спектры наностенок, синтезированных при температурах 400 и 700°C.

Элементный состав образцов, полученных при 400 и 700°C

Температура синтеза, °С	Содержание элемента, ат.%			
	В	N	С	О
400	40.6	38.4	15.8	5.2
700	42.7	38.8	15.0	3.5

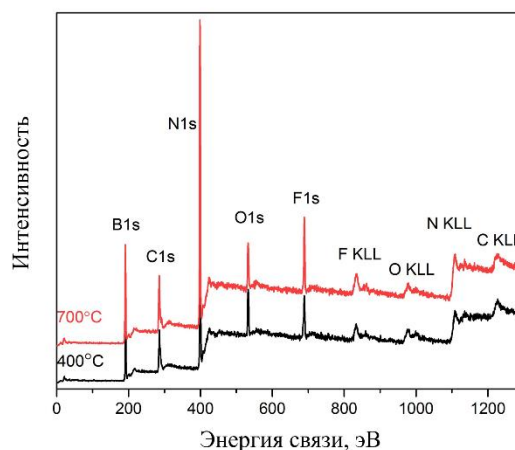


Рис. 17. Обзорные РФЭ-спектры БННСт, полученных при 400 и 700°C

Основной компонент спектров B1s (рис. 18a) при 190.8 ± 0.2 эВ соответствует атомам бора, находящимся в окружении трех атомов азота, как в гексагональной структуре BN [196]. Содержание таких атомов выше в низкотемпературных наностенках, чем в высокотемпературных, и составляет 88.7 и 78.6 ат.%, соответственно. Также данному состоянию атома бора может соответствовать окружение, состоящее из атомов азота, кислорода и углерода [197]. Помимо этого, в РФЭ-спектрах наблюдается пик при 191.8 ± 0.1 эВ, соответствующий атомам бора, которые содержат в своем ближайшем окружении одновременно два атома азота и атом кислорода [198]. Таких атомов в образцах 7.3-8.4 ат.%. Также в синтезированных наностенках в ближайшее окружение атома бора может входить атом углерода. Данному состоянию соответствует спектральный компонент при 189.5 ± 0.1 эВ [199], а количество таких атомов изменяется от 2.8 до 14.1 ат.% при увеличении температуры синтеза от 400 до 700°C. Резкое увеличение количества связей В–С с ростом температуры синтеза может быть связано с энергетическим эффектом образования такой связи, а также с увеличением глубины разложения исходного соединения. Стоит отметить, что при увеличении температуры синтеза уменьшается интегральная интенсивность компонента, соответствующего включению атома кислорода в ближайшее окружение атома бора. Данный факт дает основания предполагать уменьшение концентрации атомов кислорода, внедряющихся

в структуру h-BN, что объясняется увеличением летучести кислородсодержащих соединений бора с ростом температуры и возросшим влиянием водородного травления.

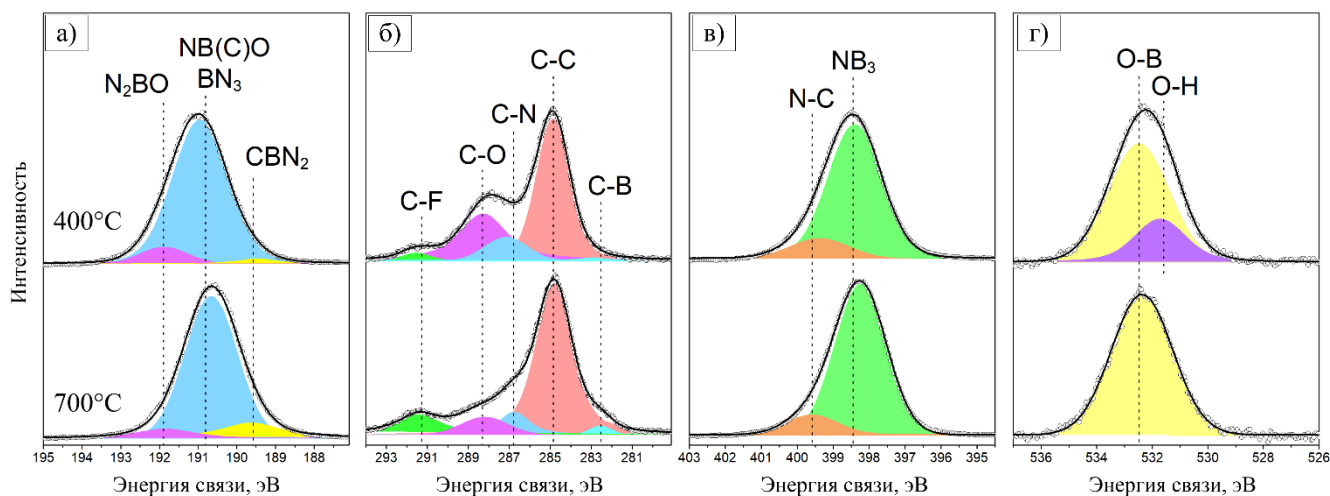


Рис. 18. B1s (а), C1s (б), N1s (в) и O1s (г) РФЭ-спектры БННСт, полученных при 400 и 700°C

В спектре C1s (рис. 18б) основной компонент при 284.8 эВ соответствует состояниям атомов углерода со связями C–C и C–H_x в адсорбированном углеводородном слое [200]. Кроме того, в исследуемых образцах были обнаружены связи C–N (286.9±0.2 эВ, [201]), C–O (288.2±0.1 эВ, [202]), C–F (291.4±0.1 эВ) [203], а также C–B (282.7±0.1 эВ) [204]. Количество атомов углерода, участвующих в связях с атомами азота, приблизительно одинаковое и оставляет 10.8 и 9.3 ат.% для лабиринтоподобных и волнистых наностенок, соответственно. В тоже время, количество кислородсодержащих связей атомов углерода уменьшается от 30.7 до 8.5 ат.% с ростом температуры синтеза. Такое изменение может быть связано с большей площадью поверхности, доступной для адсорбции, в результате чего на низкотемпературные наностенки может адсорбироваться большее количество углеводородов. Кроме того, возможен эффект селективной адсорбции, когда молекулы, имеющие различные функциональные группы, в особенности кислородсодержащие, могут иметь более сильное взаимодействие с поверхностью адсорбента. Однако, нужно также принять во внимание тот факт, что атомы углерода могут не только содержаться в поверхностном слое загрязнений, но и входить в состав наностенок. Одним из доказательств данного факта является одновременное наличие низкоэнергетических компонент в B1s и C1s РФЭ-спектрах. Согласно данным обработки РФЭ-спектров, количество атомов углерода, участвующих в связях с атомами бора, составляет 0.8 и 2.0 ат.% для наностенок, синтезированных при 400 и 700°C, причем интегральные интенсивности соответствующих пиков коррелируют между собой в B1s и C1s РФЭ-спектрах. Кроме связи с атомами бора, атомы углерода также могут внедряться в структуру наностенок посредством образования связей с атомами азота, поэтому компонент

при 286.9 ± 0.2 эВ следует рассматривать, как суперпозицию нескольких спектральных компонент, соответствующих связям C–N в углеводородах и наностенках. Связи C–O и C–F обусловлены только наличием поверхностных загрязнений.

N1s РФЭ-спектры (рис. 18в) представлены в виде двух компонент. Высокоинтенсивный компонент при 398.3 ± 0.2 эВ соответствует атомам азота, окруженным тремя атомами бора, как в гексагональном нитриде бора [196]. Количество таких атомов составляет 86.2 и 88.6 ат.% для лабиринтоподобных и волнистых наностенок, соответственно. Другой компонент при 399.6 ± 0.1 эВ может быть отнесен к атомам азота, имеющим в своем ближайшем окружении атом углерода [200].

O1s РФЭ-спектры наностенок различного типа (рис. 18г) представлены одной полосой, которая может быть разложена на 1–2 спектральных компонента. Наиболее интенсивный компонент при 532.7 ± 0.2 эВ соответствует связи атомов кислорода с атомами бора [205]. Другой компонент при 531.7 ± 0.1 эВ соответствует связям кислорода с водородом в адсорбированной молекуле воды [206]. Наличие таких связей в образце, содержащем лабиринтоподобные наностенки, может быть обусловлено адсорбцией молекул воды на поверхности. Однако, следует отметить, что анализ O1s РФЭ-спектров сопряжен с рядом трудностей, главной из которых является близость энергий различных кислородсодержащих связей в исследуемой системе. В результате этого, разложение на спектральные компоненты может иметь только качественный характер.

Помимо энергий связи, важной характеристикой является разница энергий между отдельными компонентами спектра. В представленных спектрах разница между B1s и N1s составляет 207.5 ± 0.1 эВ. Данное значение совпадает с литературными данными для гексагонального нитрида бора [196].

Суммируя информацию, полученную из анализа РФЭ-спектров наностенок разных типов, можно сделать несколько выводов: во-первых, наностенки преимущественно состоят из h-BN; во-вторых, в структуру h-BN встраиваются примесные атомы кислорода и углерода, причем атомы углерода связаны как с атомами бора, так и с атомами азота; и, наконец, анализ интегральных интенсивностей компонент дает основания считать, что наностенки, синтезированные при более высокой температуре, содержат больше атомов углерода и меньше атомов кислорода по сравнению с низкотемпературными образцами.

Результаты, полученные в ходе анализа РФЭ-спектров, были подтверждены и дополнены данными спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). Спектры в области низких энергий представлены на рис. 19а и содержат два хорошо разрешенных пика.

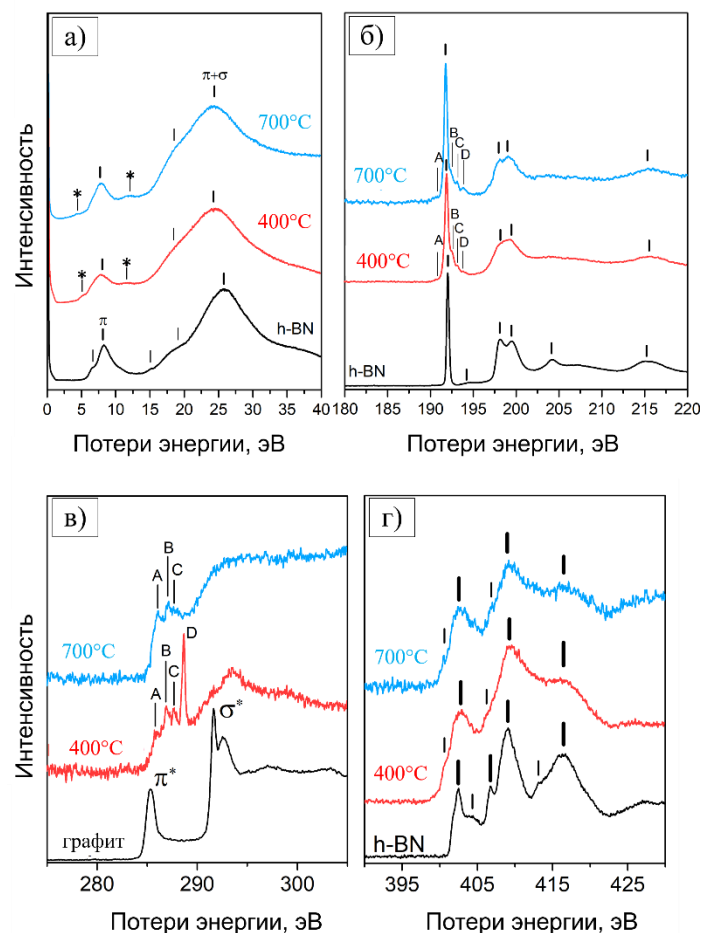


Рис. 19. Спектры СХПЭЭ области низких энергий (а), К-краев поглощения бора (б), углерода (в) и азота (г) наностенок h-BN, полученных при 400 и 700°C

Первый пик находится при значении энергии около 7 эВ и связан с переходом « π -plasmon», в то время как второй, более интенсивный пик располагается при энергии около 25 эВ и соответствует переходу « π + σ -plasmon». Данные пики являются типичными для sp^2 гибридованных систем, а форма спектров и положение пиков соответствует таковым для h-BN. Отметим, что первый пик имеет два плеча, обозначенных *, которые не наблюдаются в спектре нитрида бора, что свидетельствует о примесных включениях.

Спектры К-края поглощения бора (рис. 19б) содержат интенсивный пик при 192.0 эВ, который является π^* экситонным пиком и характерен для гексагонального нитрида бора. Кроме этого, в спектрах присутствуют еще четыре менее интенсивных пика при 191.5 (А), 192.5 (В), 193.2 (С) и 193.5 (D) эВ, которые соответствуют дефектам, вызванным включениями атомов кислорода и углерода [207].

Для лабиринтоподобных и волнистых наностенок в спектрах К-края поглощения углерода было обнаружено три пика при 284.8 эВ (А), 286.0 эВ (В) и 287.0 (С) эВ, которые соответствуют связям С–С и С–В [208–210]. Наличие связи С–С дает основания предположить, что углерод при

встраивании в структуру h-BN может образовывать графеновые домены. Для образца, содержащего лабиринтоподобные наностенки, в спектрах был обнаружен пик при 288.3 эВ (D), который отвечает связи C–N [208,211], подтверждая предположение о встраивании атомов углерода не только за счет взаимодействия с атомами бора, но и с атомами азота. Отсутствие этого пика в спектрах наностенок, полученных при 700°C, означает, что в данном случае атомы углерода образуют только связи C–B. Данный вывод коррелирует с увеличением интегральной интенсивности компонента, соответствующего наличию атома углерода в ближайшем окружении атома бора в B1s РФЭ-спектре.

В сравнении со спектрами K-края поглощения азота в гексагональном нитриде бора спектры наностенок имеют более широкие пики. Подобные спектры наблюдались ранее в случае h-BN, допированных атомами углерода [208,211].

Исследование структуры наностенок h-BN было проведено с помощью методов рентгенофазового анализа в геометрии скользящего падения луча, дифракции электронов с выделенной области и просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 20 приведены рентгеновские дифрактограммы для образцов, полученных при температурах 400 и 700°C. На дифрактограмме наностенок, синтезированных при 400°C, наблюдается наличие одного уширенного рефлекса при $2\Theta = 42.3^\circ$, который соответствует дифракции на семействе плоскостей (100) в гексагональном нитриде бора. Стоит отметить, что на дифрактограмме отсутствует самый интенсивный рефлекс h-BN (002) при 25.9° . Этот факт свидетельствует о наличии определенной ориентации нанокристаллов, что подтверждается изображением СЭМ наностенок (рис. 12). В случае высокотемпературного образца на дифрактограмме наблюдаются два уширенных рефлекса: первый интенсивный при 25.7° и второй низкоинтенсивный при 42.5° , которые соответствуют гексагональному нитриду бора [212,213]. Наличие одновременно двух рефлексов в комбинации с данными СЭМ свидетельствуют о хаотичной ориентации кристаллитов в образце. Размер нанокристаллов, рассчитанный из данных РФА по формуле Селякова-Шеррера, для этих образцов составляет 5–15 нм.

Электронная дифракция от выделенной области (рис. 21а) подтверждает наличие нанокристаллов h-BN с предпочтительной вертикальной ориентацией в образце, синтезированном при 400°C. На электронограмме присутствуют рефлексы, соответствующие семействам плоскостей 0002, $10\bar{1}0$ и $11\bar{2}0$ в h-BN. Максимальное отклонение направления роста наностенок от нормали к поверхности подложки не превышает 20° . На ПЭМ изображении в светлом и темном полях (рис. 21б и в) видно, что источником дифракции являются наностенки, каждая из которых представляет собой единый кристаллит, поднимающийся от поверхности подложки и имеющий толщину до 20 нм. В отличие от этого, высокотемпературный образец (рис. 21д и е) содержит кристаллиты h-BN, не имеющие определенной ориентации, а наностенки состоят из совокупности

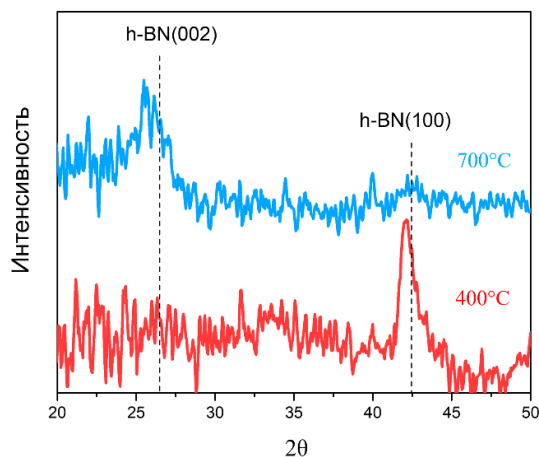


Рис. 20. Дифрактограммы h-BN наностенок, полученных при температурах 400 и 700°C

кристаллитов меньшего размера. На электронной дифрактограмме данного образца (рис. 21а) были обнаружены те же рефлексы, что и в предыдущем случае. Однако, рефлекс 0002 наблюдается по всем угловом диапазоне, что подтверждает хаотичную ориентацию кристаллитов h-BN.

Более детальный анализ структуры h-BN наностенок, полученных при 400°C, был выполнен методом ПЭМ. На рис. 21 представлены ПЭМ-изображения интерфейса подложка/наностенки, структуры БННСт на середине их высоты и вблизи вершины. В случае лабиринтоподобных наностенок, между ними и подложкой Si(100) располагается переходный аморфный слой толщиной 2-3 нм (рис. 21а), на поверхности которого наблюдается рост слоев h-BN, параллельных поверхности подложки. Затем эти слои изгибаются и приобретают вертикальную ориентацию, продолжая впоследствии рост в данном направлении. Наличие переходного слоя и параллельная кристаллизация слоев на начальных этапах роста были ранее обнаружены для углеродных наностенок [81,86], а также для наностенок h-BN [146,155]. Согласно литературным данным, образование переходного аморфного слоя вызвано существенными различиями в параметрах решетки между материалом подложки и наностенок. В данном случае, в качестве материала подложки выступает кремний с параметром решетки $a = 5.4307 \text{ \AA}$, а наностенки состоят из гексагонального нитрида бора с параметрами $a = 2.5040 \text{ \AA}$ и $c = 6.6612 \text{ \AA}$. На ПЭМ-изображении структуры наностенок на середине их высоты (рис. 21б) видно, что они состоят из стопок слоев h-BN с межслоевым расстоянием $0.35 \pm 0.05 \text{ нм}$, что соответствует гексагональной модификации нитрида бора (кристаллографическая группа $R\bar{3}m$) [214]. Вершина наностенки (рис. 21в) имеет конусообразный вид и сформирована слоями h-BN, количество которых уменьшается при движении от основания к вершине. Подобное строение вершины было обнаружено в случае углеродных наностенок [22].

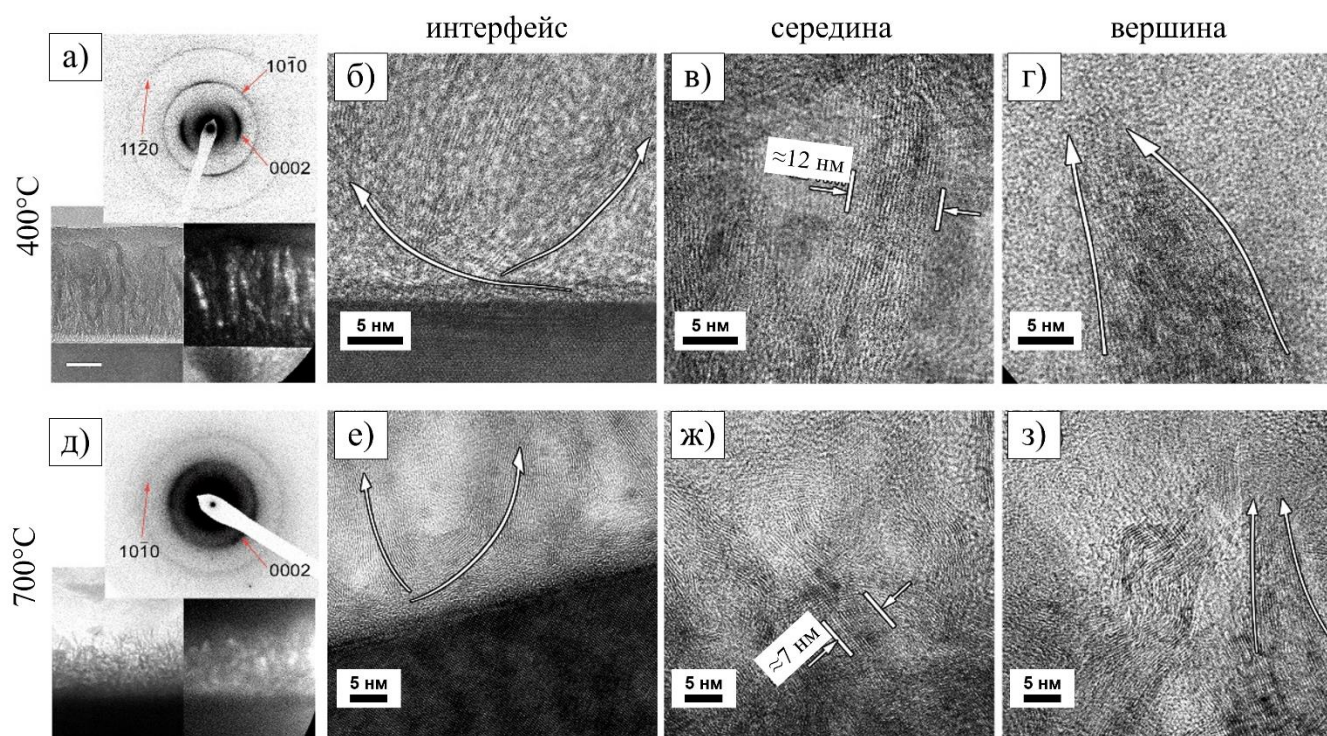


Рис. 21. SAED, ПЭМ-изображения поперечного среза в светлом и темном полях БННСт, полученных при температурах 400 (а) и 700°C (д), соответственно. ПЭМ-изображения интерфейса подложка/наностенки (б, е), середины (в, ж), вершины наностенок h-BN (г, з), полученных при температурах 400 и 700°C, соответственно

В случае наностенок, полученных при 700°C, ПЭМ изображения имеют вид, схожий с вышеописанным случаем. Однако, кристаллиты, составляющие волнистые наностенки, имеют меньшую толщину и ориентированы хаотично.

Основываясь на полученной информации, помимо различия в морфологии, можно выделить два структурных типа наностенок: вертикально и хаотично ориентированные, схематичное изображение которых представлено на рис 22. Так, наностенки, относящиеся к типу «вертикально ориентированных» (рис. 22а), состоят из стопок слоев гексагонального нитрида бора, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. Каждая наностенка представляет собой единый слоистый кристаллит, который начинается у поверхности подложки, а заканчивается у вершины пленки. В свою очередь, «хаотично ориентированные» наностенки состоят из слоистых случайно ориентированных кристаллитов h-BN, рост которых может начинаться и в объеме образца (рис. 22б).

Предполагается, что разница в структуре и морфологии наностенок связана с особенностями протекания процесса роста, а именно, с концентрацией атомарного водорода. Увеличение концентрации частиц H в плазме с ростом температуры приводит к усилению водородного травления, вызывая образование дополнительных дефектных центров на поверхности наностенки, которые, по всей видимости, выступают в роли центров зародышеобразования. Появление таких центров приводит к образованию ответвлений и деформации наностенок.

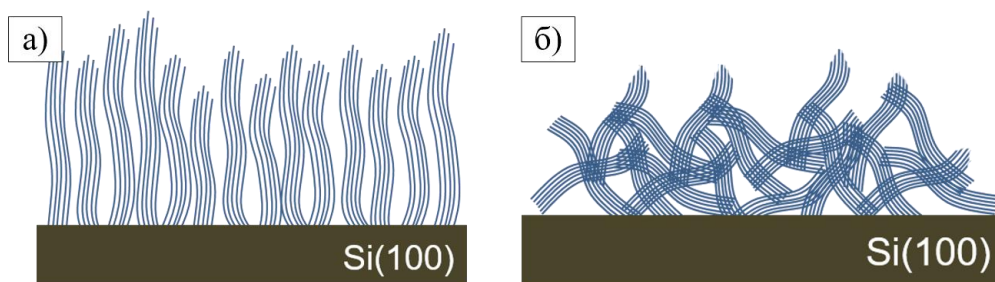


Рис. 22. Структурные модели наностенок h-BN, относящихся к структурным типам «вертикально ориентированные» (а) и «хаотично ориентированные» (б)

3.2.1.2 Кинетические исследования процесса осаждения наностенок

Размеры наностенок h-BN являются их важными параметрами и могут зависеть не только от температуры синтеза, но и от длительности синтеза. Для изучения кинетических зависимостей изменения параметров БННСт были проведены две серии опытов при температурах 400 и 700°C, в которых время проведения эксперимента варьировалось в диапазоне 5-120 минут. Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [189].

На рис. 23 представлены СЭМ-изображения поверхности наностенок в зависимости от времени роста при 400°C. При минимальном времени (10 мин.) осаждения на микрофотографии поверхности наблюдаются равномерно распределенные вытянутые частицы толщиной менее 5 нм, которые, по-видимому, являются зародышами БННСт. Увеличение продолжительности эксперимента приводит к росту как размеров самих наностенок (длина, толщина и высота), так и расстояния между ними. Стоит отметить, что толщина наностенок, синтезированных в течение 60 и 120 мин., практически не различается, что указывает на значительное уменьшение скорости роста в данном направлении.

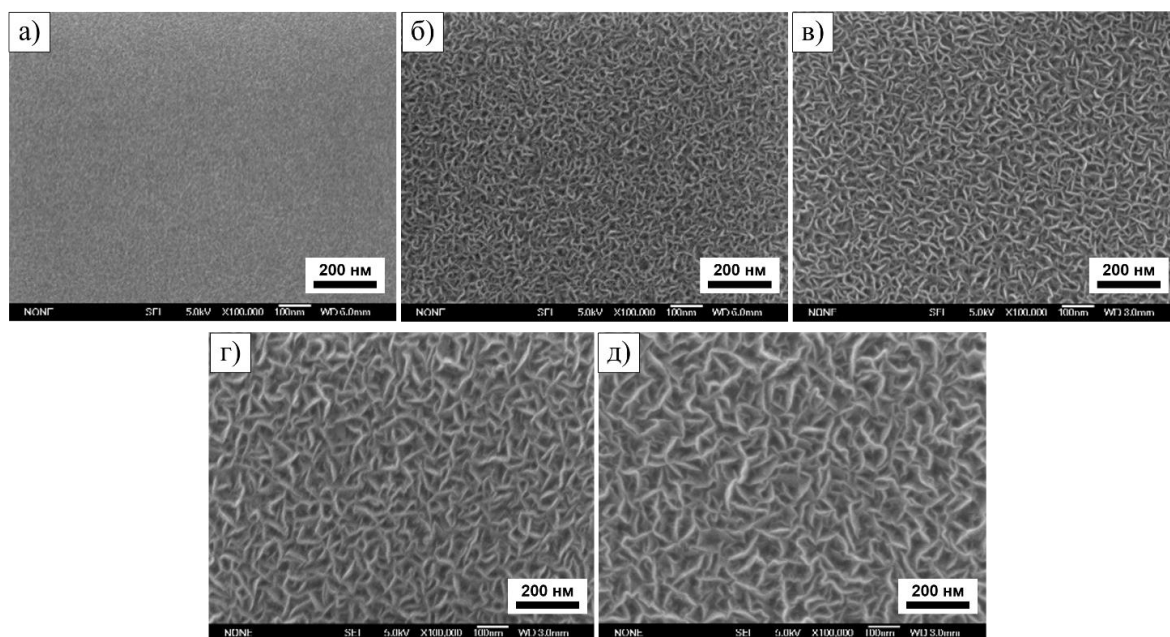


Рис. 23. СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 400°C в течение 10 (а), 20 (б), 30 (в), 60 (г) и 120 мин (д)

При температуре синтеза 700°C на СЭМ-изображении начальной стадии роста (рис. 24) наблюдаются частицы округлой формы, а не вытянутой, как в предыдущем случае. Данный факт может лежать в основе различий морфологических типов наностенок. С увеличением времени осаждения также наблюдается увеличение размеров наностенок, межстенного расстояния и увеличение кривизны пластинчатых кристаллитов.

Сравнительный анализ изображений СЭМ начальных стадий роста БННСт при разных температурах дает ясное понимание того, что в основе морфологических различий наностенок лежат различия в зародышеобразовании. При 400°C зародыши имеют вытянутую форму, в то время как при 700°C – округлую. Причиной формирования зародышей разной формы скорее всего является эффект водородного травления, который значительно увеличивается с ростом температуры и приводит к образованию большего количества центров зародышеобразования при 700°C.

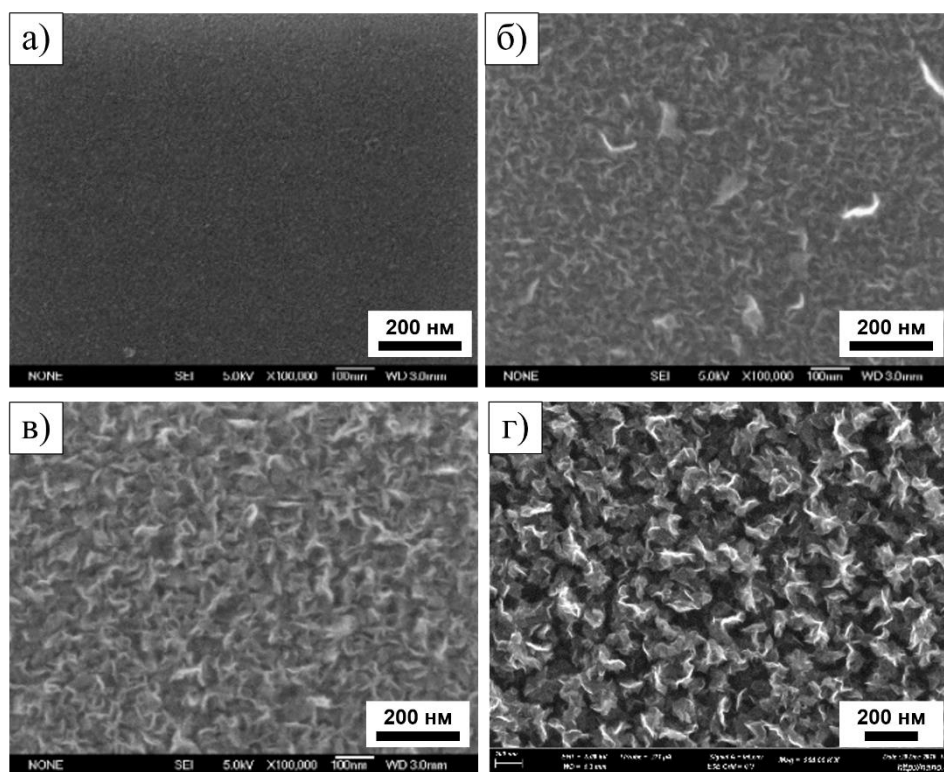


Рис. 24. СЭМ-изображения поверхности пленок, синтезированных при температуре 700°C в течение 5 (а), 20 (б), 60 (в) и 120 мин (г)

Поведение ИК-спектров образцов (рис 25), полученных при разных временах осаждения при температурах 400 и 700°C, оказалось схожим. С увеличением длительности экспериментов возрастали интенсивности полос поглощения при 780 и 1370 cm^{-1} , соответствующих колебаниям связей в h-BN. Увеличение интенсивности пиков в ИК-спектрах образцов, синтезированных в течение 60 и 120 мин., в совокупности с данными СЭМ свидетельствуют о продолжении роста БННСт в высоту и длину, в то время как рост их толщины останавливается.

Таким образом, с увеличением длительности осаждения в обоих случаях наблюдается рост размеров наностенок, сопровождаемый уменьшением плотности их расположения. При осаждении более 60 мин. рост толщины наностенок практически останавливается. Данная ситуация аналогична росту углеродных наностенок, когда изменения толщины останавливались при достижении определенных значений, в то время как высота наностенок продолжала увеличиваться [74].

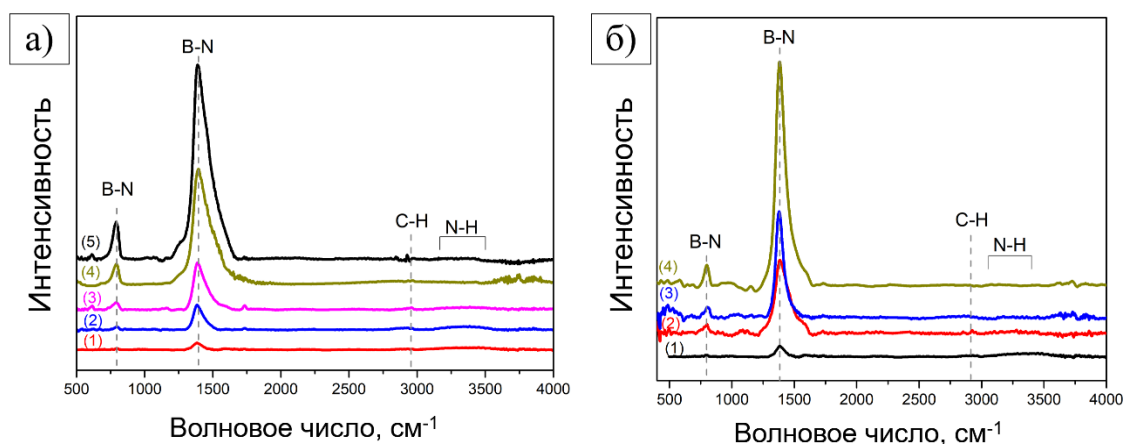


Рис. 25. ИК-спектры наностенок h-BN, полученных при температурах 400 (а) и 700°C (б). Для (а): 10 (1), 20 (2), 30 (3), 60 (4) и 120 мин. (5). Для (б): 5 (1), 20 (2), 60 (3) и 120 мин. (4)

3.2.1.3 Влияние подложки на изменение состава, морфологии и структуры

В данном разделе рассматриваются результаты ряда экспериментов по осаждению наностенок h-BN на подложки различного состава. Проведение этих исследований направлено на улучшение понимания процессов роста вертикально ориентированных наноструктур, в частности, установления определяющей роли подложки в данном процессе.

Осаждение на поверхности подложек GaAs(100)

Перед проведением осаждения наностенок на поверхность подложек GaAs(100) было выполнено исследование изменений, происходящих на поверхности подложки во время нагрева печи до температуры проведения эксперимента. Для этого подложка GaAs(100) помещалась в реактор, и осуществлялся ее нагрев до температуры в интервале 400 и 700°C при величине остаточного давления $\approx 3 \cdot 10^{-3}$ Торр. После достижения необходимой температуры нагрев отключался, и подложка охлаждалась до комнатной температуры в течение приблизительно 1 часа.

На рис. 26 представлена морфология поверхности подложки GaAs(100) до и после термического отжига при температуре 400 или 700°C. Отжиг при максимальной температуре приводит к деструкции поверхности подложки, в то время, как отжиг при более низкой температуре не вызывает каких-либо изменений, связанных с поверхностью подложки. По данным ЭДС состав подложки после отжига при 700°C составил 51.9 ат.% Ga и 48.1 ат.% As. Данный результат

согласуется с литературными данными, когда деструкция подложки арсенида галлия наблюдалась при 625°C [180], а согласно работам [180–182], в результате отжига происходит обогащение поверхности подложки галлием вследствие испарения мышьяка в виде As₂.

Поскольку этап нагрева печи до заданной температуры требует определенного времени, наблюдаемые изменения поверхности подложки GaAs(100) должны проявляться и при синтезе наностенок h-BN.

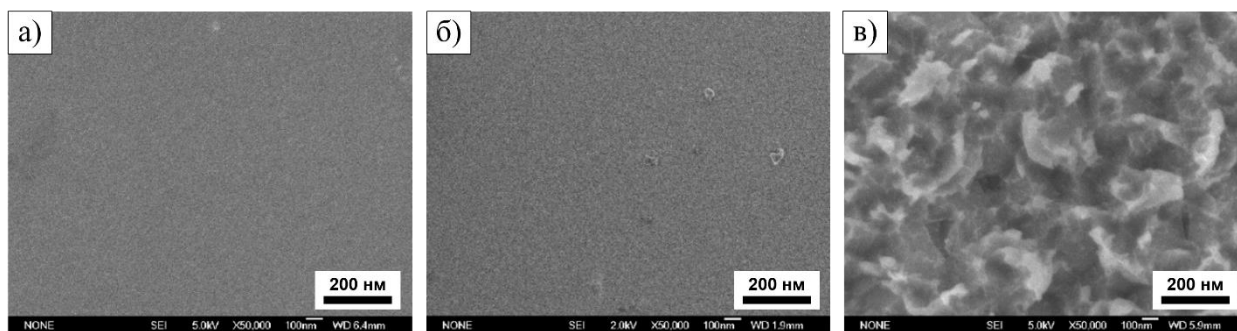


Рис. 26. СЭМ-изображения поверхности подложки GaAs (100) до (а) и после термического отжига при 400 (б) и 700°C (в)

На рис. 27 приведены микрофотографии поверхности наностенок h-BN, полученных при различных температурах. Осаждение при 700°C (рис. 27д) приводит к образованию пористой структуры, что, вероятно, обусловлено деструкцией подложки GaAs(100). Однако, при 300–600°C осажденная пленка представляет собой массив наностенок (рис. 27б-г), аналогичных по внешнему виду наностенкам, полученным при той же температуре на поверхности Si(100). При температуре 200°C и ниже были получены пленки с гладкой поверхностью, без особенностей (рис. 27а).

Температурная зависимость изменения состава образцов (рис. 28а), согласно данным ЭДС, имеет вид, аналогичный вышеописанному случаю осаждения на подложки Si(100). Не имеют существенных отличий также и ИК-спектры образцов (рис. 28б), которые в случае получения наностенок содержат полосы поглощения, характерные для гексагонального нитрида бора.

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что замена материала подложки с кремния на арсенид галлия не приводит к изменениям в морфологии наностенок h-BN, за исключением, температуры синтеза 700°C, когда процесс образования наностенок нарушается из-за деструкции подложки.

Осаждение на поверхность пленки никеля

В рамках рассмотрения влияния металлического подслоя на морфологию образующихся наностенок были выполнены эксперименты по осаждению пленок на поверхность никелевых слоев различной толщины (10, 20 и 50 нм), сформированных на подложке Si(100). Осаждение наностенок проводилось при температурах 400 и 700°C. Перед каждым экспериментом пленка

никеля подвергалась термическому отжигу в водородной атмосфере ($P_{H_2} = 4.0 \cdot 10^{-2}$ Торр) при температуре синтеза в течение 30 минут. Такой отжиг необходим для восстановления оксидной пленки на поверхности никеля.

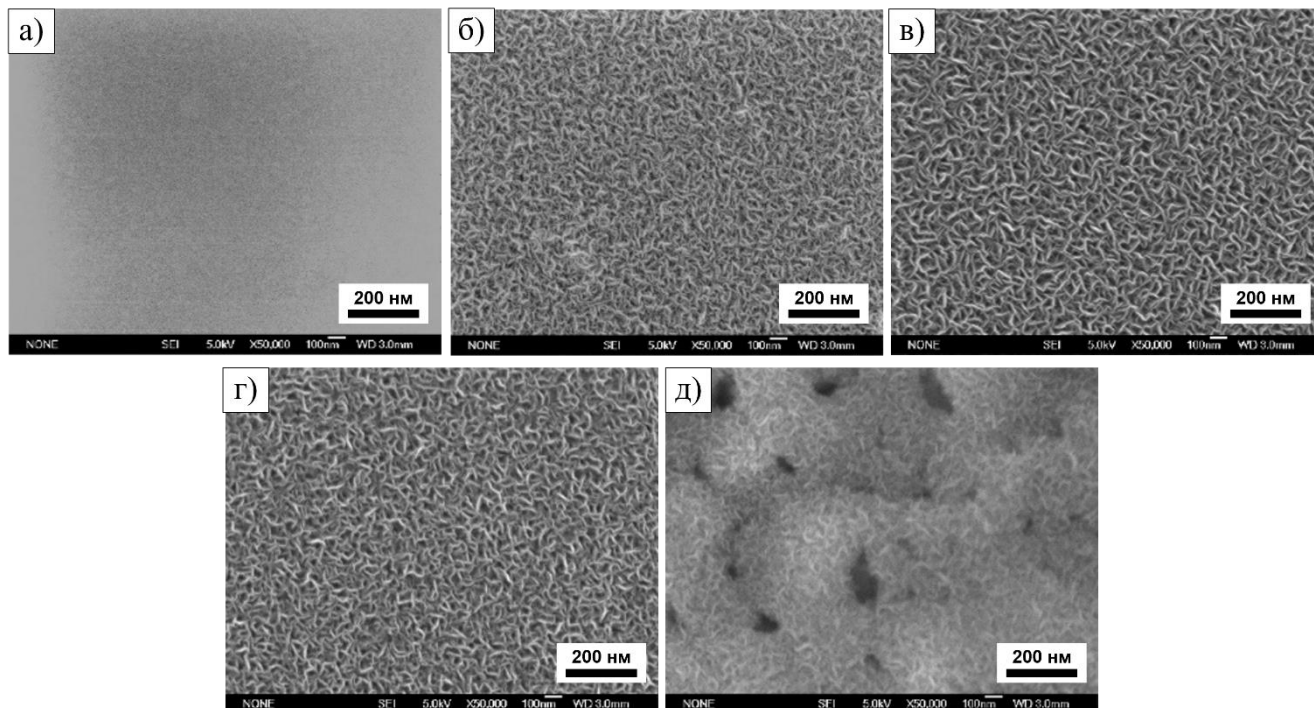


Рис. 27. СЭМ-изображения поверхности образцов, синтезированных при температуре 100 (а), 300 (б), 400 (в), 600 (г) и 700°C (д) на подложках GaAs (100)

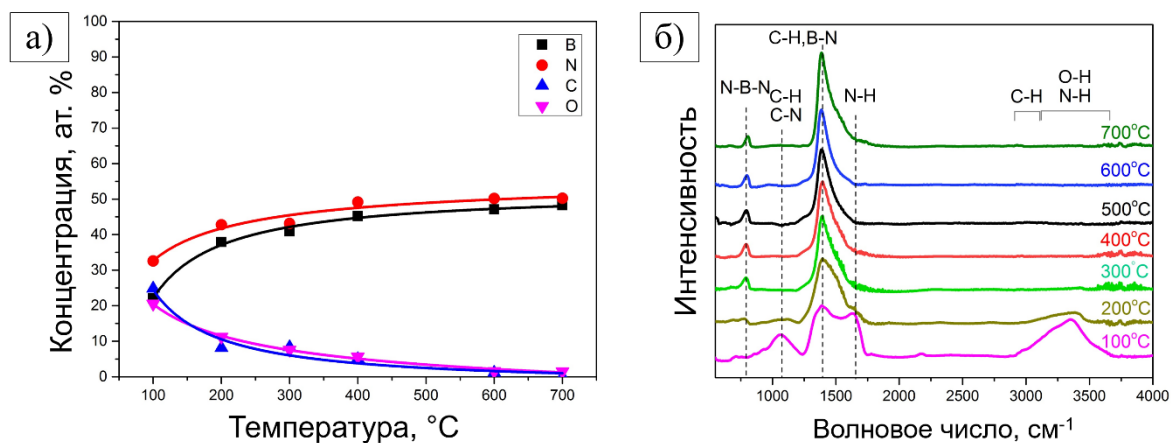


Рис. 28. Концентрация элементов (а) и ИК-спектры (б) пленок h-BN, полученных при разных температурах

На первом этапе исследовались морфологические изменения, происходящие с металлическим подслоем в процессе предварительного термического отжига. На рис. 29а представлено СЭМ-изображение поверхности исходной никелевой пленки. Поверхность пленки является гладкой, без каких-либо особенностей, однако, различима слабовыраженная зернистая структура. Отжиг при 400°C не приводит к значительным изменениям в морфологии поверхности вне зависимости от толщины слоя никеля (рис. 29б). В то же время нагревание металлической пленки

до температуры 700°C инициирует появление на поверхности подложки отдельных кристаллитов, размеры которых увеличиваются с ростом толщины исходного никелевого слоя. На рис. 29*в, г* приведены СЭМ-изображения отожженных при 700°C пленок никеля с исходной толщиной 10 и 50 нм, соответственно.

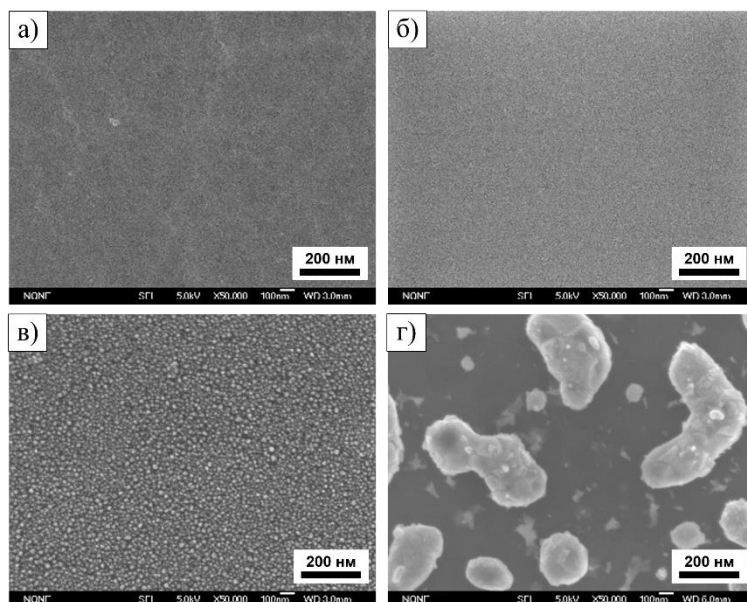


Рис. 29. Типичные СЭМ-изображения поверхности никелевой пленки до (*а*) и после (*б*) отжига при 400°C вне зависимости от толщины. СЭМ-изображения поверхности никелевой пленки толщиной 10 (*в*) и 50 нм (*г*) после отжига при 700°C

Осаждение наностенок h-BN на поверхность никелевого слоя проводилось сразу после стадии термического отжига. Морфология наностенок, осажденных при температуре 400°C на поверхностях подложки Si(100) и слоев никеля различной толщины, оказалась идентичной. СЭМ-изображения поверхности осажденных наностенок представлены на рис. 30*а-г*. В то же время, при синтезе БННСт при высокой температуре (700°C) наблюдаются некоторые различия в зависимости от толщины исходного никелевого слоя. Так, при толщине пленки никеля 10 и 20 нм полученные наностенки оказались идентичны наностенкам, синтезированным на кремниевой подложке (рис. 30*д-ж*), как по морфологии, так и по размерам. Однако, при толщине 50 нм на СЭМ-изображениях образцов (рис. 30*з*) наблюдаются шароподобные образования диаметром около 200-300 нм. Согласно нашим предположениям, это металлические частицы, покрытые наностенками, морфология которых идентична наностенкам, получаемым на поверхности кремния, а размер намного меньше.

Вышеописанные наблюдения связаны, прежде всего, с изменением морфологии никелевых пленок. При температуре 400°C, когда пленка металла сохраняла исходный вид, наностенки были идентичны наностенкам, образующимся на кремниевой подложке. В то же время, высокотемпературный отжиг приводил к тому, что никелевая пленка трансформировалась в отдельные металлические кристаллиты, вызывая изменения в процессе роста наностенок. Механизм данного процесса пока не ясен, но он может быть связан как с пространственным (необходимость покрытия наностенками большей площади), так и с термодинамическим (растворение в каплях жидкого никеля) факторами.

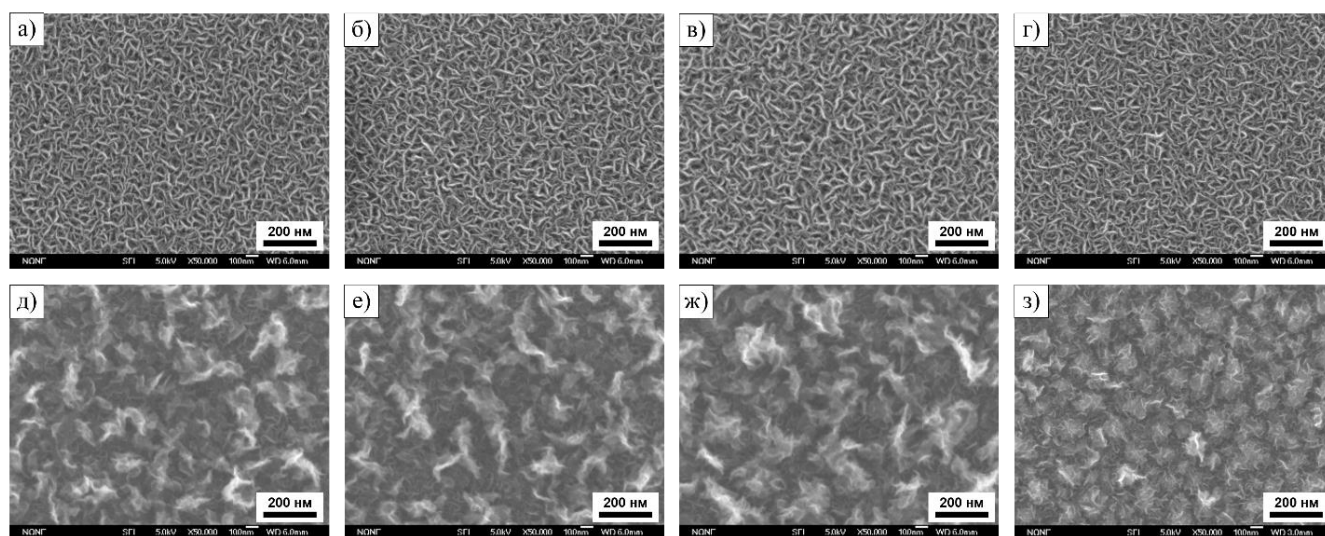


Рис. 30. СЭМ-изображения БННСт, осажденных на Si(100) (а) и подслоя никеля толщиной 10 (б), 20 (в) и 50 нм (г) при температуре 400°C. СЭМ-изображения БННСт, осажденных на Si(100) (д) и подслоя никеля толщиной 10 (е), 20 (ж) и 50 нм (з) при температуре 700°C

Суммируя приведенную в данной главе экспериментальную информацию, можно сделать вывод о том, что процесс роста наностенок h-BN протекает одинаково вне зависимости от материала подложки, по крайней мере, в рамках рассмотренных условий. Таким образом, подложка не играет определяющей роли в росте БННСт. Однако, в некоторых случаях, как, например, при осаждении на слой никеля толщиной 50 нм, она может приводить к изменениям в кинетических параметрах процесса.

Согласно литературным данным, осаждение на поверхности наноалмазной пленки также не приводит к изменениям морфологии БННСт [152]. Однако, было обнаружено отсутствие переходного слоя между кристаллом алмаза и наностенками. В случае углеродных наностенок морфология УНСт может зависеть от материала подложки. Так, было показано, что осаждение наностенок на медном подслое толщиной 10 нм происходит с большей скоростью, а плотность расположения наностенок оказывается выше [32]. С другой стороны, использование в качестве подслоя никеля той же толщины приводит к образованию агломератов из нанотрубок и наностенок. В то же время, увеличение толщины слоя никеля до 50 нм приводит к формированию только

наностенок. Данную закономерность авторы объясняют каталитическими свойствами тонких слоев Ni, которые ухудшаются с ростом толщины металлического слоя.

3.2.1.4 Влияние частоты генератора

Помимо описанных ранее изменений экспериментальных параметров, таких как температура, длительность синтеза и материал подложки, в рамках настоящего исследования были проведены эксперименты с изменением частоты генерируемой плазмы. Все вышеописанные образцы были синтезированы в плазменном разряде, возбужденном током с частотой 13.56 МГц. В рамках исследования изменения этого параметра был использован генератор с рабочей частотой 40.68 МГц. Осаждение проводилось при температурах 400 и 700°C на подложки Si(100) в условиях, аналогичных предыдущим экспериментам.

На рис. 31*a* и *г* представлены СЭМ-изображения поверхности образцов, синтезированных при 400 и 700°C, соответственно. Видно, что, как и в случае использования генератора с частотой 13.56 МГц, образцы состоят из вертикально ориентированных чешуеподобных частиц – наностенок. В случае синтеза при 400°C полученные наностенки по своей морфологии аналогичны описанным ранее лабиринтоподобным наностенкам, полученным при такой же температуре (рис. 31*б*). Однако, стоит отметить, что существуют различия в размерах наностенок. При использовании частоты 40.68 МГц толщина и длина наностенок меньше в сравнении с наностенками, полученными ранее при частоте 13.56 МГц при той же длительности эксперимента. Получить подобные результаты по размерам наностенок в данном случае удастся в экспериментах, имевших в 1.5 раза меньшую длительность (рис. 31*в*).

Морфология образца, синтезированного при 700°C (рис. 31*г*), значительно отличается от морфологии наностенок, полученных при частоте 13.56 МГц и при тех же температуре и длительности эксперимента (рис. 31*д*). Так же, как и в предыдущем случае, СЭМ-изображения образцов, синтезированных при частоте 13.56 МГц и меньшей длительности, имеют наибольшую схожесть. Вероятно, в основе описанных выше наблюдений лежат различия в энергиях возбужденных частиц плазмы, приводящие к изменению скорости роста и плотности расположения зародышей.

Исследование структуры образца, синтезированного при 400°C, показало, что он состоит из стопок вертикально ориентированных слоев гексагонального нитрида бора (рис. 32*а*). Такое строение идентично лабиринтоподобным наностенкам, что указывает на идентичность механизма роста. Таким образом, наблюдаемые различия при изменении частоты плазмы связаны с изменением кинетических параметров протекания процесса, что приводит к меньшей скорости роста наностенок в случае использования генератора с частотой 40.68 МГц. ИК-спектры образцов, полученных при разных частотах, оказались идентичными (рис. 32*б, в*).

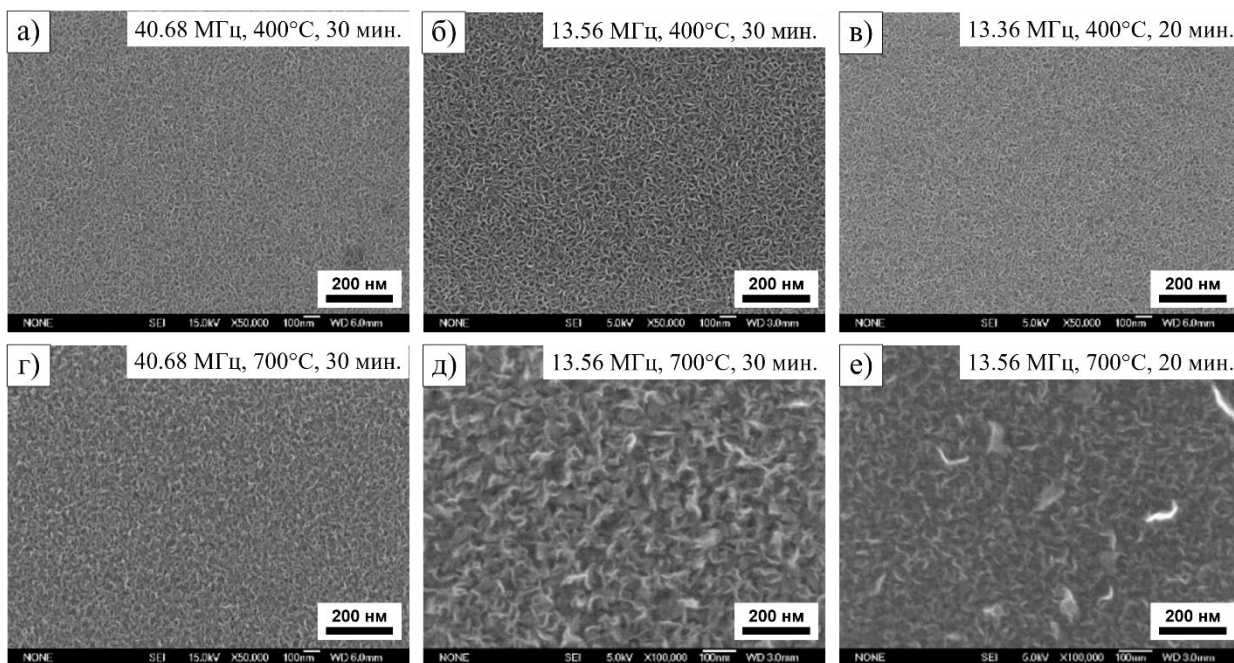


Рис. 31. СЭМ-изображения БННСт, полученных при частоте 40.68 МГц и температуре 400 (а) и 700°C (з). СЭМ-изображения БННСт, полученных при частоте 13.56 МГц и температуре 400 (б) и 700°C (д). СЭМ-изображения БННСт, полученных при частоте 13.56 МГц, температуре 400 (в) и 700°C (е) и 1.5 раза меньшей длительности

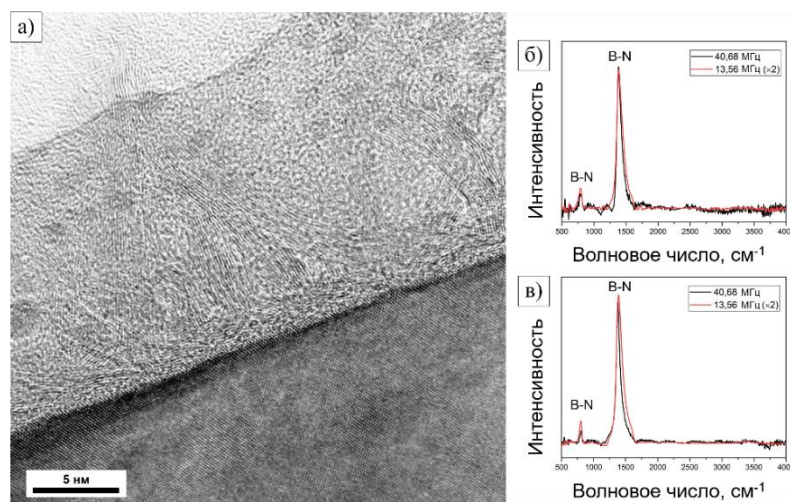


Рис. 32. ПЭМ-изображение БННСт, полученных при частоте 40.68 МГц и температуре 400 (а). ИК-спектры образцов, полученных при разных частотах и температуре 400 (б) и 700°C (в)

Таким образом, можно сделать вывод, что использование различных рабочих частот генератора дает возможность изменять кинетические параметры процесса роста наностенок с сохранением механизма роста.

3.2.1.5 Термические, люминесцентные и антибактериальные свойства наностенок

Термическая стабильность

Предварительное исследование термической стабильности наностенок h-BN проводилось с помощью метода визуального термического анализа при температуре до 1000°C в воздушной и инертной атмосферах (аргон). Содержание кислорода в инертной атмосфере не превышало 0.01%. Образец нагревался со скоростью 10°C/мин при постоянной визуальной фиксации его поверхности с помощью оптического микроскопа.

Согласно данным ВТА, при отжиге в воздушной атмосфере наностенки начинают разрушаться при температуре 600°C. Окисление нитрида бора приводит к образованию кислородсодержащих соединений бора, обладающих высокой летучестью при данных температурах. В результате этого пленки полностью испаряются при 800°C. С другой стороны, отжиг в инертной атмосфере не приводит к видимой деструкции наностенок даже при максимальной температуре отжига (1000°C).

На втором этапе был выполнен термический отжиг в инертной атмосфере при постоянной температуре, равной 1100°C. Скорость нагрева была идентична вышеописанной, а скорость охлаждения – 40°C/мин. Длительность отжига составляла 10 мин.

Исследования отожженных образцов методом СЭМ показали, что как лабиринтоподобные, так и волнистые наностенки сохраняют свою морфологию после термического отжига (рис. 33). Однако, если в случае лабиринтоподобных наностенок СЭМ-изображения до и после отжига идентичны, то для волнистых наностенок наблюдаются изменения микроструктуры. Данные изменения заключаются в размытии границ наностенок. Так как, в целом, морфология БННСт данного типа сохраняется после отжига, то можно сделать вывод, что изменения преимущественно затрагивают лишь поверхностные слои наностенок.

Более подробную информацию о произошедших в результате отжига превращениях в БННСт можно получить с помощью метода РФЭС. На обзорных спектрах образцов после отжига (рис. 34) присутствуют пики от атомов бора, углерода, азота, кислорода и фтора. Интенсивность пиков углерода и фтора уменьшается после отжига по сравнению со спектрами исходных образцов, что свидетельствует об эффекте удаления большей части загрязнений. Также увеличивается интегральная интенсивность пика, соответствующего кислороду, что связано с процессом окисления. Остальные пики имеют приблизительно аналогичную интенсивность в спектрах образцов до и после отжига. Результаты определения элементного состава наностенок до и после отжига приведены в табл. 8.

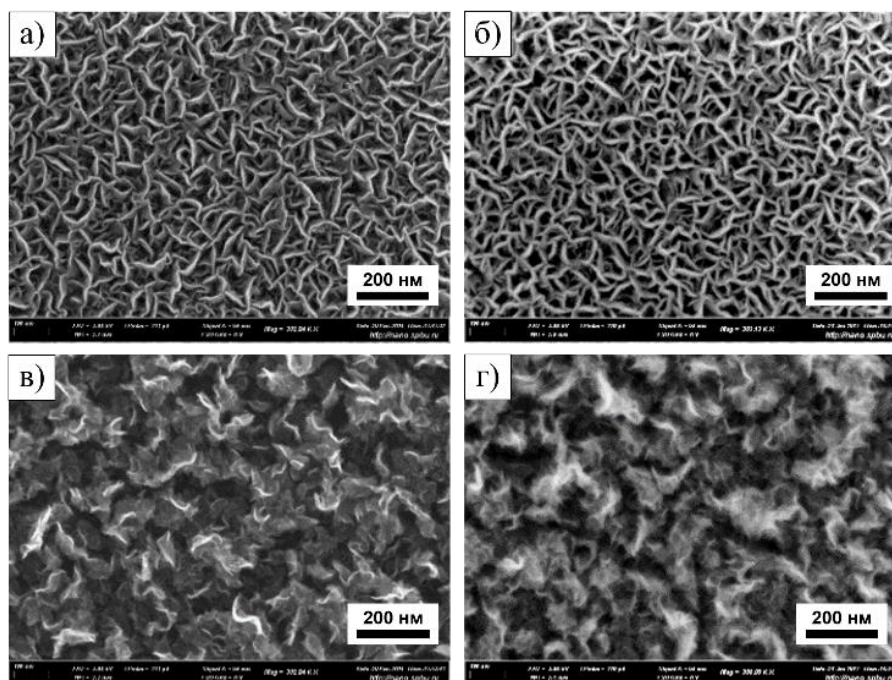


Рис. 33. СЭМ-изображения лабиринтоподобных БННСт до (а) и после отжига (б). СЭМ-изображения волнистых БННСт до (в) и после отжига (г) в инертной атмосфере

Т а б л и ц а 8

Элементный состав образцов до и после отжига при 1100°C в инертной атмосфере

Температура синтеза, °С	До/после отжига	Содержание элемента, ат. %			
		В	N	С	О
400	до	40.6	38.4	15.8	5.2
	после	45.8	35.9	9.3	9.0
700	до	42.7	38.8	15.0	3.5
	после	45.0	36.8	11.8	6.4

На рис. 35 представлены B1s, C1s и N1s РФЭ-спектры до и после отжига наностенок, синтезированных при 400°C. Как и в спектре исходного образца, основным в B1s РФЭ-спектре отожженного образца является компонент при 190.8 ± 0.2 эВ, который соответствует окружению атома бора тремя атомами азота, как в h-BN. Однако, содержание таких атомов после отжига уменьшается с 88.7 до 72.7 ат.%. В противоположность этому, увеличивается до 23.2 ат.% количество атомов бора, имеющих в своем ближайшем окружении атом кислорода, чему соответствует компонент при 191.8 ± 0.1 эВ. Данное изменение является следствием окисления поверхности наностенок h-BN, при котором атомы кислорода встраиваются в исходную структуру. Содержание атомов бора, участвующих в образовании связи В–С, в образцах после отжига сохраняется, что свидетельствует о высокой термодинамической стабильности данной связи.

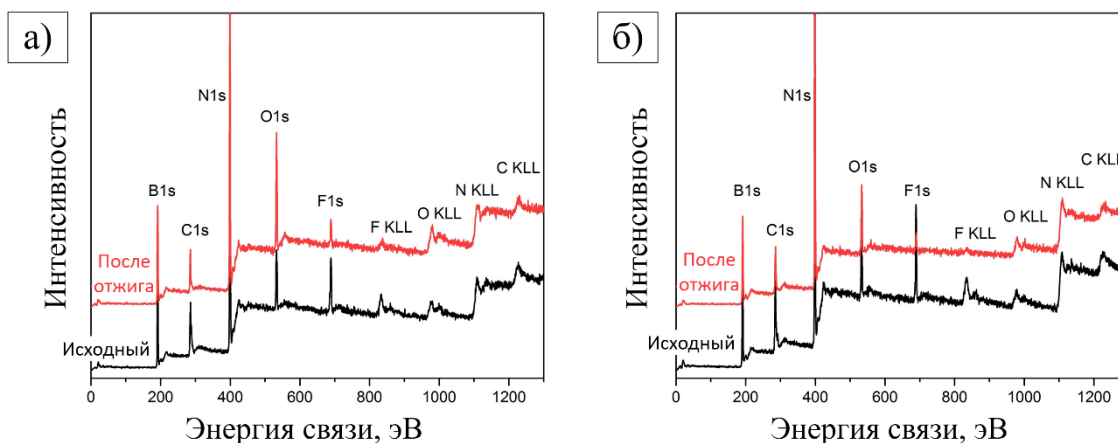


Рис. 34. Обзорные РФЭ-спектры до и после отжига БННСт, полученных при 400 (а) и 700°C (б)

Интенсивность всех компонентов, кроме компонентов, соответствующих состояниям атомов углерода со связями С–С и С–В, в С1s РФЭ-спектре значительно уменьшается, что вызвано уменьшением количества поверхностных загрязнений.

Значительные изменения происходят в N1s РФЭ-спектре наностенок после отжига (рис. 35в), где представлено три компонента. Появление дополнительного компонента при 398.8 ± 0.1 эВ связано с процессом окисления, который приводит не только к внедрению атомов кислорода, но и изменению пространственного расположения атомов бора вокруг атома азота по сравнению с гексагональной решеткой h-BN. В связи с этим значительно сокращается до 59 ат.% содержание атомов азота, имеющих окружение из атомов бора, как в структуре гексагонального нитрида бора.

В случае волнистых наностенок, термический отжиг также приводит к частичному окислению поверхности наностенок, о чем свидетельствует увеличение интенсивности соответствующего компонента при 191.8 ± 0.1 эВ (рис. 36а). Причем, в данном случае наблюдается более значительный рост содержания окисленных атомов бора с 7.3 до 29.5 ат.% по сравнению с лабиринтоподобными наностенками, где количество таких атомов изменялось с 8.4 до 23.2 ат.%. Такое различие, вероятно, обусловлено разницей в строении наностенок. Высокое содержание примесных атомов углерода и дефектность, связанная с искривленной формой и деформацией БННСт с волнистой морфологией, приводит к их более высокой реакционной способности. Также следует отметить снижение содержания количества атомов бора, вовлеченных в связь В–С, в образце после отжига, вызванное, по всей видимости, более глубоким окислением.

С1s РФЭ-спектр отожженного образца (рис. 36б) практически не претерпел изменений, за исключением, отсутствия компонента, соответствующего связи С–О, виду упомянутых выше причин. Как и в случае лабиринтоподобных наностенок, интенсивность всех компонент уменьшается, за исключением, основного компонента при 284.0 ± 0.1 эВ.

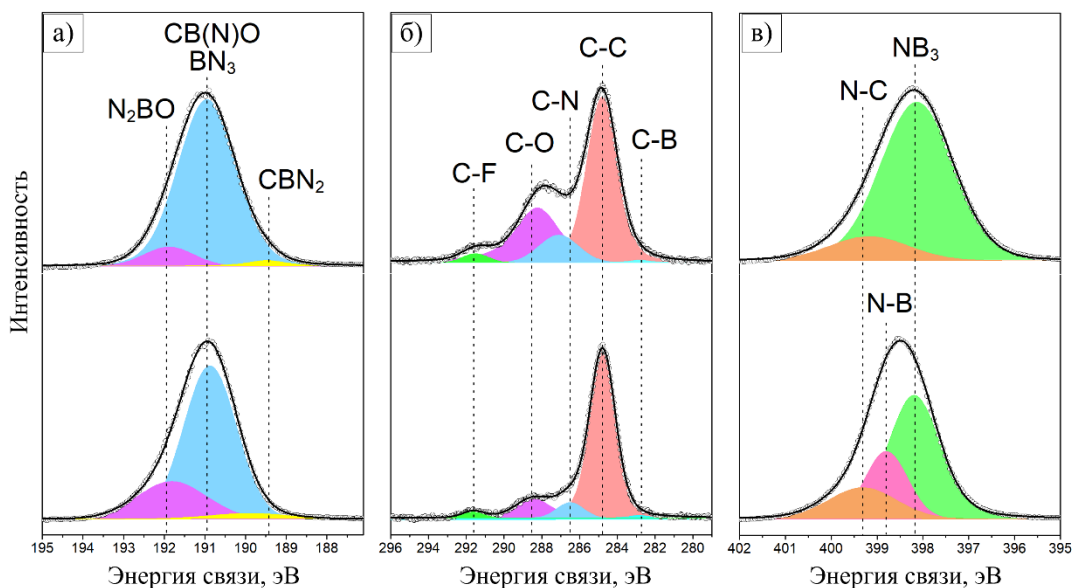


Рис. 35. B1s (а), C1s (б) и N1s (в) РФЭ-спектры БННСт, полученных при 400°C, до (сверху) и после отжига (снизу)

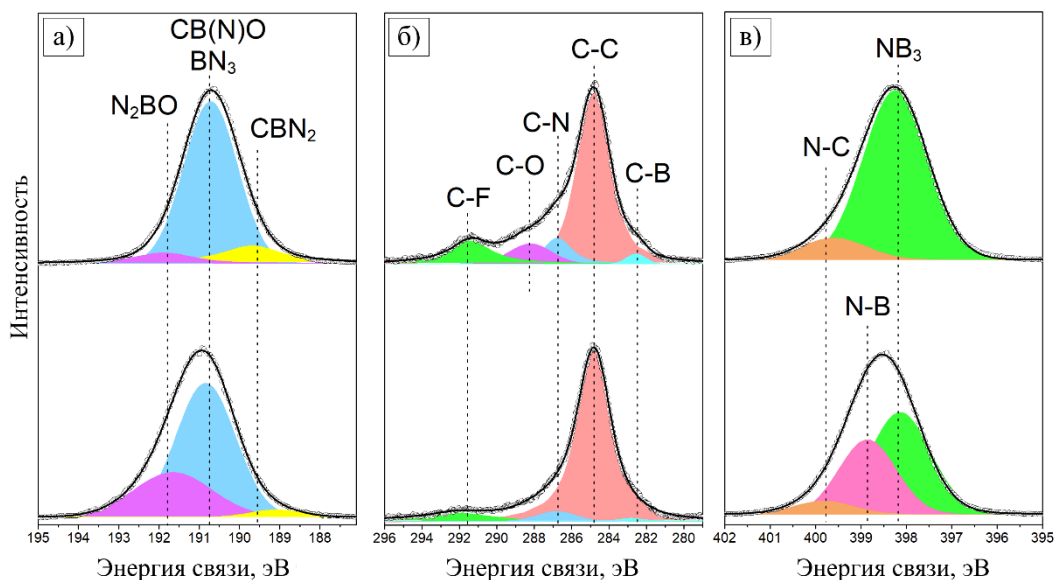


Рис. 36. B1s (а), C1s (б) и N1s (в) РФЭ-спектры БННСт, полученных при 700°C, до (сверху) и после отжига (снизу)

Поведение N1s РФЭ-спектра аналогично вышеописанному случаю, когда в спектре появляется дополнительный компонент при 398.8 ± 0.1 эВ, связанный с изменением пространственного расположения атомов бора вокруг атома азота. Для волнистых наностенок после отжига концентрация таких атомов азота выше и достигает 36.8 ат.% в сравнении с 23.5 ат.% в отожженных лабиринтоподобных наностенках.

По всей видимости, процесс окисления наностенок, протекающий при термическом отжиге, происходит согласно механизму, предложенному Н. Jin и др. [215]. Схема данного механизма представлена на рис. 37. На начальной стадии окисления атомы кислорода адсорбируются на поверхности h-BN, которая содержит дефекты – вакансии азота и/или бора [216–218]. Адсорбция

и последующая реакция с атомами бора приводит к встраиванию атомов О в структуру, вызывая увеличение межплоскостного расстояния и образование дислокаций. В процессе окисления все больше и больше атомов кислорода встраиваются в слой, приводя к увеличению поверхностных напряжений. Когда энергия поверхностных напряжений превосходит энергию внутрислоистого связывания, происходит разрушение слоя на несколько частей вдоль дислокаций, открывая путь к окислению следующих плоскостей h-BN. Из-за высокой реакционной способности оборванных связей на границе трещин кислород может легко образовать дополнительное количество связей В-О, приводя к разрушению гексагональной структуры и аморфизации поверхностного слоя. В дальнейшем, окисление верхнего аморфного слоя приводит к образованию оксида бора, который при температуре отжига имеет высокую летучесть и испаряется с поверхности [219]. Таким образом, продолжительное время окисления может приводить к полному разрушению и испарению кристаллитов h-BN. Кроме того, высокое содержание кислорода в атмосфере, в которой проводится отжиг, приводит к увеличению скорости реакции, а, следовательно, и более быстрому разрушению кристаллитов, что было продемонстрировано в случае отжига в воздушной атмосфере.

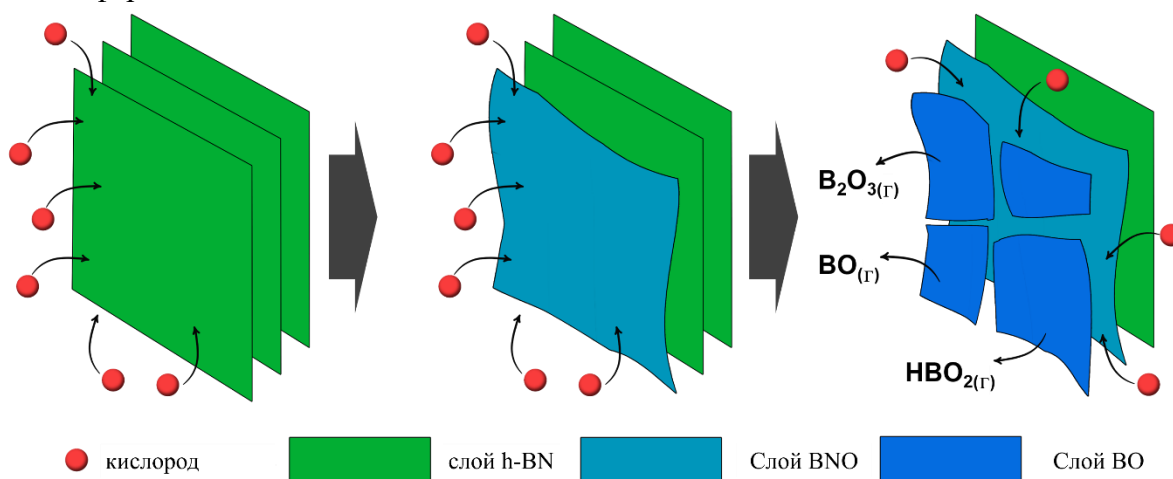


Рис. 37. Схематическое изображение процесса окисления наностенок h-BN при термическом отжиге

Исследованию термической стабильности материалов на основе h-BN в литературе было уделено достаточно большое внимание. Хотя объемный нитрид бора и сохраняет стабильность вплоть до 2500°C [220], наноструктуры и пленки h-BN обладают гораздо большей чувствительностью к термическому воздействию. В работе [221] было обнаружено, что наночастицы нитрида бора размерами в диапазоне 100–500 нм, полученные методом спрей-пиролиза из боразина, начинают окисляться при температуре 850°C в воздушной атмосфере. В инертной атмосфере термическая стабильность этих наночастиц увеличивалась с ростом их размеров, и они сохраняют свой состав вплоть до 1600°C. Окисление в воздушной среде слоев h-BN, синтезированных методом

CVD при 1300°C, начинается около 850°C [222]. Термическая стабильность нанотрубок h-BN зависит от их строения. Так, многостенные нанотрубки h-BN с идеальной цилиндрической структурой могут не вступать в реакцию окисления вплоть до 900°C в воздушной атмосфере, в то время как наличие структурных дефектов приводит к снижению температуры до 700–800°C [223]. Наличие примесных атомов углерода в нитриде бора вызывает значительное уменьшение температуры начала окисления до 450°C [224]. Помимо структуры и состава материалов на основе h-BN, на их термическую стабильность также оказывает влияние концентрация кислорода в окружающей атмосфере. При увеличении содержания кислорода с 0.002 до 10 об.% температура окисления снижается с 900 до 700°C [225].

Исследование термической стабильности углеродных наностенок, полученных методом PECVD из CH₄, H₂ и Ar, показало, что они остаются стабильными в атмосфере азота вплоть до 700°C [226].

В сравнении с приведенными выше данными, наностенки h-BN полученные в рамках данного диссертационного исследования, обладают заметно большей термической стабильностью, чем УНСт, и сравнимы с другими наноструктурами нитрида бора.

Люминесцентные свойства

Изучение спектров люминесценции может быть полезно не только при определении потенциальных областей применения наностенок, но и для анализа процессов, протекающих в образцах при отжиге. На рис. 38 представлены спектры катодолюминесценции исходных, синтезированных при температуре 400 и 700°C, и отожженных при 1100°C в инертной атмосфере наностенок. Спектр катодолюминесценции исходных лабиринтоподобных наностенок состоит из двух широких и малоинтенсивных полос в районе 350 и 470 нм. После отжига интенсивность спектра многократно возрастает, причем интенсивность полосы при 470 нм увеличивается намного сильнее, а ее ширина уменьшается. Спектры волнистых наностенок до и после отжига представлены только одной широкой полосой в районе 550 нм. Однако, в противоположность предыдущему случаю, интенсивность люминесценции после отжига возрастает незначительно.

Катодолюминесценция h-BN изучается уже в течение многих лет и значения пиков эмиссии изменяются в широком диапазоне в зависимости от структуры и состава образца. Например, в работе [227] было показано, что кристаллы h-BN имеют узкую полосу эмиссии при 215 нм, связанную с непосредственным возбуждением нитрида бора. Структурные дефекты могут вызывать возникновение дополнительных полос при 220 и 227 нм [228]. Также эмиссия в данной области спектра наблюдается от многостенных нанотрубок нитрида бора [229]. Однако, в виду спектрального ограничения, данные полосы не наблюдаются в представленных в работе спектрах.

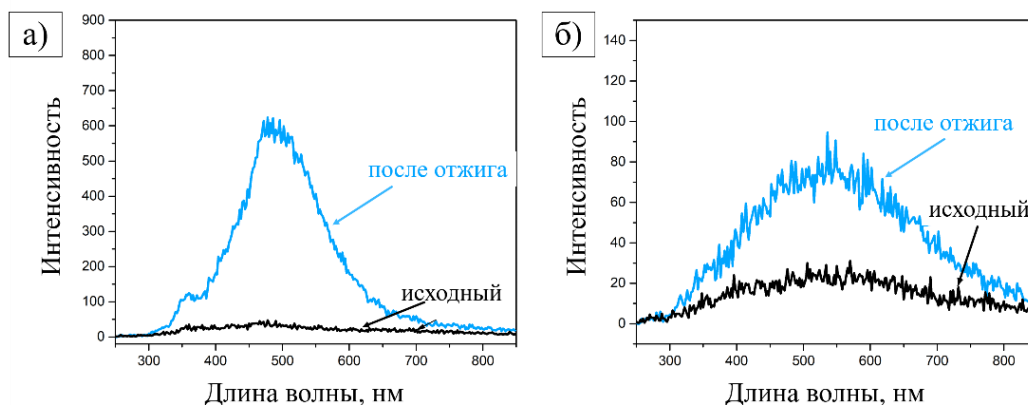


Рис. 38. Спектры катодолуминесценции исходных и отожженных наностенок h-BN, полученных при 400 (а) и 700°C (б)

В диапазоне спектра 290–900 нм могут встречаться несколько эмиссионных пиков, имеющих разную природу. В работе [230] было обнаружено, что наличие примесей кислорода и углерода в объемном h-BN приводит к появлению широкой полосы при ~320 нм с хвостом вплоть до 400–500 нм. Схожая полоса наблюдается в спектрах катодолуминесценции многостенных нанотрубок [229,231], наностержней [232] и вискероов [233]. Чаще всего эту полосу связывают с наличием примесей кислорода или углерода и дефектных центров, обусловленных вакансиями бора или азота. В эмиссионных спектрах вискероов BN, помимо пика при ~360 нм, может наблюдаться полоса эмиссии при ~680 нм, источником которой являются sp^3 -структура и размерные эффекты в кристаллите [232,233]. Также, полоса в диапазоне 290–420 нм может быть связана с излучательными переходами, возникающими при замещении атомов N или B на атом O в процессе синтеза или при отжиге [234]. Нанорожки, полученные в работе [235], демонстрируют широкий пик катодолуминесценции в диапазоне 350–600 нм. Авторы связывают этот пик с дефектами, а также вакансиями бора или азота. В нашем случае, вероятно, оба пика обусловлены наличием, как собственных дефектов в структуре, так и включениями атомов кислорода и углерода, что было подтверждено данными РФЭС и СХПЭЭ. Увеличение интенсивности люминесценции после термического отжига может быть вызвано окислением атомов бора и включением дополнительных атомов кислорода, а также появлением новых дефектов в результате термического воздействия и процесса окисления. Более сильное увеличение интенсивности эмиссии в случае лабиринтоподобных наностенок, вероятно, вызвано геометрическими факторами, а именно, сохранением острых вершин наностенок, которые являются центрами эмиссии.

Антибактериальные свойства

Чтобы изучить бактериальную токсичность наностенок, полученных при температуре 400 и 700°C, в качестве моделей грамотрицательных бактерий были выбраны *E. coli* PQ37. Для определения точки отсчета были проведены измерения количества выживших бактерий на участке площадью 10×10 мм² на дне чашки Петри. В качестве образца сравнения были использованы подложки Si(100). Результаты антибактериальных исследований образцов приведены на рис. 39. Для образца сравнения наблюдается незначительное отклонение от контрольного образца, что свидетельствует о бионейтральности кремниевых подложек по отношению к грамотрицательным бактериям. Однако, оба типа наностенок демонстрируют значительный антибактериальный эффект. В случае лабиринтоподобных наностенок количество выживших бактерий после 1 часа составило 57.4±9.1%, а для волнистых – 51.7±8.2%.

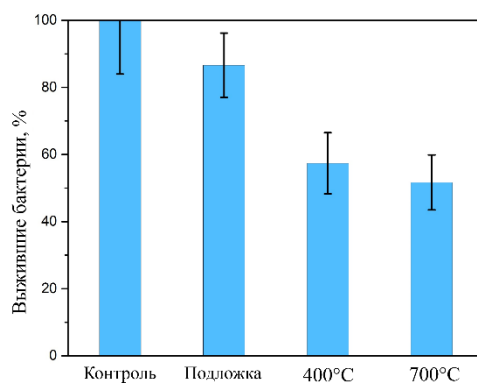


Рис. 39. Выживаемость бактерий на поверхности подложки и наностенок h-BN, полученных при температуре 400 и 700°C

В литературе большое внимание было уделено изучению взаимодействия наноструктур нитрида бора с живыми системами [236–238]. Результаты таких исследований демонстрируют, что нанотрубки и наночастицы h-BN могут быть, как биосовместимы с различными видами клеток, так и обладать цитотоксичностью. Наиболее важным параметром, отвечающим за данные изменения, исследователи называют аспектное отношение. С другой стороны, в работе [143] был продемонстрирован значительный антибактериальный эффект наностенок из углерода и оксида графена. Выживаемость после 1 часа составила 41% для оксида графена и 16% в случае углеродных наностенок. Такую антибактериальную активность авторы связали с геометрическими особенностями наностенок, которые при прямом контакте с оболочкой клетки способны нанести ей повреждения, приводящие к гибели.

В нашем случае антибактериальный эффект также может быть обусловлен геометрическим фактором, причем в случае лабиринтоподобных наностенок более плотное расположение наностенок приводит к уменьшению повреждающей способности из-за увеличения количества точек опоры при расположении бактерии на слое наностенок.

3.2.2 Синтез и характеристика образцов, полученных из боразина

В данном разделе рассматриваются результаты использования боразина в качестве исходного соединения в плазмохимическом синтезе пленок h-BN. В отличие от триэтиламинборана, боразин не содержит атомов углерода в своем составе и является более термодинамически стабильным соединением. Данные различия позволяют предположить, что граница образования наностенок будет смещена в сторону более высоких температур.

3.2.2.1 Влияние состава исходной газовой смеси

Для определения оптимального соотношения реагентов в исходной газовой смеси было проведено исследование изменения состава пленок нитрида бора в зависимости от качественного и количественного состава исходной газовой смеси. Парциальные давления компонентов в исходной газовой смеси и их соотношение приведены в табл. 9. Температура синтеза во всех экспериментах составляла 400°C. Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [239].

Т а б л и ц а 9

Парциальные давления компонентов в исходной газовой смеси

Образец	Парциальное давление, Торр			$B_3N_3H_6/NH_3$
	$B_3N_3H_6$	NH_3	He	
1	$6 \cdot 10^{-3}$	–	$6 \cdot 10^{-3}$	–
2	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	–	0.5
3	$6 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	–	1
4	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	–	1.5

Обзорные РФЭ-спектры показали присутствие в образцах, наряду с основными элементами бором и азотом, также кремния, углерода и кислорода. Фотоэлектроны Si2p и Si2s обусловлены подложкой, C1s и O1s – загрязнением поверхности углеводородами, присутствующими в атмосфере.

Химический состав поверхности образцов, рассчитанный из интенсивностей пиков в спектрах, показан в табл. 10.

Элементный состав пленок, полученных в процессе PECVD из боразина

Образец	Концентрация атомов элемента, ат. %				B/N
	B	N	C	O	
1	36.3	33.0	19.9	10.8	1.10
2	35.8	37.3	20.0	6.9	0.96
3	38.0	40.7	13.9	7.4	0.93
4	28.2	29.0	35.3	7.5	0.97

Соотношение химически неэквивалентных атомов B, N, C и O оценено из разложения спектров РФЭС внутренних уровней в предположении, что значения площадей компонентов пропорциональны значениям концентрации соответствующих атомов.

В $C1s$ РФЭС-спектре (рис. 40а) основной компонент при 284.8 эВ соответствует состояниям атомов углерода со связями C–C и C–H_x в адсорбированном углеводородном слое [200]. От 10,5 до 28% атомов углерода можно отнести к группам, в которых присутствует связь C–N или C–C–O (компонент при 285.5±0.2 эВ) и C=N (компонент при 286.5±0.3 эВ) [201]. Лишь 3–9% атомов углерода связаны с кислородом (компоненты при 288.3±0.4 эВ и 289.3±0.4 эВ) [202]. В спектрах образцов 3 и 4 присутствует компонент при 287.3±0.1 эВ, который можно отнести к состояниям в конфигурации N–C–O. Типы химических связей с участием атомов углерода и характер изменения их концентраций позволяют предположить, что атомы углерода сконцентрированы в адсорбированном слое и не входят в состав исследуемой пленки h-BN. Энергии связей, отнесение компонентов $C1s$ -спектров и концентрации химически неэквивалентных атомов углерода в образцах представлены в табл. 11.

Основной компонент $B1s$ спектров (рис. 40б) при 190.5±0.1 эВ соответствует атомам бора, находящимся в окружении трех атомов азота, подобно гексагональной структуре BN [196]. Содержание таких атомов максимально в образце 3, осажденном из смеси боразина с аммиаком в соотношении 1:1 – 87.1 ат.%. При изменении соотношения $B_3N_3H_6/NH_3$ доля таких атомов уменьшается до 83 ат.%. Значительное сокращение вклада h-BN (66.5 ат.%) происходит при использовании в качестве инертного газа-активатора гелия, образец 1, и сопровождается соответствующим увеличением вклада кислородсодержащих компонентов при 191 и 192 эВ.

Данные по тонкой структуре C1s-спектров пленок нитрида бора

Образец	$E_{св.}, \text{эВ (ат.%)}$					
	Тип связи					
	C-C, C-H	C-N	C=N	N-C-O	C-O	C=O
1	284.8 (65.3)	285.5 (20.1)	286.7 (8.3)	–	288.1 (4.3)	290.0 (2.0)
2	284.8 (79.4)	285.7 (10.5)	286.8 (5.9)	–	287.9 (2.0)	289.3 (2.0)
3	284.8 (58.7)	286.2 (22.4)	–	287.4 (9.8)	288.7 (5.9)	289.7 (3.2)
4	284.8 (74.7)	285.4 (16.0)	286.5 (4.8)	287.2 (1.4)	288.3 (1.8)	289.3 (1.3)

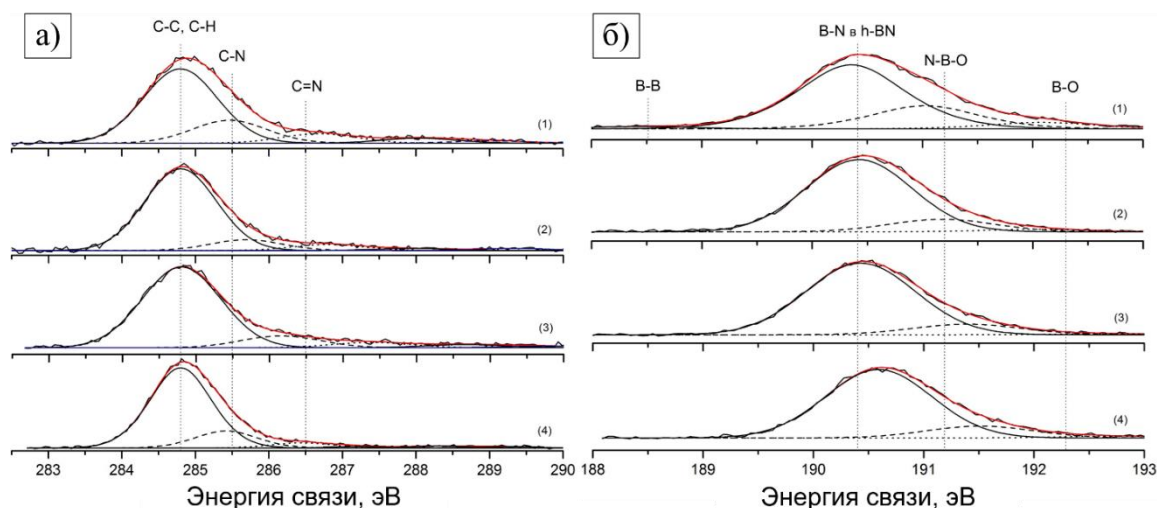


Рис. 40. C1s (а) и B1s (б) РФЭ-спектры пленок, синтезированных из смеси с различным соотношением боразин/аммиак и смеси боразина с гелием

В образцах, полученных с использованием в качестве газа-активатора аммиака, приблизительно 12—14% атомов бора содержат в своем ближайшем окружении атомы азота и кислорода одновременно. Это отражают спектральные компоненты при 191.2 ± 0.3 и 192.3 ± 0.4 эВ [198]. Наибольшее количество атомов бора, вовлеченных в связывание B–O (~24 ат.%), наблюдается в образце, полученном из смеси боразина с гелием. Это объясняется снижением количества атомарного водорода в плазме (по сравнению со случаями использования аммиака [240]), способного связывать кислород с образованием молекул воды, уменьшая, таким образом, его концентрацию в пленке. Наличие связей бора с кислородом является доказательством того, что атомы O могут входить в структуру пленки в процессе роста. Помимо этого, возможен процесс химической адсорбции на поверхности образца молекул кислорода и воды при нахождении пленки вне реактора. В B1s РФЭ-спектре пленки, полученной с использованием гелия, наблюдается малоинтенсивный компонент (2.5 ат.%) при 188.5 эВ, который может быть отнесен к связи B–B в структурах BBN_2 , где дополнительный атом бора замещает один из атомов азота. Это свидетельствует об избытке атомов бора в пленке и может привести к ухудшению электрофизических

свойств [199]. В табл. 12 представлен анализ компонент В1s РФЭ-спектра и атомные концентрации, определенные из разложения этих спектров.

Т а б л и ц а 12

Данные по тонкой структуре В1s-спектров пленок нитрида бора

Образец	$E_{св.}, \text{эВ (ат.%)}$			
	Тип связи			
	В-N в h-BN	N-B-O	В-O	В-В
1	190.4 (66.5)	191.0 (24.2)	192.1 (6.8)	188.5 (2.5)
2	190.4 (82.9)	191.2 (14.4)	192.0 (2.7)	–
3	190.4 (87.1)	191.4 (11.9)	192.6 (1.0)	–
4	190.6 (83.4)	191.5 (14.5)	192.7 (2.1)	–

N1s РФЭ-спектр (рис. 41а) представлен в виде 3-5 компонент. Высокоинтенсивный компонент при 398.1 ± 0.1 эВ соответствует атомам азота, связанным с атомами бора в гексагональном нитриде бора (табл. 13) [196]. Количество таких атомов высоко (около 84.5 ат.%), в случае избытка аммиака их содержание увеличивается до 87 ат.%. При использовании смеси боразина с гелием наблюдается уменьшение количества подобных атомов до 79 ат.%. Компонент при 398.8 ± 0.1 эВ также может быть отнесен к связи В–N, где атом бора находится в окружении атомов азота, однако их расположение отлично от гексагонального [200]. Количество таких атомов составляет от 10 до 13 ат.%. С углеродом связано 3-7% атомов азота, причем атом азота находится в конфигурации sp^2 (компонент при 400.0 ± 0.1 эВ) [200]. При использовании смеси боразина с гелием пленки имеют в своем составе атомы азота (1,1 ат.%), входящие в состав кислородсодержащих групп (компонент при 401.8 эВ) [241].

Помимо энергий связи, важной характеристикой является разница энергий между отдельными компонентами спектра. В представленных спектрах разница между В1s и N1s составляет 207.6 ± 0.1 эВ. Данное значение совпадает с литературными данными для гексагонального нитрида бора [196].

O1s РФЭ-спектр (рис. 41б) представлен двумя интенсивными компонентами. Первый при 531.9 ± 0.4 эВ соответствует связям кислорода с водородом в адсорбированной молекуле воды (28–60%) [206]. Второй компонент при 532.7 ± 0.1 эВ соответствует связи атомов кислорода с бором [205]. Таких атомов от 40 до 72%. До 8% атомов кислорода связаны с углеродом в структурах типа $-\text{CO}_2$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [242]. Анализ разложения O1s-спектра РФЭС и концентрация атомов O представлены в табл. 14.

Данные по тонкой структуре N1s-спектров пленок нитрида бора

Образец	Е _{св.} , эВ (ат.%)				
	Тип связи				
	N-B в h-BN	N-B	N-H	N-C	N-O
1	398.0 (79.0)	398.7 (13.0)	399.9 (4.2)	400.8 (2.7)	401.8(1.1)
2	398.1 (87.0)	398.8 (10.4)	400.0 (2.6)	–	–
3	398.0 (84.5)	398.8 (12.5)	399.9 (3.0)	–	–
4	398.2 (84.5)	398.9 (11.7)	400.1 (3.0)	–	–

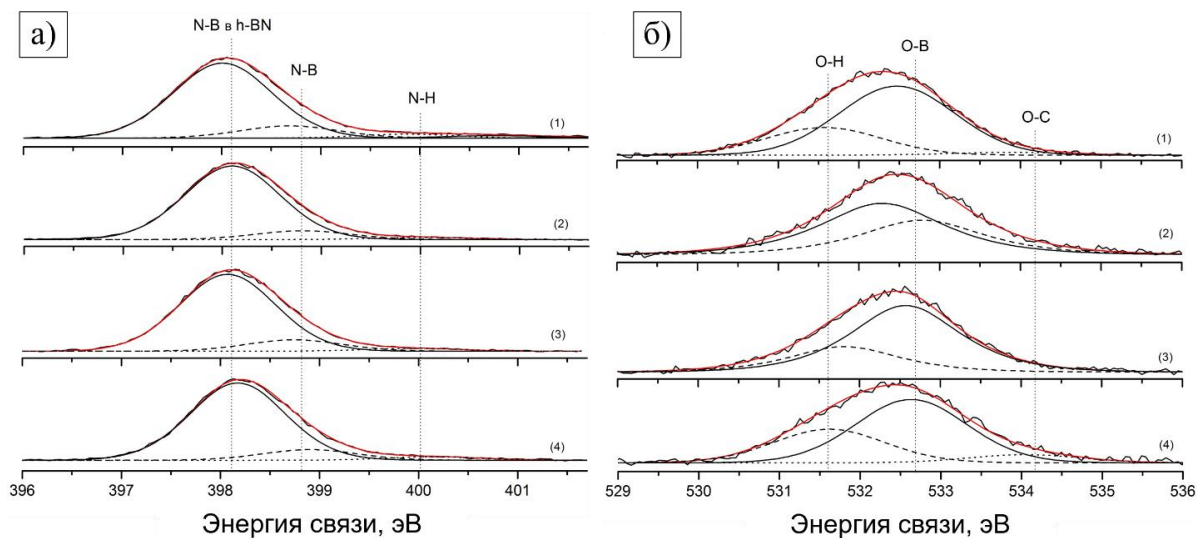


Рис. 41. N1s (а) и O1s (б) РФЭ-спектры пленок, синтезированных из смеси с различным соотношением боразин/аммиак и смеси боразина с гелием

При использовании аммиака в качестве дополнительного газа наблюдается незначительное пересыщение в образце по азоту, что может возникать вследствие наличия атомов азота в углеводородном слое. В случае синтеза из смеси боразина с гелием имеется обратная картина, и в образце обнаружен избыток атомов бора. Данный факт подтверждается и наличием в разложении B1s-спектра в случае использования гелия компонента, отвечающего связи B–B. Явление пересыщения по бору в образцах, полученных при высокой температуре из смесей боразина с инертными газами, было ранее упомянуто в работе [243]. Однако в PECVD процессах данное явление рассмотрено не было. Добавление аммиака благоприятно влияет на получение пленок нитрида бора с соотношением B/N, близким к 1. Таким образом, из анализа данных РФЭС следует, что оптимальным для получения пленок h-BN является соотношение реагентов равное 1:1.

Данные по тонкой структуре O1s-спектров пленок нитрида бора

Образец	Е _{св.} , эВ (ат.%)		
	Тип связи		
	О-Н в Н ₂ О	О-В	О-С
1	531.6 (27.8)	532.5 (69.4)	533.9 (2.8)
2	532.3 (59.8)	532.8 (40.2)	–
3	531.8 (27.6)	532.6 (72.4)	–
4	531.6 (32.0)	532.6 (60.3)	534.0 (7.7)

3.2.2.2 Температурные зависимости изменения состава, морфологии и структуры

Для исследования температурных зависимостей изменения состава, морфологии и структуры пленки h-BN осаждались на поверхности подложек Si(100) при температуре в диапазоне 100–700°C. Синтез проводился методом PECVD из газовой смеси боразина и аммиака в соотношении P(B₃N₃H₆): P(NH₃) = 1:1. Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работах [244–246].

Электронномикроскопические исследования поверхности синтезированных пленок показали, что по своей морфологии они могут быть разделены на два типа. Пленки первого типа образуются при температурах ниже 300°C и характеризуются однородной поверхностью с шарообразными кристаллитами со средним размером 80 нм. Типичное изображение поверхности этого типа пленок представлено на рис. 42а. Пленки второго типа были синтезированы в интервале температур 300–700°C. Их морфология поверхности резко отличается от приведенной на рис. 42а, и пленка состоит из наностенок шириной 50–200 нм и толщиной около 15–50 нм, равномерно распределенных по площади образца (рис. 42б).

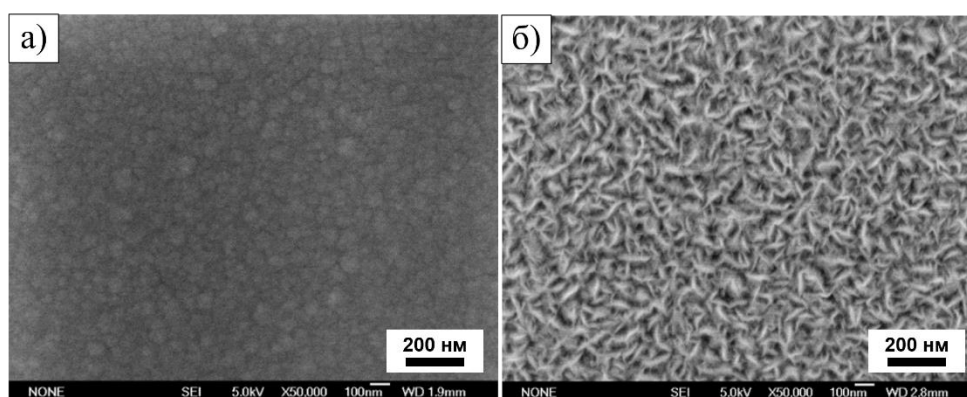


Рис. 42. Типичные СЭМ-изображения поверхности пленок h-BN, полученных при 100–300 (а) и 400–700°C (б)

Полученные наностенки по морфологии подобны лабиринтоподобным наностенкам, синтезированным из ТЭАБ при 400°C, но имеют большую толщину и менее четкие границы. Также

стоит отметить, что при использовании в качестве исходного соединения борамина не удалось получить волнистые наностенки.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения была изучена структура наностенок, синтезированных при температуре 600°C. Полученные микрофотографии приведены на рис. 43. Кремниевая подложка находится в нижней части изображения, защитный слой платины, нанесенный в процессе подготовки образца к ПЭМ-измерениям, находится вверху. Между Si(100) и Pt располагаются наностенки h-BN. На изображениях поперечного сечения образца в светлом и темном поле (рис. 43а, б) можно обнаружить, что наностенки представляют собой вертикальные образования, вытянутые в направлении роста и перпендикулярные к подложке. Они же, в свою очередь, состоят из вытянутых и разноосных нанокристаллитов с поперечным размером 2–4 нм. Кристаллиты имеют слоистую структуру с межслоевым расстоянием 0.34 ± 0.03 нм (рис. 43в), что соответствует гексагональной модификации нитрида бора (кристаллографическая группа $P6_3/mmc$) [214]. Между кристаллитами находится аморфное вещество. На границе пленка / подложка Si имеется переходный аморфный слой толщиной 4–6 нм.

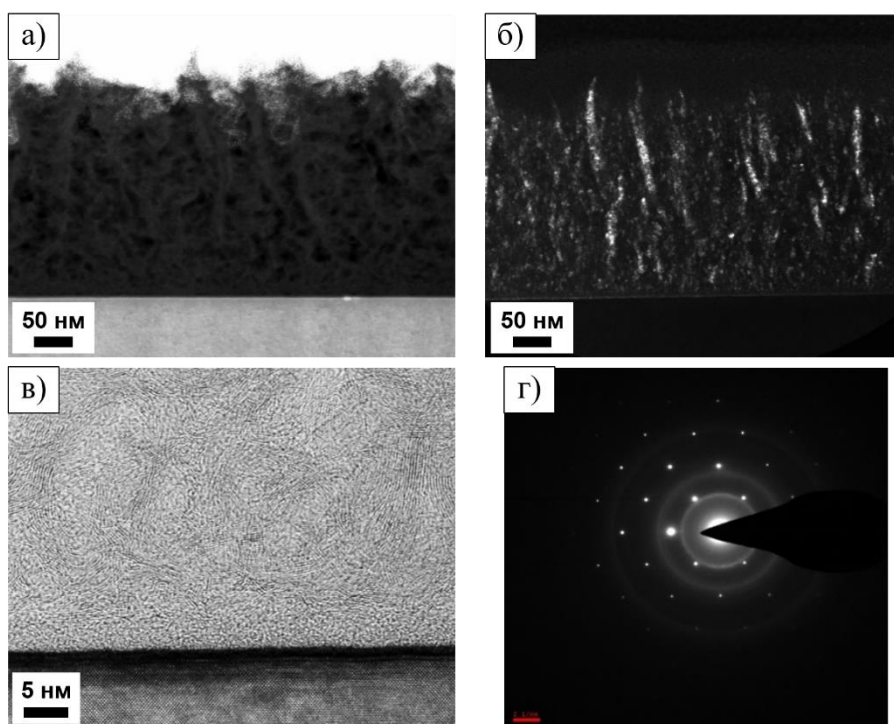


Рис. 43. ПЭМ изображения сечения пленки h-BN, полученной при 600°C, в светлом поле (а), в темном поле (б) и при высоком разрешении (в). Электронная дифрактограмма в локальной области (г)

Следует отметить, что между переходным слоем и наностенками наблюдаются стопки слоев h-BN, ориентированные параллельно поверхности подложки. Эта ситуация аналогична осаждению наностенок из ТЭАБ, где такие слои образуются на начальном этапе роста, впоследствии изгибаясь и приобретая вертикальную ориентацию.

Дифрактограмма наностенок BN в обратном пространстве, полученная методом дифракции электронов с локальной области, имеет уширенные кольцевые рефлексы (гало) (рис. 43г), что свидетельствует о наличии хаотично ориентированных нанокристаллов h-BN. Точечные рефлексы соответствуют дифракционным максимумам от кремниевой подложки.

Методом РФА в геометрии скользящего падения луча были получены дифрактограммы образцов (рис. 44), синтезированных при температурах 100, 300 и 700°C. Обнаружено, что данные дифрактограммы имеют аналогичный вид. На каждой из них присутствуют два слабых уширенных рефлекса, соответствующие гексагональному нитриду бора [212,213]. Первый широкий рефлекс h-BN имеет максимум при 25.9°, что соответствует дифракции на плоскостях (002). Пик с максимумом при угле 42.5° отвечает дифракции на плоскостях (100) в h-BN. Интенсивность дифракционных пиков фазы h-BN с ростом температуры синтеза пленки увеличивается, а их ширина уменьшается, что является следствием увеличения области когерентного рассеяния. Подобный рост интенсивности пиков при увеличении температуры синтеза описан в ряде работ, в частности в [247], где пленки нитрида бора были получены из смеси $\text{BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$.

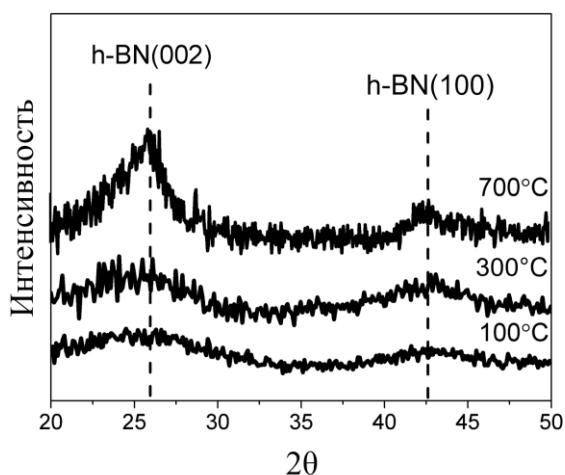


Рис. 44. Дифрактограммы пленок, полученных при температуре 100, 300 и 700°C

Рефлексы (002) и (100) смещены относительно литературных значений [212], что объясняется изменением параметров элементарной ячейки h-BN, а именно увеличением расстояния между базальными плоскостями нитрида бора до ~0,35 нм. Увеличение межплоскостного расстояния является характерным при осаждении пленок h-BN при температурах до 1200°C [248]. Величина уширения дифракционных рефлексов уменьшается с ростом температуры синтеза. Пленки, полученные при 100 и 300°C, имеют область когерентного рассеяния меньше 5 нм, в то время как при максимальной температуре синтеза были получены нанокристаллические пленки с размером ОКР около 6–9 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Уширение рефлексов такого

рода авторы работы [249] связывают с сильным разупорядочением отдельных базальных плоскостей BN, которое описывается как характерный признак турбостратного нитрида бора.

Стоит отметить, что, несмотря на морфологическое сходство синтезированных наностенок с типом «лабиринтоподобных наностенок», согласно дифракционным исследованиям, их структура близка к типу «хаотично ориентированных наностенок». Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании боразина в качестве исходного соединения было получено новое сочетание морфологического и структурного типов наностенок h-BN, которые имеют лабиринтоподобную морфологию и состоят из хаотично ориентированных кристаллитов.

Вероятной причиной реализации роста БННСт только с лабиринтоподобной морфологией является отличие в структуре наностенок при использовании боразина в качестве исходного соединения. Агломерации нанокристаллитов в аморфной матрице, по всей видимости, не позволяют реализовать рост наностенок с сильнодеформированной волнистой морфологией.

Используя ЭДС для определения элементного состава полученных пленок нитрида бора, было обнаружено (рис. 45а), что образцы преимущественно состоят из бора и азота, а также кислорода (до 6.8 ат.%). Соотношение бор/азот в пленке в зависимости от температуры синтеза изменяется слабо и составляет примерно 1:1. Наблюдается небольшая тенденция к увеличению концентрации азота и уменьшению кислорода в пленке с увеличением температуры синтеза.

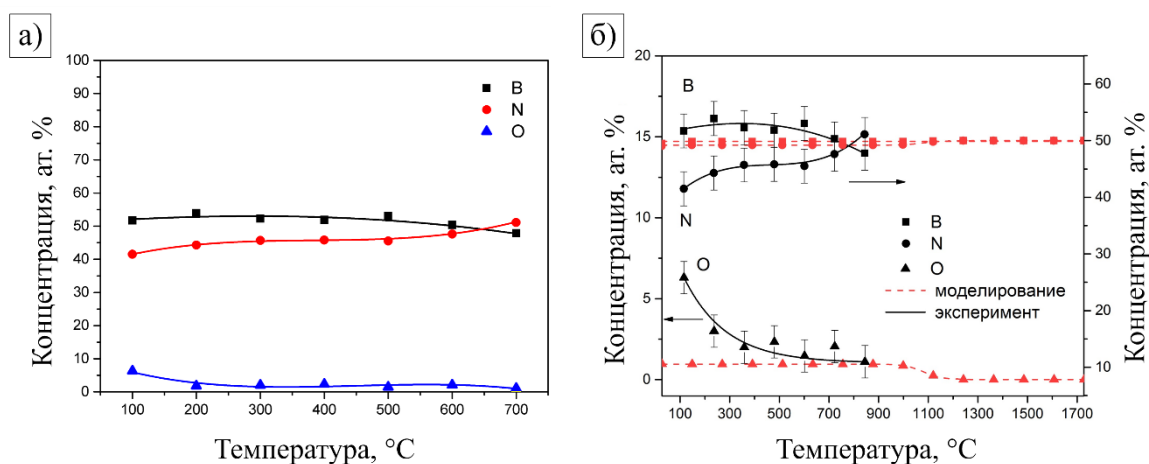


Рис. 45. Концентрации элементов в пленках h-BN, полученных при разных температурах (а). Сравнение рассчитанных для системы B-N-H-O и экспериментальных концентраций элементов (б)

Сравнение экспериментальных значений концентраций элементов с теоретическими (рис. 45б), рассчитанными при термодинамическом моделировании в системе B-N-H-O при $P_{\text{общ.}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр, показало удовлетворительное согласование данных при высоких температурах синтеза (400 – 700°C). Наблюдаемое различие концентраций элементов в образцах, полученных при низких температурах синтеза, может быть вызвано кинетическими затруднениями при достижении равновесия и, возможно, значительным влиянием плазмы на процесс оса-

ждения. Таким образом, термодинамическое моделирование может быть применено для априорной оценки условий осаждения h-BN в системе B–N–H–O и определения поведения моделируемой системы при изменении состава и термодинамических параметров проведения процесса.

С помощью масс-спектрометрии вторичных ионов было установлено, что концентрация элементов остается постоянной по толщине пленки (рис. 46). Наблюдается наличие переходного слоя, в котором концентрации бора и азота уменьшаются, а концентрация кремния увеличивается, содержание кислорода в переходном слое проходит через максимум, который, вероятно, обусловлен присутствием слоя SiO_x на кремниевой подложке. Наличие переходного слоя, содержащего оксид кремния, также было предсказано с помощью проведенного термодинамического моделирования, что дополнительно указывает на применимость выбранной модели. Следует отметить, что поведение линий, соответствующих изменениям концентраций бора и азота, имеет одинаковый характер. Данный факт дает основания предполагать, что атомы бора и азота непосредственно связаны друг с другом, причем характер этих связей остается постоянным по всей толщине пленки.

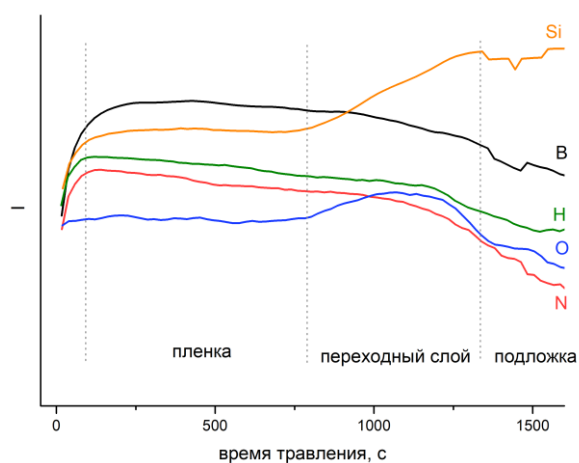


Рис. 46. Данные масс-спектрометрии вторичных ионов наностенок h-BN, полученных при 400°C

Исследование пленок с помощью ИК-Фурье спектроскопии показало, что в спектрах (рис. 47) наблюдаются полностью разделенные полосы внутривибрационных колебаний атомов бора и азота (B–N) ($\nu_{\parallel} = 1370\text{--}1400\text{ см}^{-1}$), частота и форма которой зависит, главным образом, от деформации базальных плоскостей, и внеплоскостных колебаний атомов в решетке B–N–B ($\nu_{\perp} = 790\text{--}817\text{ см}^{-1}$), параметры которой определяются преимущественно характером упаковки слоев [191]. Полоса поглощения в районе 3450 см^{-1} соответствует колебаниям водородсодержащей связи N–H. Интенсивность этой полосы поглощения с увеличением температуры осаждения уменьшается. В спектрах высокотемпературных пленок ($T > 500^\circ\text{C}$) этот пик не обнаружен. Наличие полос поглощения водородсодержащих связей с азотом также наблюдалось в ИК-спектрах

при использовании боразина в смеси с азотом [250]. Помимо этого, в данной работе в спектрах наблюдалась менее интенсивная полоса поглощения около 2450 см^{-1} , которая соответствует колебаниям водородсодержащей связи В–Н. Одновременное наличие двух типов связей с атомами водорода является типичной ситуацией в процессах синтеза с использованием ВЧ-плазмы. Причем, в качестве исходного соединения могут выступать и другие борсодержащие соединения, например, галогениды бора в смеси с аммиаком [251,252]. Интенсивности соответствующих пиков поглощения в этом случае для связей N–H и В–Н примерно одинаковые, в отличие от предыдущего случая с использованием смеси боразина с азотом, где полоса при 3450 см^{-1} намного интенсивнее полосы при 2450 см^{-1} . Однако, при термическом разложении смеси боразина и аммиака в образцах присутствуют только водородсодержащие связи азота [253]. Таким образом, тип и количество водородсодержащих связей в пленке может зависеть от состава исходной газовой смеси, температуры синтеза и способа разложения исходного соединения.

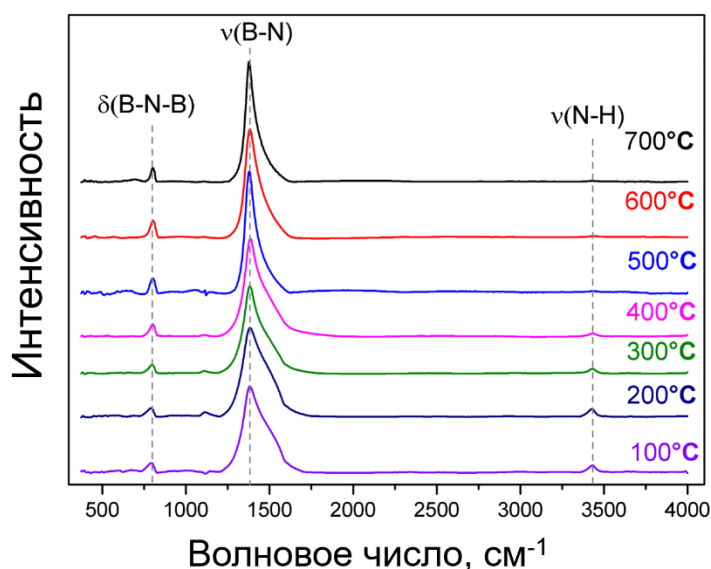


Рис. 47. ИК-Фурье спектры пленок h-BN, полученных при разных температурах

С ростом температуры синтеза относительная интегральная интенсивность полосы поглощения при 1380 см^{-1} увеличивается, а ширина полосы уменьшается. Также увеличивается интегральная интенсивность полосы поглощения при 780 см^{-1} . Приведенные спектры имеют более узкие и интенсивные полосы поглощения, в отличие от литературных данных для пленок h-BN, полученных термолизом боразина [253]. Это может быть следствием большей структурной упорядоченности пленок h-BN, синтезированных методом PECVD и содержащих в себе нанокристаллы гексагонального нитрида бора. В целом, ИК-спектры образцов, полученных из ТЭАБ и боразина, имеют схожий вид, за исключением низкотемпературной области, где различия связаны с природой реагента и степенью его разложения.

3.2.2.3 Влияние подложки на изменение состава, морфологии и структуры

В рамках изучения влияния материала подложки на строение наностенок был проведен ряд экспериментов с использованием подложки GaAs(100). Условия осаждения были аналогичны синтезу на поверхности подложек Si(100). Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [254].

Исследования поверхности синтезированных пленок показали, что, как и в случае кремниевой подложки, пленки по своей морфологии могут быть разделены на два типа (рис. 48). Пленки первого типа с гладкой однородной поверхностью образуются при температурах ниже 200°C, а пленки второго типа, синтезированные при более высоких температурах, состоят из наностенок шириной ~15–30 нм и длиной ~50–200 нм. Также, синтез при максимальной температуре (700°C) приводит к нарушениям роста наностенок, вследствие деструкции подложки, описанной в разделе 3.2.1.4.

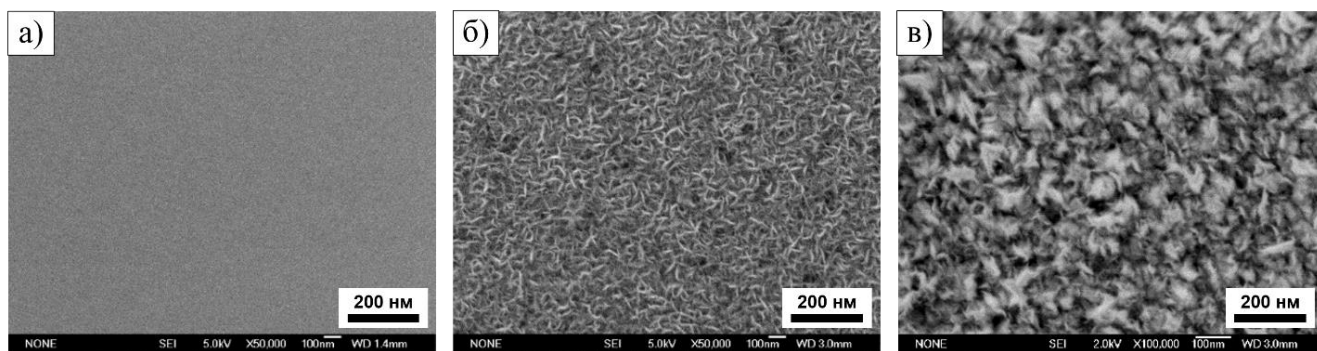


Рис. 48. Изображения поверхности пленок, полученных при 100 (а), 600 (б) и 700°C (в) на GaAs(100)

Структура наностенок на подложке из арсенида галлия была изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 49 приведены изображения поперечного сечения образца в светлом и темном поле, а также электроннограмма. ПЭМ изображения и электронограмма образцов идентичны выше описанному случаю, где БННст были получены на кремниевой подложке. Однако, наблюдаются различия на границе пленка/подложка GaAs, где отсутствует переходный аморфный слой, характерный для роста наностенок h-BN и обнаруженный при росте на подложке Si(100). Данный факт может быть вызван различием механизмов начальной стадии роста пленок в зависимости от подложки. В случае роста пленок на подложке GaAs(100) зародышеобразование начинается непосредственно на поверхности грани (100) за счет наличия обогащенного галлием поверхностного слоя. В случае подложки Si(100) образование зародышей начинается в переходном аморфном слое.

Согласно данным ЭДС, соотношение бор/азот в пленке в зависимости от температуры синтеза изменяется от 1.4 при 100°C до 1.0 при 700°C, таким образом, состав пленок стремится

к стехиометрическому при увеличении температуры. Отклонение отношения B/N от единицы связано с присутствием атомов кислорода в системе, которые конкурируют с атомами азота в валентном окружении атомов бора. Уменьшение концентрации атомов O связано с испарением оксидных форм бора (B_xO_y и BNO_x) в процессе синтеза [170,225]. Температурные зависимости концентрации элементов и форма ИК-спектров аналогичны случаю осаждения пленок на подложки Si(100).

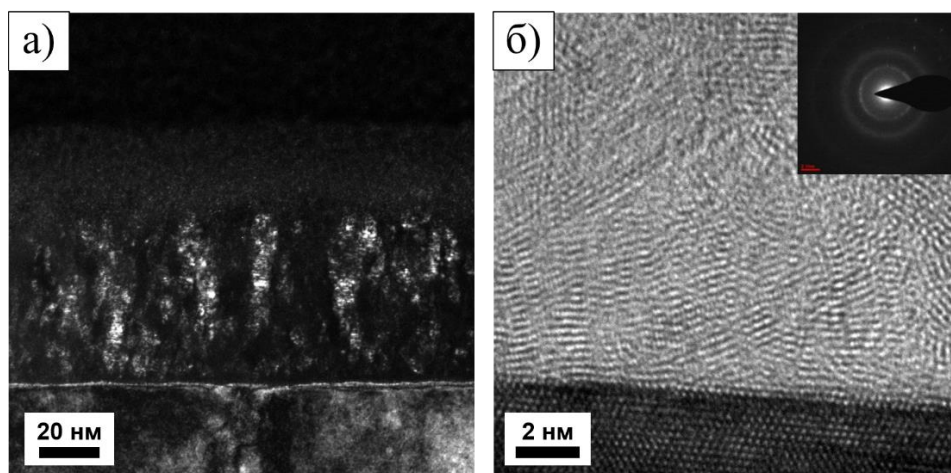


Рис. 49. Изображение поперечного среза пленки, полученной при 600°C, в темном поле (а) и интерфейса пленка/подложка (б). На врезке (б): SAED

Сравнение экспериментальных значений концентраций элементов с теоретическими (рис. 50), рассчитанными при термодинамическом моделировании в системе B–N–H–O при $P_{\text{общ.}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$ Торр, как и в случае осаждения на подложку Si(100), показало удовлетворительное согласование данных при высоких температурах синтеза. Следует отметить сходство в поведении графиков температурных зависимостей концентраций элементов в случаях использования различных подложек. Данное наблюдение может указывать на независимость процесса роста от типа подложки, а также служить аргументом в пользу применения 2-х стадийной модели роста при термодинамическом моделировании (раздел 3.1).

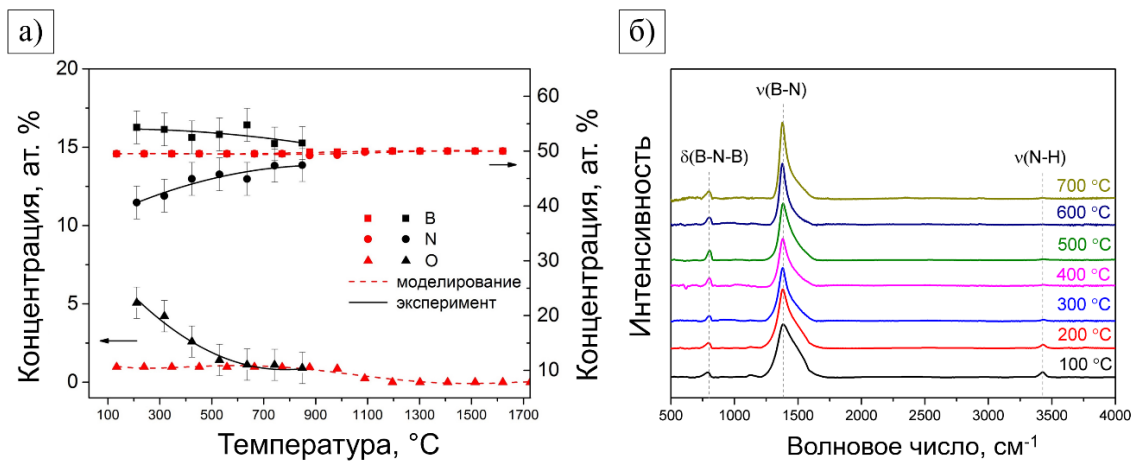


Рис. 50. Экспериментальная и рассчитанная концентрации элементов в пленках h-BN (а). ИК-спектры образцов, полученных при разных температурах (б)

3.2.2.4 Кинетические исследования процесса осаждения наностенок

Для исследования кинетических зависимостей процесса роста пленки h-BN осаждались на поверхности подложек Si(100) при температуре 700°C. Синтез проводился методом PECVD из газовой смеси боразина и аммиака в соотношении $P(B_3N_3H_6) : P(NH_3) = 1:1$.

На рис. 51а представлен график зависимости толщины пленки от времени осаждения. Полученная зависимость может быть аппроксимирована линейной функцией с коэффициентом корреляции 0.99. Средняя скорость осаждения составляет 11 ± 1 нм/мин. Показатель преломления образцов оставался постоянным и был равен 1.64 ± 0.04 . Изменения в интенсивности ИК-спектров связаны с ростом массы пленки. На СЭМ изображениях наностенок h-BN (рис. 52), полученных при различной длительности проведения экспериментов, наблюдается постепенный рост размеров наностенок (высота, длина и толщина). Как и в случае с использованием ТЭАБ, с ростом времени осаждения происходит уменьшение плотности расположения наностенок в связи с их укрупнением.

Результаты измерения состава полученных образцов с помощью ЭДС представлены на рис. 53. Концентрация основных элементов практически не зависит от длительности проведения эксперимента. Однако, содержание атомов кислорода падает, что дает основания сделать вывод о том, что основным источником кислорода являются поверхностные кислородсодержащие примеси, вклад которых уменьшается с ростом объема образца.

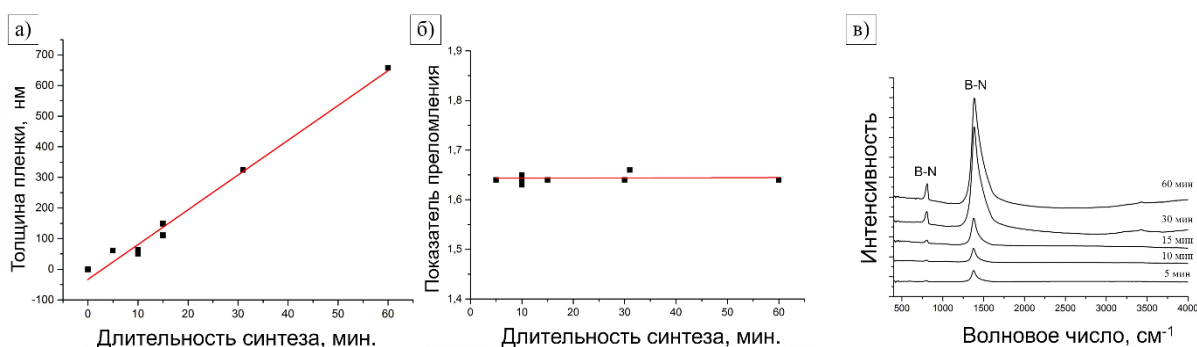


Рис. 51. Зависимость толщины (а) и показателя преломления (б) от длительности осаждения. ИК-спектры образцов, полученных при разной длительности синтеза (в)

3.2.2.5 Термические и люминесцентные свойства наностенок

Термическая стабильность

Результаты, описанные в данном разделе, опубликованы в работе [246]. Предварительное исследование термической стабильности наностенок h-BN проводилось с помощью метода ВТА при температуре до 1000°C в воздушной атмосфере. Образец нагревался со скоростью 10°C/мин при постоянной визуальной фиксации его поверхности с помощью оптического микроскопа.

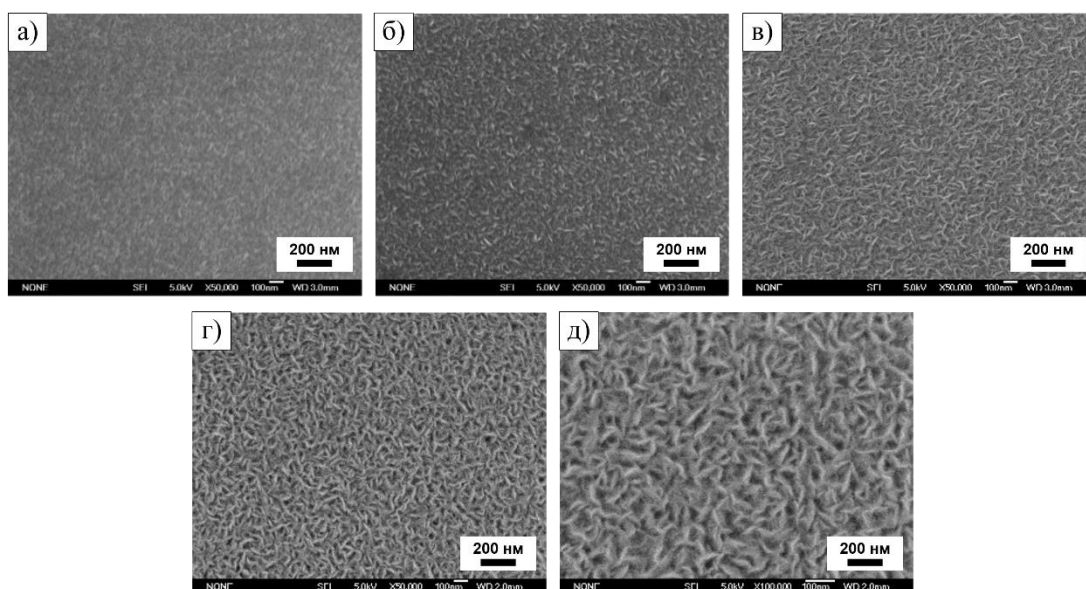


Рис. 52. СЭМ-изображения наностенок h-BN, синтезированных при 700°C и длительности эксперимента 5 (а), 10 (б), 15 (в), 30 (з) и 60 мин (д)

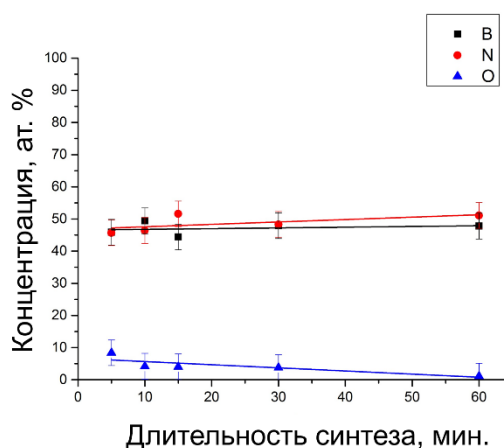


Рис. 53. Элементный состав наностенок h-BN, синтезированных при разной длительности эксперимента

Обнаружено, что нагрев в атмосфере сухого воздуха от комнатной температуры до 1000°C приводит к полному разрушению и испарению пленок. Процесс деструкции начинается при 600°C и продолжается вплоть до ее полного испарения при 800°C. Типичное СЭМ изображение морфологии образцов после отжига на воздухе приведено на рис. 54а. Поверхность образца вне зависимости от начальной морфологии трансформируется в гладкую без каких-либо особенностей.

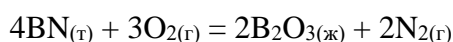
На втором этапе был выполнен термический отжиг в инертной атмосфере при постоянной температуре, равной 1100°C. Скорость нагрева была идентична вышеописанной, а охлаждения – 40°C/мин. Длительность отжига составляла 10 мин.

При термическом отжиге пленок в инертной атмосфере аргона поверхность претерпевает изменения в зависимости от условий синтеза исходных образцов (рис. 54д, е, ж). Наностенки, полученные при максимальной температуре (700°C), после отжига сохраняют свою морфологию, но наблюдается уменьшение их поперечных размеров. В случае БННСт, синтезированных при

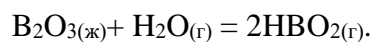
300°C, под действием термического отжига происходит значительное уменьшение размеров наностенок вплоть до их полного разрушения. Поверхность образца сильно неоднородна и покрыта кристаллитами в форме чешуек. Низкотемпературные пленки сохраняют свою морфологию. Их отжиг приводит к появлению на поверхности округлых кристаллитов размером до 50 нм. Результаты СЭМ показывают, что термическая устойчивость пленок h-BN сильно зависит от условий их получения.

Исследование изменений элементного состава пленок h-BN проводилось с помощью РФЭС. Анализ обзорных спектров (рис. 55а) показал наличие на поверхности образцов, наряду с основными элементами - бором и азотом, также кремния, углерода и кислорода. Фотоэлектронные пики Si2p обусловлены подложкой, C1s – загрязнением поверхности углеводородами.

После отжига образцов в атмосфере сухого воздуха на подложке Si(100) наблюдается поверхностный слой SiO_x, а в РФЭ-спектрах присутствуют только O1s и Si2p компоненты, соответствующие связям O–Si и Si–O (рис. 55в, з). Компоненты B1s и N1s не обнаружены в РФЭ-спектрах образцов после отжига на воздухе. Таким образом, в процессе термического воздействия происходит окисление пленки нитрида бора, которое может начинаться при T>450°C [225], по уравнению:



(возможно образование NO₂, как побочного продукта [255]). Также известно, что оксид бора при этой температуре имеет тенденцию к испарению и, более того, может реагировать с водой, образуя HBO_{2(г)} по реакции [169,219]:



В результате, пленка BN в процессе отжига может полностью окислиться и испариться, как в нашем случае отжига в сухом воздухе.

Термический отжиг в инертной атмосфере не приводит к полному испарению образцов, и в РФЭ-спектрах обнаруживаются компоненты B1s и N1s (рис. 55а). Анализ концентраций элементов показывает, что в отожженных пленках увеличивается количество кислорода, вызванное частичным окислением образцов. Несмотря на то, что концентрация O₂ в Ar очень мала (<0.01%), тем не менее кислород реагирует с BN с образованием термодинамически устойчивой связи В–О. Более того, после отжига повышается соотношение В/Н, что, скорее всего, вызвано замещением части атомов N на атомы O в структуре h-BN в процессе окисления. В табл. 15 приведен элементный состав пленок h-BN до и после отжига в Ar, рассчитанный на основе данных РФЭС.

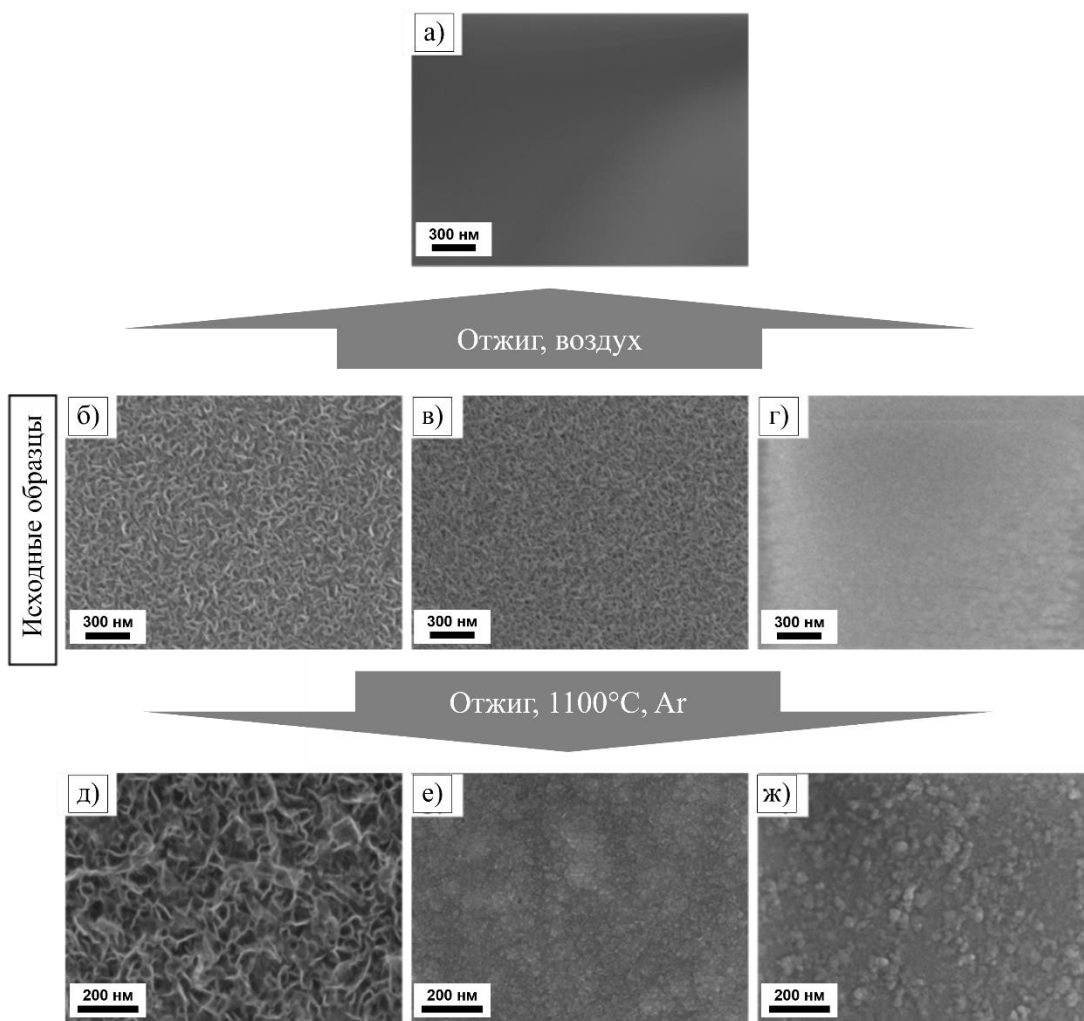


Рис. 54. СЭМ-изображения поверхности исходных пленок, полученных при 700 (б), 300 (в) и 100°C (г), после термического отжига в воздушной (а) и инертной (д, е, ж) атмосферах

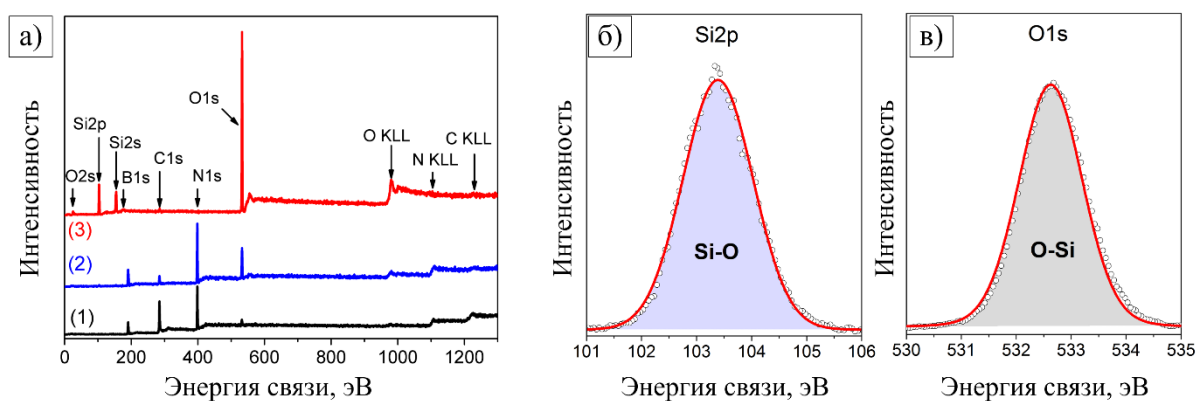


Рис. 55. Обзорные спектры исходных (1, черная линия) и отожженных образцов в инертной (2, синяя линия) и воздушной (3, красная линия) атмосферах (а). Si2p (б) и O1s (в) РФЭ-спектры образцов после отжига на воздухе

Элементный состав пленок h-BN до и после отжига в инертной атмосфере

Исходная смесь	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация элементов, ат.%			B/N
			B	N	O	
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3$	700	Исходный	50.41	44.46	5.13	1.1
		После отжига	48.87	38.18	12.95	1.3
	300	Исходный	49.54	38.40	12.06	1.3
		После отжига	43.33	34.09	22.58	1.3
	100	Исходный	51.17	41.77	7.06	1.2
		После отжига	41.43	30.15	28.42	1.4

Примечание: $T_{\text{синтеза}}$ – температура синтеза

В $\text{C}1\text{s}$ РФЭ-спектрах (рис. 56) до и после отжига основной компонент при 284.4 ± 0.2 эВ соответствует состояниям атомов углерода со связями $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}_x$ в адсорбированном углеводородном слое [4]. От 12,2 до 34,1% атомов углерода можно отнести к группам, в которых присутствует связь $\text{C}-\text{N}$ (компонент с центром в 285.7 ± 0.4 эВ) [5]. Лишь 3–17% атомов углерода связаны с кислородом в группах $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (компоненты при 288.3 ± 0.1 и 286.9 ± 0.1 эВ, соответственно) [6]. Типы химических связей с участием атомов углерода и случайный характер изменения их концентраций позволяют предположить, что атомы C сконцентрированы в адсорбированном слое и не входят в состав исследуемых пленок h-BN. Наличие адсорбированного слоя углеводородов на поверхности пленочных образцов является типичным явлением и широко описано в литературе [206,256,257], а наличие хорошо развитой поверхности наностенок может усиливать данный эффект. Энергии связей, отнесение компонентов $\text{C}1\text{s}$ -спектров и концентрации химически неэквивалентных атомов углерода в образцах представлены в табл. 16. В $\text{C}1\text{s}$ спектрах образцов до и после термической обработки не наблюдается значительных изменений, которые могли бы быть отнесены к влиянию отжига.

Тонкая структура C1s-спектров пленок h-BN до и после термического отжига в инертной атмосфере

Исходная смесь	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Образец	$E, \text{эВ} (\%)$			
			Тип связи			
			C-C	C-N	C-O-C	O-C=O
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 + \text{NH}_3$	700	исходный	284.4 (75.0)	285.5 (12.2)	286.9 (4.3)	288.3 (8.5)
		после отжига	284.4 (73.5)	285.6 (26.5)	–	–
	300	исходный	284.5 (69.4)	286.0 (13.6)	–	288.3 (17.0)
		после отжига	284.4 (65.9)	285.3 (34.1)	–	–
	100	исходный	284.4 (75.9)	285.8 (20.7)	–	288.3 (3.4)
		после отжига	284.2 (85.8)	285.8 (14.2)	–	–

Примечание: $T_{\text{синтеза}}$ – температура синтеза, E – энергия связи.

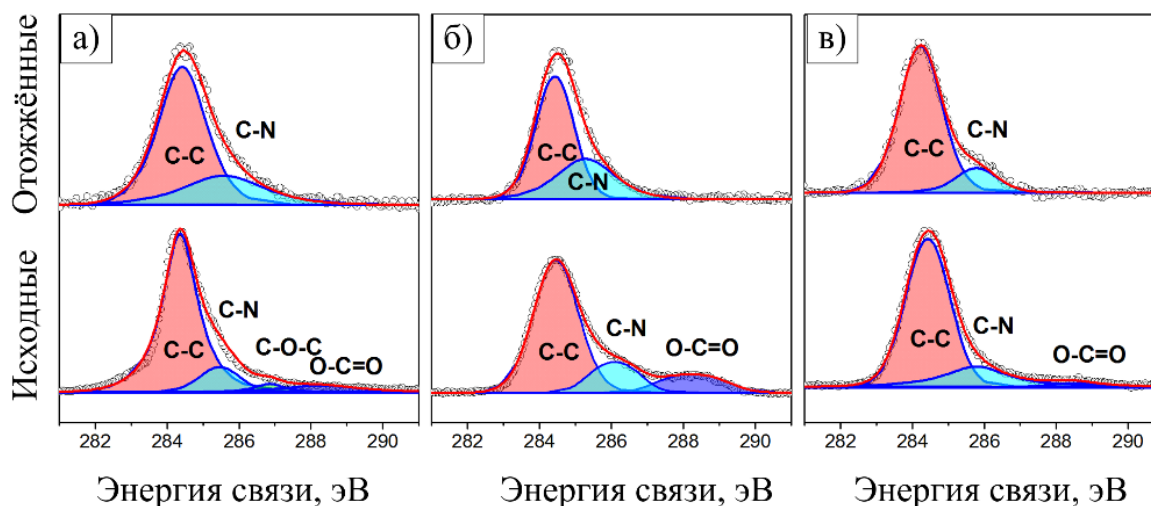


Рис. 56. C1s РФЭ-спектры до и после отжига пленок, синтезированных при 700 (а), 300 (б) и 100°C (в)

Основной компонент спектров основных уровней B1s (рис. 57) при 190.4 ± 0.2 эВ соответствует атомам бора, находящимся в окружении трех атомов азота, подобно гексагональной структуре BN [7]. Содержание таких атомов в образцах, не подвергшихся термическому воздействию, более 75%. При отжиге в инертной атмосфере количество таких атомов снижается в зависимости от условий синтеза пленки. Значительное сокращение вклада h-BN происходит за счет увеличения вклада кислородсодержащих компонентов с максимумами интервале $\sim 192\text{--}193$ эВ. В исходных образцах приблизительно 5–25% атомов бора содержат в своем ближайшем окружении атомы азота и кислорода одновременно. Это отражает спектральный компонент при 191.6 ± 0.2 эВ [8]. После отжига в атмосфере Ar доля атомов B, имеющих в своем окружении одновременно атомы N и O, значительно увеличивается до 19–43%. Также в спектрах появляется компонент

с центром в 192.6 ± 0.2 эВ, соответствующий атомам бора, вовлеченным в связь В–О (~6–11%). Данный компонент не наблюдается только в спектрах отожженных БННСт, полученных при максимальной температуре синтеза, что свидетельствует об их большей термической устойчивости. Значительное количество атомов В, участвующих в кислородсодержащих связях, наблюдается в пленках, полученных при низкой температуре, что свидетельствует о глубоком окислении пленок и, соответственно, низкой термической стабильности. В табл. 17 представлен анализ компонент В1s РФЭ-спектров и атомные концентрации, определенные из разложения этих спектров.

Т а б л и ц а 17

Тонкая структура В1s-спектров пленок h-BN до и после термического отжига в инертной атмосфере

Исходная смесь	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Образец	$E, \text{эВ} (\%)$		
			Тип связи		
			В–N	N–В–O	В–O
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6\text{--NH}_3$	700	исходный	190.5 (94.4)	191.4 (5.6)	-
		после отжига	190.6 (77.4)	191.7 (22.6)	-
	300	исходный	190.5 (75.0)	191.6 (25.0)	-
		после отжига	190.2 (72.1)	191.6 (21.9)	192.8 (6.0)
	100	исходный	190.2 (90.7)	191.5 (9.3)	-
		после отжига	190.3 (69.3)	191.5 (19.5)	192.5 (11.2)

Примечание: $T_{\text{син}}$ – температура синтеза, E – энергия связи.

N1s РФЭ-спектры (рис. 57) представлены в виде 2-3 компонент. Высокоинтенсивный компонент при 398.0 ± 0.2 эВ соответствует атомам азота, связанным с атомами бора в гексагональном нитриде бора (табл. 18) [7]. Количество таких атомов высоко (около 84.5%), и увеличивается после термического отжига. Компонент с центром в 399.2 ± 0.3 эВ может быть отнесен к связи N–C, количество таких атомов составляет 3–22% до отжига и до 35% после отжига [4]. Также в образце, полученном при 300°C , присутствуют атомы азота (5,1%), входящие в состав водородсодержащих групп в углеводородах (компонент при 400.9 ± 0.2 эВ)[9].

Помимо энергий связи, важной характеристикой состава образцов является разница энергий между отдельными компонентами спектра. В представленных спектрах разница между В1s и N1s составляет 207.6 ± 0.2 эВ. Данное значение совпадает с литературными данными для гексагонального нитрида бора [7].

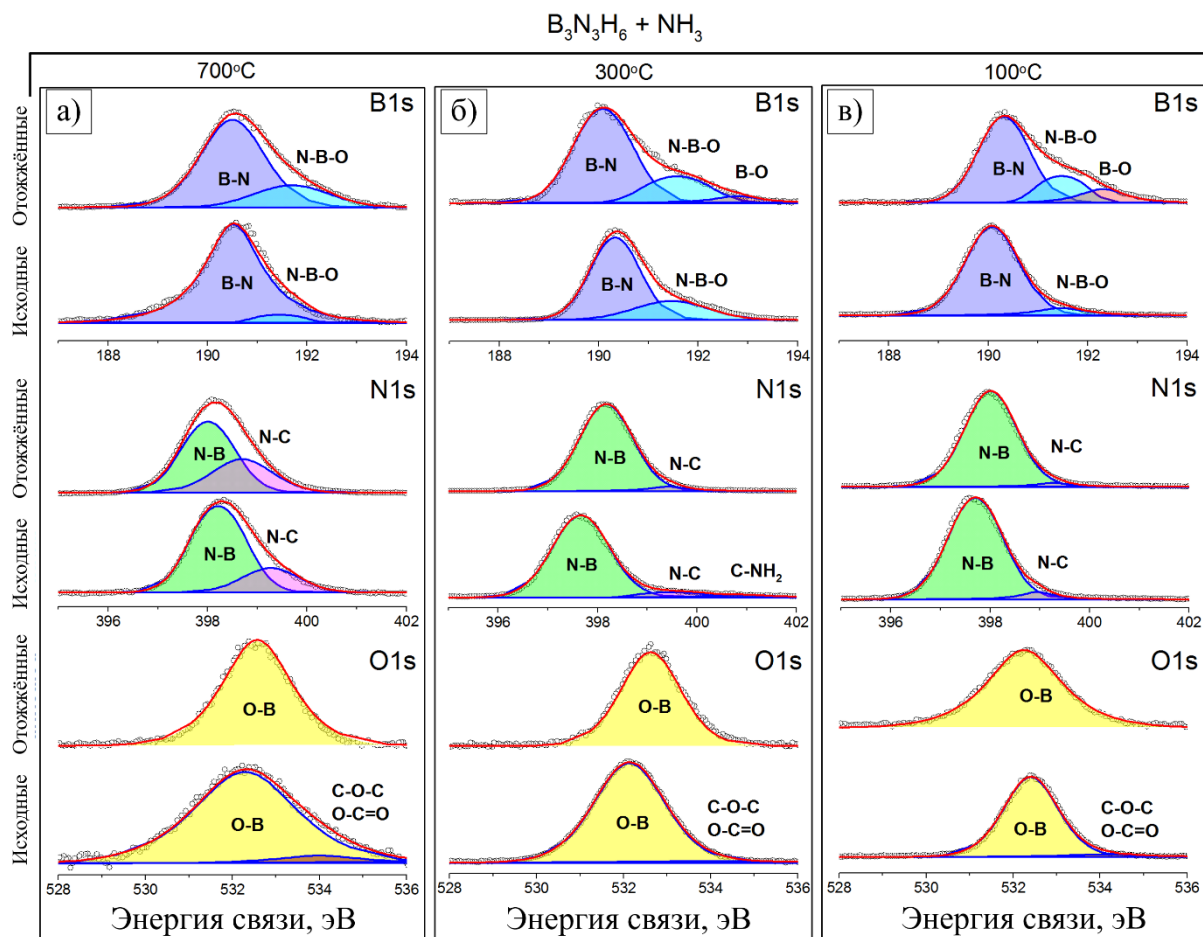


Рис. 57. B1s, N1s и O1s РФЭ-спектры до и после отжига в инертной атмосфере пленок, синтезированных при 700 (а), 300 (б), 100°C (в)

O1s РФЭ-спектры (рис. 57) представлены одним интенсивным компонентом при 532.3 ± 0.3 эВ, соответствующим связям кислорода с бором [10]. Таких атомов более 91%. В некоторых исходных образцах присутствуют атомы кислорода (до 9%), связанные с углеродом в структурах типа O–C=O и C–O–C (компонент спектра с центром в 534.0 ± 0.1 эВ) [11], которые не наблюдаются в спектрах отожженных пленок. Анализ разложения O1s-спектров РФЭС и концентрация атомов O представлены в табл. 18.

Исследование изменений структуры образцов до и после отжига проводилось с помощью метода рентгенофазового анализа в геометрии скользящего падения луча при $\omega = 2^\circ$. На дифрактограммах исходных образцов (рис. 3.58, черная линия) присутствуют два слабых уширенных рефлекса, соответствующие гексагональному нитриду бора [12,13]. Первый широкий рефлекс имеет максимум при 25.9° , что соответствует дифракции луча на плоскостях (002). Пик с максимумом при угле 42.5° отвечает дифракции на плоскостях (100) в h-BN. Интенсивность дифракционных пиков фазы h-BN в исходных образцах увеличивается с ростом температуры синтеза пленки, а их ширина уменьшается, что является следствием увеличения области когерентного

рассеяния. При максимальной температуре синтеза пленки являются нанокристаллическими с размером кристаллитов около 6–9 нм.

Т а б л и ц а 18

Тонкая структура спектров N1s и O1s пленок h-BN до и после термического отжига в инертной атмосфере

Исходная смесь	$T_{\text{син}}, ^\circ\text{C}$	Образец	$E, \text{эВ} (\%)$				
			N1s		O1s		
			Тип связи				
			N–B	N–C	C–NH ₂	O–B	O–C=O, C–O–C
В ₃ N ₃ H ₆ –NH ₃	700	исходный	398.2(77.1)	399.3(22.9)	–	532.3 (90.8)	534.0 (9.2)
		после отжига	398.0(65.1)	398.9(34.9)	–	532.5 (100)	–
	300	исходный	397.8(88.7)	399.5(6.2)	400.9(5.1)	532.1 (94.2)	533.9 (5.8)
		после отжига	398.2(94.9)	399.4(5.1)	–	532.6 (100)	–
	100	исходный	397.8(94.0)	399.0(6.0)	–	532.4 (93.8)	534.1 (6.2)
		после отжига	398.1(96.3)	399.1(3.4)	–	532.5 (100)	–

Примечание: $T_{\text{син}}$ – температура синтеза, E – энергия связи.

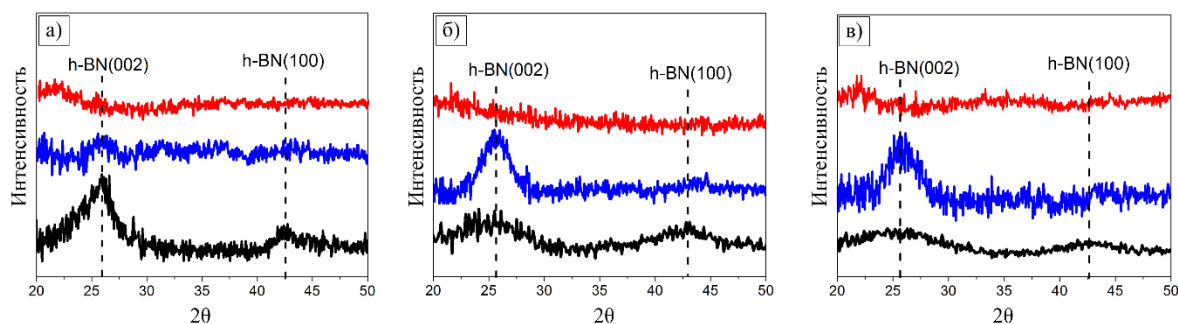


Рис. 58. Дифрактограммы исходных пленок (черная линия), полученных при 700 (а), 300 (б), 100°C (в), и после термического отжига в воздушной (красная линия) и инертной (синяя линия) атмосферах

На дифрактограммах низкотемпературных (100 и 300°C) образцов после отжига (рис. 58б, в) наблюдается значительное увеличение интенсивности рефлекса h-BN(002), связанное с процессом кристаллизации во время отжига, который происходит с увеличением размеров нанокристаллитов до 6–9 нм. Подобный эффект увеличения размеров кристаллитов при термическом отжиге подробно описан в работах [221,224]. Однако в случае термического воздействия на наностенки, полученные при 700°C, на дифрактограммах (рис. 58а) наблюдается обратная картина: уменьшается интенсивность рефлексов, что вызвано уменьшением размеров ОКР в образце. Данный эффект вызван окислением поверхностных слоев, приводящим к нарушениям идеальной слоистой структуры h-BN в кристаллитах. Так как высокотемпературный образец состоит

из наностенок и имеет большую площадь контакта с газовой фазой, процесс окисления затрагивает значительный объем пленки в отличие от низкотемпературных образцов, где площадь контакта гораздо меньше. Также окисленный верхний слой может препятствовать дальнейшему протеканию реакции с кислородом.

Люминесцентные свойства

Люминесцентные свойства h-BN пленок и наностенок были исследованы с помощью спектроскопии катодолюминесценции. На рис. 59 приведены спектры катодолюминесценции при комнатной температуре образцов до и после отжига, показывающие интенсивное излучение в ультрафиолетовой области, интенсивность которого изменяется после термического воздействия. Черной линией обозначены спектры исходных образцов, красной и синей – спектры после отжига на воздухе и в аргоне, соответственно. Для улучшения восприятия некоторые спектры были умножены на коэффициенты, которые указаны на рисунках.

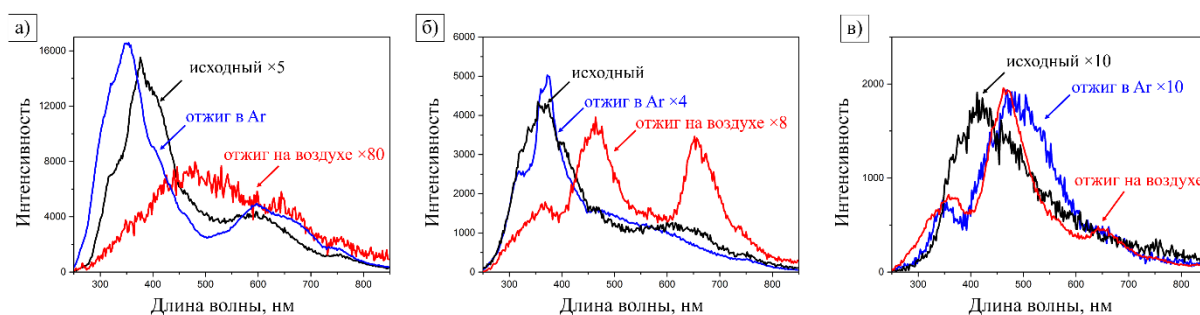


Рис. 59. Спектры катодолюминесценции исходных пленок (черная линия), полученных при 700 (а), 300 (б) и 100°C (в), и после термического отжига в воздушной (красная линия) и инертной (синяя линия) атмосферах

Спектры образцов после отжига на воздухе представлены слабоинтенсивными компонентами при ~360, ~460 и ~650 нм и мало отличимы друг от друга. Все эти полосы эмиссии характерны для оптических переходов в пленках оксида кремния, образовавшихся после полного испарения нитрида бора [258–260]. Также наличие SiO_x было подтверждено с помощью РФЭС и описано выше.

Спектры катодолюминесценции исходных образцов до и после отжига в инертной атмосфере состоят из доминантной интенсивной полосы при ~370 нм и малоинтенсивной полосы при ~600 нм. Доминантная полоса является суперпозицией пиков эмиссии, связанных с наличием собственных дефектов - вакансий В или N, и примесей кислорода, который также может встраиваться в структуру h-BN в процессе отжига. Малоинтенсивный пик, вероятнее, всего связан с наличием sp³-структуры BN и малым размером кристаллитов.

После отжига в инертной атмосфере в спектрах люминесценции наблюдается существенное изменение интенсивности эмиссии. Во-первых, для спектров образцов, полученных при 100

и 300°C, после отжига интенсивность уменьшается в 4–10 раз по сравнению с интенсивностью эмиссии исходного образца. Увеличение интенсивности эмиссии и сдвиг доминантной полосы в УФ область наностенок, полученных при 700°C, связаны с особенностями морфологии образца и внедрением большого количества кислорода в структуру наностенок, приводящее к излучательным переходам [234]. Изменение интенсивности широкой полосы при ~600 нм может быть связано с уменьшением размеров нанокристаллитов, показанным выше с помощью РФА [235]. Таким образом, отжиг наностенок h-BN приводит к деградации их эмиссионных свойств, и только высокотемпературные БННСт после отжига в аргоне при 1100°C приобретают улучшенные эмиссионные свойства.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены границы областей существования фазовых комплексов различного состава, рассчитаны составы газовой фазы и осадков в системах В–N–H–O, В–N–H–O–Si, В–N–H–O–Ga–As и В–N–H–O–М (где М – Fe, Co или Ni) методом термодинамического моделирования процесса осаждения из газовой фазы с использованием в качестве исходной смеси боразина и аммиака в соотношении 1:1 и учетом влияния остаточной атмосферы в реакторе и материала подложки. Показано, что остаточная атмосфера может влиять на состав пленки. Образование конденсированных фаз при взаимодействии материала подложки (рассмотрены случаи подложек из Si, Fe и Co) с газовой фазой может приводить к возникновению переходного слоя, наличие которого было подтверждено экспериментально для случая кремниевой подложки.
2. Разработаны и реализованы низкотемпературные методики синтеза наностенок h-BN на поверхности различных подложек (Si(100), GaAs(100), Si(100)/Ni) с использованием метода плазмохимического осаждения из газовой фазы и смесей борорганических соединений: триэтиламинборана или боразина с аммиаком.
3. Показано, что структура наностенок h-BN зависит от типа исходного соединения: наностенки состоят из стопок слоев h-BN или хаотично ориентированных слоистых кристаллитов h-BN при синтезе из триэтиламинборана или боразина, соответственно.
4. Установлено, что температура синтеза является ключевым параметром для управления морфологическим типом наностенок h-BN. Вертикально ориентированные наностенки h-BN с лабиринтоподобной морфологией были получены из смеси триэтиламинборана и аммиака в интервале температур 400–600°C. Увеличение температуры синтеза до 700°C приводило к получению хаотично ориентированных наностенок с волнистой морфологией. В случае осаждения из смеси $B_3N_3H_6-NH_3$ полученные наностенки имели лабиринтоподобную морфологию в интервале температур 400–700°C.
5. Проведено исследование зависимости свойств наностенок h-BN от их морфологии и структуры. Определено, что:
 - вертикально ориентированные наностенки h-BN с лабиринтоподобной морфологией обладают высокой термической стабильностью и сохраняют исходную морфологию при отжиге вплоть до 1100°C. Наличие в атмосфере отжига кислорода (до 0.01 об.%) приводит к частичному окислению наностенок, в результате которого атомы кислорода замещают атомы азота в структуре h-BN. Это вызывает нарушение слоистой структуры и деструкцию кристаллитов хаотично ориентированных наностенок. При высокой концентрации кислорода (около 21 об.%) наностенки h-BN остаются стабильными до температуры 600°C, выше которой наблюдалась деструкция образцов вне зависимости от их морфологии и структуры;

- морфология и структура наностенок h-BN существенно влияет на интенсивность и расположение пиков катодолюминесценции. Длина волны наиболее интенсивной полосы люминесценции изменяется от 350 до 550 нм. Показано, что увеличение концентрации кислородсодержащих связей после отжига приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции наностенок с лабиринтоподобной морфологией, что делает их перспективными для создания излучателей, работающих при высокой температуре;
- антибактериальная активность наностенок h-BN против грамотрицательных бактерий зависит от их морфологии. Показано, что процент выживших бактерий после 1 часа взаимодействия с наностенками лабиринтоподобной морфологией составил $57.4 \pm 9.1\%$. Количество выживших бактерий в случае наностенок с волнистой морфологией – $51.7 \pm 8.2\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящего исследования предложены новые подходы для низкотемпературного синтеза материалов на основе слоев гексагонального нитрида бора с различной ориентацией и исследованы их термические, люминесцентные и антибактериальные свойства. Изменение типа исходного борорганического соединения, температуры подложки и длительности синтеза позволяет контролировать строение и морфологию наностенок h-BN. Проведенные исследования показали, что БННСт обладают высокой термической стабильностью, катодолюминесценцией в УФ и синей областях спектра, а также значительной антибактериальной активностью против грамотрицательных бактерий.

Полученные результаты носят фундаментальный интерес, связанный с управлением функциональными свойствами через синтез материала с определенными структурой и морфологией. Разработанная методика плазмохимического осаждения с использованием триэтиламинборана является первым примером получения наностенок h-BN при температуре ниже 500°C. Также впервые были продемонстрированы антибактериальные свойства БННСт и возможность их допирования кислородом в процессе термического отжига. Дальнейшие исследования методов синтеза и свойств наностенок h-BN представляет несомненный интерес в связи с возможностью создания гибридных структур с различными материалами, в том числе органическими, перспективных для использования в катализе, электронике, фотонике и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu Y., Qiao P., Chong T., Shen Z. Carbon Nanowalls Grown by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *Adv. Mater.* - 2002. - V. 14. - N. 1. - P. 64–67.
2. VijaiBharathy P., Chang Y.-Y., Nataraj D., Yang Q., Yang S.-M., Mangalaraj D., Yang L., Webster T.J. Effect of nickel incorporation on structural, nanomechanical and biocompatible properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared by low energy biased target ion beam deposition // *Thin Solid Films.* - 2010. - V. 519. - N. 5. - P. 1623–1628.
3. Ando Y., Zhao X., Ohkohchi M. Production of petal-like graphite sheets by hydrogen arc discharge // *Carbon N. Y.* - 1997. - V. 35. - N. 1. - P. 153–158.
4. Guo X., Qin S., Bai S., Yue H., Li Y., Chen Q., Li J., He D. Vertical graphene nanosheets synthesized by thermal chemical vapor deposition and the field emission properties // *J. Phys. D. Appl. Phys.* - 2016. - V. 49. - N. 38. - P. 385301.
5. Shang N.G., Au F.C.K., Meng X.M., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. Uniform carbon nanoflake films and their field emissions // *Chem. Phys. Lett.* - 2002. - V. 358. - N. 3–4. - P. 187–191.
6. Itoh T. Synthesis of carbon nanowalls by hot-wire chemical vapor deposition // *Thin Solid Films.* - 2011. - V. 519. - N. 14. - P. 4589–4593.
7. Shimabukuro S., Hatakeyama Y., Takeuchi M., Itoh T., Nonomura S. Effect of hydrogen dilution in preparation of carbon nanowall by hot-wire CVD // *Thin Solid Films.* - 2008. - V. 516. - N. 5. - P. 710–713.
8. Itoh T., Shimabukuro S., Kawamura S., Nonomura S. Preparation and electron field emission of carbon nanowall by Cat-CVD // *Thin Solid Films.* - 2006. - V. 501. - N. 1–2. - P. 314–317.
9. Shimabukuro S., Hatakeyama Y., Takeuchi M., Itoh T., Nonomura S. Preparation of Carbon Nanowall by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition and Effects of Substrate Heating Temperature and Filament Temperature // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2008. - V. 47. - N. 11. - P. 8635–8640.
10. Itoh T., Nakanishi Y., Ito T., Vetushka A., Ledinský M., Fejfar A., Kočka J., Nonomura S. Electrical properties of carbon nanowall films // *J. Non. Cryst. Solids.* - 2012. - V. 358. - N. 17. - P. 2548–2551.
11. Cappelli E., Orlando S., Mattei G., Scilletta C., Corticelli F., Ascarelli P. Nano-structured oriented carbon films grown by PLD and CVD methods // *Appl. Phys. A.* - 2004. - V. 79. - N. 8. - P. 2063–2068.
12. Giorgi L., Makris T., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E. Electrochemical properties of carbon nanowalls synthesized by HF-CVD // *Sensors Actuators B Chem.* - 2007. - V. 126. - N. 1. - P. 144–152.
13. Dikonimos T., Giorgi L., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E., Rossi R. DC plasma enhanced growth of oriented carbon nanowall films by HFCVD // *Diam. Relat. Mater.* - 2007. - V. 16. - N. 4–7. - P. 1240–1243.
14. Lisi N., Giorgi R., Re M., Dikonimos T., Giorgi L., Salernitano E., Gagliardi S., Tatti F. Carbon nanowall growth on carbon paper by hot filament chemical vapour deposition and its microstructure // *Carbon N. Y.* - 2011. - V. 49. - N. 6. - P. 2134–2140.
15. Natali M., Passeri D., Rossi M., Dikonimos T., Lisi N. Plasma enhanced hot filament CVD growth of thick carbon nanowall layers // *AIP Conf. Proc.* - 2017. - V. 1873. - P. 20006.

16. Shimabukuro S., Hatakeyama Y., Takeuchi M., Itoh T., Nonomura S. Preparation of Carbon Nanowall by Hot-Wire Chemical Vapor Deposition and Effects of Substrate Heating Temperature and Filament Temperature // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2008. - V. 47. - N. 11. - P. 8635–8640.
17. Cappelli E., Orlando S., Mattei G., Scilletta C., Corticelli F., Ascarelli P. Nano-structured oriented carbon films grown by PLD and CVD methods // *Appl. Phys. A.* - 2004. - V. 79. - N. 8. - P. 2063–2068.
18. Dikonimos T., Giorgi L., Giorgi R., Lisi N., Salernitano E., Rossi R. DC plasma enhanced growth of oriented carbon nanowall films by HFCVD // *Diam. Relat. Mater.* - 2007. - V. 16. - N. 4–7. - P. 1240–1243.
19. Natali M., Passeri D., Rossi M., Dikonimos T., Lisi N. Plasma enhanced hot filament CVD growth of thick carbon nanowall layers // *AIP Conf. Proc.* - 2017. - V. 1873. - P. 20006.
20. Wu Y., Yang B. Effects of Localized Electric Field on the Growth of Carbon Nanowalls // *Nano Lett.* - 2002. - V. 2. - N. 4. - P. 355–359.
21. Wu B.Y., Yang B., Han G., Zong B., Ni H., Luo P., Chong T. Fabrication of a Class of Nanostructured Materials Using Carbon Nanowalls as the Templates // *Adv. Funct. Mater.* - 2002. - V. 12. - N. 8. - P. 489–494.
22. Wu Y., Wang H., Choong C. Growth of Two-Dimensional Carbon Nanostructures and Their Electrical Transport Properties at Low Temperature // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2011. - V. 50. - P. 01AF02.
23. Suzuki S., Chatterjee A., Cheng C., Yoshimura M. Effect of Hydrogen on Carbon Nanowall Growth by Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 2011. - V. 50. - P. 01AF08.
24. Chuang A.T.H., Boskovic B.O., Robertson J. Freestanding carbon nanowalls by microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition // *Diam. Relat. Mater.* - 2006. - V. 15. - N. 4–8. - P. 1103–1106.
25. Chuang A.T.H., Robertson J., Boskovic B.O., Koziol K.K.K. Three-dimensional carbon nanowall structures // *Appl. Phys. Lett.* - 2007. - V. 90. - N. 12. - P. 123107.
26. Hiramatsu M., Hori M. Carbon Nanowalls: Synthesis and emerging applications. Vienna: Springer Vienna, - 2010. 166 p.
27. Cheng C.Y., Nakashima M., Teii K. Low threshold field emission from nanocrystalline diamond/carbon nanowall composite films // *Diam. Relat. Mater.* - 2012. - V. 27–28. - P. 40–44.
28. Hassan S., Suzuki M., Mori S., El-Moneim A.A. MnO₂/carbon nanowall electrode for future energy storage application: effect of carbon nanowall growth period and MnO₂ mass loading // *RSC Adv.* - 2014. - V. 4. - N. 39. - P. 20479–20488.
29. Li J., Su S., Zhou L., Kunderát V., Abbot A.M., Mushtaq F., Ouyang D., James D., Roberts D., Ye H. Carbon nanowalls grown by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition during the carbonization of polyacrylonitrile fibers // *J. Appl. Phys.* - 2013. - V. 113. - N. 2. - P. 24313.
30. Kim S.Y., Choi W.S., Lee J.-H., Hong B. Substrate temperature effect on the growth of carbon nanowalls synthesized via microwave PECVD // *Mater. Res. Bull.* - 2014. - V. 58. - P. 112–116.
31. Li J., Zhu M., Wang Z., Ono T. Engineering micro-supercapacitors of graphene nanowalls/Ni heterostructure based on microfabrication technology // *Appl. Phys. Lett.* - 2016. - V. 109. - N.

15. - P. 153901.
32. Lee S., Choi W.S. Growth of Carbon Nanowalls on Metal-Coated Substrates via Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. Nanosci. Nanotechnol.* - 2014. - V. 14. - N. 12. - P. 9174–9177.
33. Lu C., Dong Q., Tulugan K., Park Y.M., More M.A., Kim J., Kim T.G. Characteristic Study of Boron Doped Carbon Nanowalls Films Deposited by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. Nanosci. Nanotechnol.* - 2016. - V. 16. - N. 2. - P. 1680–1684.
34. Zhu M., Wang J., Outlaw R.A., Hou K., Manos D.M., Holloway B.C. Synthesis of carbon nanosheets and carbon nanotubes by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // *Diam. Relat. Mater.* - 2007. - V. 16. - N. 2. - P. 196–201.
35. Wang J.J., Zhu M.Y., Outlaw R.A., Zhao X., Manos D.M., Holloway B.C., Mammana V.P. Free-standing subnanometer graphite sheets // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V. 85. - N. 7. - P. 1265–1267.
36. Wang S., Wang J., Miraldo P., Zhu M., Outlaw R., Hou K., Zhao X., Holloway B.C., Manos D., Tyler T., Shenderova O., Ray M., Dalton J., McGuire G. High field emission reproducibility and stability of carbon nanosheets and nanosheet-based backgated triode emission devices // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 89. - N. 18. - P. 183103.
37. Zhu M., Wang J., Holloway B.C., Outlaw R.A., Zhao X., Hou K., Shutthanandan V., Manos D.M. A mechanism for carbon nanosheet formation // *Carbon N. Y.* - 2007. - V. 45. - N. 11. - P. 2229–2234.
38. Lehmann K., Yurchenko O., Urban G. Effect of the aromatic precursor flow rate on the morphology and properties of carbon nanostructures in plasma enhanced chemical vapor deposition // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6. - N. 39. - P. 32779–32788.
39. Lehmann K., Yurchenko O., Heilemann A., Vierrath S., Zielke L., Thiele S., Fischer A., Urban G. High surface hierarchical carbon nanowalls synthesized by plasma deposition using an aromatic precursor // *Carbon N. Y.* - 2017. - V. 118. - P. 578–587.
40. Zhu M.Y., Outlaw R.A., Bagge-Hansen M., Chen H.J., Manos D.M. Enhanced field emission of vertically oriented carbon nanosheets synthesized by C_2H_2/H_2 plasma enhanced CVD // *Carbon N. Y.* - 2011. - V. 49. - N. 7. - P. 2526–2531.
41. Song X., Liu J., Yu L., Yang J., Fang L., Shi H., Du C., Wei D. Direct versatile PECVD growth of graphene nanowalls on multiple substrates // *Mater. Lett.* - 2014. - V. 137. - P. 25–28.
42. Song X., Wang M., Wei D., Liu D., Shi H., Hu C., Fang L., Zhang W., Du C. Enhanced photoelectrochemical properties of graphene nanowalls–CdS composite materials // *J. Alloys Compd.* - 2015. - V. 651. - P. 230–236.
43. Nong J., Wei W., Song X., Tang L., Yang J., Sun T., Yu L., Luo W., Li C., Wei D. Direct growth of graphene nanowalls on silica for high-performance photo-electrochemical anode // *Surf. Coatings Technol.* - 2017. - V. 320. - P. 579–583.
44. Gao J.M., Song X.F., Hu J., Guo S.C., Fang L., Wu F., Wei D.P. Superhydrophobic graphenic carbon nanowalls fabricated by one-step PECVD // *Mater. Lett.* - 2016. - V. 184. - P. 273–277.
45. Yang C., Bi H., Wan D., Huang F., Xie X., Jiang M. Direct PECVD growth of vertically erected graphene walls on dielectric substrates as excellent multifunctional electrodes // *J. Mater. Chem. A.* - 2013. - V. 1. - N. 3. - P. 770–775.
46. Hiramatsu M., Hori M. Fabrication of carbon nanowalls using novel plasma processing // *Jpn. J.*

- Appl. Phys. - 2006. - V. 45. - N. 6 B. - P. 5522–5527.
47. Hiramatsu M., Shiji K., Amano H., Hori M. Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection // Appl. Phys. Lett. - 2004. - V. 84. - N. 23. - P. 4708–4710.
 48. Kondo S., Hori M., Yamakawa K., Den S., Kano H., Hiramatsu M. Highly reliable growth process of carbon nanowalls using radical injection plasma-enhanced chemical vapor deposition // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. - 2008. - V. 26. - N. 4. - P. 1294.
 49. Takeuchi W., Sasaki H., Kato S., Takashima S., Hiramatsu M., Hori M. Development of measurement technique for carbon atoms employing vacuum ultraviolet absorption spectroscopy with a microdischarge hollow-cathode lamp and its application to diagnostics of nanographene sheet material formation plasmas // J. Appl. Phys. - 2009. - V. 105. - N. 11. - P. 113305.
 50. Takeuchi W., Ura M., Hiramatsu M., Tokuda Y., Kano H., Hori M. Electrical conduction control of carbon nanowalls // Appl. Phys. Lett. - 2008. - V. 92. - N. 21. - P. 213103.
 51. Naito S., Ikeda M., Ito N., Hattori T., Goto T. Effect of Rare Gas Dilution on CH₃ Radical Density in RF-Discharge CH₄ Plasma // Jpn. J. Appl. Phys. - 1993. - V. 32. - N. Part 1, No. 12A. - P. 5721–5725.
 52. Tachibana K. Detection of H Atoms in RF-Discharge SiH₄, CH₄ and H₂ Plasmas by Two-Photon Absorption Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys. - 1994. - V. 33. - P. 4329–4334.
 53. Ikeda M., Hori M., Goto T., Inayoshi M., Koji Yamada, Hiramatsu M., Masahito Nawata. Synthesis of Diamond Using RF Magnetron Methanol Plasma Chemical Vapor Deposition Assisted by Hydrogen Radical Injection // Jpn. J. Appl. Phys. - 1995. - V. 34. - N. Part 1, No. 5A. - P. 2484–2488.
 54. Hiramatsu M., Inayoshi M., Yamada K., Mizuno E., Nawata M., Ikeda M., Hori M., Goto T. Hydrogen-radical-assisted radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition system for diamond formation // Rev. Sci. Instrum. - 1996. - V. 67. - N. 6. - P. 2360–2365.
 55. Yu K., Bo Z., Lu G., Mao S., Cui S., Zhu Y., Chen X., Ruoff R.S., Chen J. Growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure for one-step gas sensor fabrication // Nanoscale Res. Lett. - 2011. - V. 6. - N. 1. - P. 202.
 56. Bo Z., Yu K., Lu G., Wang P., Mao S., Chen J. Understanding growth of carbon nanowalls at atmospheric pressure using normal glow discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition // Carbon N. Y. - 2011. - V. 49. - N. 6. - P. 1849–1858.
 57. Bo Z., Yu K., Lu G., Cui S., Mao S., Chen J. Vertically oriented graphene sheets grown on metallic wires for greener corona discharges: lower power consumption and minimized ozone emission // Energy Environ. Sci. - 2011. - V. 4. - N. 7. - P. 2525.
 58. Meško M., Vretenár V., Kotrusz P., Hulman M., Šoltýs J., Skákalová V. Carbon nanowalls synthesis by means of atmospheric dcPECVD method // Phys. Status Solidi. - 2012. - V. 249. - N. 12. - P. 2625–2628.
 59. Meško M., Vretenár V., Kotrusz P., Hulman M., Skákalová V. Synthesis of carbon nanowalls on macroporous nickel foam by atmospheric glow discharge chemical vapour deposition // Phys. Status Solidi. - 2014. - V. 251. - N. 5. - P. 933–936.
 60. Krivchenko V.A., Pilevsky A.A., Rakhimov A.T., Seleznev B. V., Suetin N. V., Timofeyev M.A., Bespalov A. V., Golikova O.L. Nanocrystalline graphite: Promising material for high

- current field emission cathodes // *J. Appl. Phys.* - 2010. - V. 107. - N. 1. - P. 14315.
61. Krivchenko V., Shevnin P., Pilevsky A., Egorov A., Suetin N., Sen V., Evlashin S., Rakhimov A. Influence of the growth temperature on structural and electron field emission properties of carbon nanowall/nanotube films synthesized by catalyst-free PECVD // *J. Mater. Chem.* - 2012. - V. 22. - N. 32. - P. 16458.
 62. Mironovich K. V., Itkis D.M., Semenenko D.A., Dagesian S.A., Yashina L. V., Kataev E.Y., Mankelevich Y.A., Suetin N. V., Krivchenko V.A. Tailoring of the carbon nanowall microstructure by sharp variation of plasma radical composition // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - V. 16. - N. 46. - P. 25621–25627.
 63. Banerjee D., Mukherjee S., Chattopadhyay K.K. Synthesis of amorphous carbon nanowalls by DC-PECVD on different substrates and study of its field emission properties // *Appl. Surf. Sci.* - 2011. - V. 257. - N. 8. - P. 3717–3722.
 64. Wang H.-X., Jiang N., Zhang H., Hiraki A., Bu R.A. Fabrication of carbon nanoneedle and carbon nanowall mixture film with two-step growth method // *Mater. Lett.* - 2011. - V. 65. - N. 1. - P. 78–81.
 65. Wang H., Jiang N., Zhang H., Hiraki A., Bu R. Fabrication of a three-dimensional complex carbon nanoneedle from carbon nanowalls // *Appl. Surf. Sci.* - 2010. - V. 257. - N. 5. - P. 1804–1807.
 66. Tzeng Y., Chen W.L., Wu C., Lo J.-Y., Li C.-Y. The synthesis of graphene nanowalls on a diamond film on a silicon substrate by direct-current plasma chemical vapor deposition // *Carbon N. Y.* - 2013. - V. 53. - P. 120–129.
 67. Kurita S., Yoshimura A., Kawamoto H., Uchida T., Kojima K., Tachibana M., Molina-Morales P., Nakai H. Raman spectra of carbon nanowalls grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* - 2005. - V. 97. - N. 10. - P. 104320.
 68. Jiang N., Wang H.X., Zhang H., Sasaoka H., Nishimura K. Characterization and surface modification of carbon nanowalls // *J. Mater. Chem.* - 2010. - V. 20. - N. 24. - P. 5070.
 69. Obraztsov A.N., Zolotukhin A.A., Ustinov A.O., Volkov A.P., Svirko Y., Jefimovs K. DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD // *Diam. Relat. Mater.* - 2003. - V. 12. - N. 3–7. - P. 917–920.
 70. Chi Y.W., Hu C.C., Shen H.H., Huang K.P. New Approach for High-Voltage Electrical Double-Layer Capacitors Using Vertical Graphene Nanowalls with and without Nitrogen Doping // *Nano Lett.* - 2016. - V. 16. - N. 9. - P. 5719–5727.
 71. Tian F., Li H., Li M., Li C., Lei Y., Yang B. A tantalum electrode coated with graphene nanowalls for simultaneous voltammetric determination of dopamine, uric acid, L-tyrosine, and hydrochlorothiazide // *Microchim. Acta.* - 2017. - V. 184. - N. 6. - P. 1611–1619.
 72. Vizireanu S., Ionita M.D., Ionita R.E., Stoica S.D., Teodorescu C.M., Husanu M.A., Apostol N.G., Baibarac M., Panaitescu D., Dinescu G. Aging phenomena and wettability control of plasma deposited carbon nanowall layers // *Plasma Process. Polym.* - 2017. - P. 1700023.
 73. Vizireanu S., Mitu B., Luculescu C.R., Nistor L.C., Dinescu G. PECVD synthesis of 2D nanostructured carbon material // *Surf. Coatings Technol.* - 2012. - V. 211. - P. 2–8.
 74. Mori T., Hiramatsu M., Yamakawa K., Takeda K., Hori M. Fabrication of carbon nanowalls using electron beam excited plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Diam. Relat. Mater.* - 2008. - V. 17. - N. 7–10. - P. 1513–1517.

75. Zhou J., Gao X., Liu R., Xie Z., Yang J., Zhang S., Zhang G., Liu H., Li Y., Zhang J., Liu Z. Synthesis of Graphdiyne Nanowalls Using Acetylenic Coupling Reaction // *J. Am. Chem. Soc.* - 2015. - V. 137. - N. 24. - P. 7596–7599.
76. Russo P., Xiao M., Zhou N.Y. Carbon nanowalls: A new material for resistive switching memory devices // *Carbon N. Y.* - 2017. - V. 120. - P. 54–62.
77. Zhang H., Kikuchi N., Kogure T., Kusano E. Growth of carbon with vertically aligned nanoscale flake structure in capacitively coupled rf glow discharge // *Vacuum.* - 2008. - V. 82. - N. 8. - P. 754–759.
78. Bo Z., Yang Y., Chen J., Yu K., Yan J., Cen K. Plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis of vertically oriented graphene nanosheets // *Nanoscale.* - 2013. - V. 5. - N. 12. - P. 5180.
79. Bo Z., Mao S., Jun Han Z., Cen K., Chen J., Ostrikov K. (Ken). Emerging energy and environmental applications of vertically-oriented graphenes // *Chem. Soc. Rev.* - 2015. - V. 44. - N. 8. - P. 2108–2121.
80. Malesevic A., Vitchev R., Schouteden K., Volodin A., Zhang L., Tendeloo G. Van, Vanhulsel A., Haesendonck C. Van. Synthesis of few-layer graphene via microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition // *Nanotechnology.* - 2008. - V. 19. - N. 30. - P. 305604.
81. Davami K., Shaygan M., Kheirabi N., Zhao J., Kovalenko D.A., Rummeli M.H., Opitz J., Cuniberti G., Lee J.-S., Meyyappan M. Synthesis and characterization of carbon nanowalls on different substrates by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition // *Carbon N. Y.* - 2014. - V. 72. - P. 372–380.
82. Cai M., Outlaw R.A., Butler S.M., Miller J.R. A high density of vertically-oriented graphenes for use in electric double layer capacitors // *Carbon N. Y.* - 2012. - V. 50. - N. 15. - P. 5481–5488.
83. Ghosh S., Ganesan K., Polaki S.R., Mathews T., Dhara S., Kamruddin M., Tyagi A.K. Influence of substrate on nucleation and growth of vertical graphene nanosheets // *Appl. Surf. Sci.* - 2015. - V. 349. - P. 576–581.
84. Meyyappan M., Delzeit L., Cassell A., Hash D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review // *Plasma Sources Sci. Technol.* - 2003. - V. 12. - N. 2. - P. 205–216.
85. Кривченко В.А. Плазмохимическое осаждение углеродных нано- и микроструктур для применения в электронике. МГУ, - 2010. 1-29 p.
86. Zhao J., Shaygan M., Eckert J., Meyyappan M., Rummeli M.H. A growth mechanism for free-standing vertical graphene // *Nano Lett.* - 2014. - V. 14. - P. 3064–3071.
87. Wang Y., Li J., Song K. Study on formation and photoluminescence of carbon nanowalls grown on silicon substrates by hot filament chemical vapor deposition // *J. Lumin.* - 2014. - V. 149. - P. 258–263.
88. Ostrikov K., Neyts E.C., Meyyappan M. Plasma nanoscience: from nano-solids in plasmas to nano-plasmas in solids // *Adv. Phys.* - 2013. - V. 62. - N. 2. - P. 113–224.
89. Yu K., Wang P., Lu G., Chen K.-H., Bo Z., Chen J. Patterning Vertically Oriented Graphene Sheets for Nanodevice Applications // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - V. 2. - N. 6. - P. 537–542.
90. Ghosh S., Polaki S.R., Kumar N., Amirthapandian S., Kamruddin M., Ostrikov K. (Ken). Process-specific mechanisms of vertically oriented graphene growth in plasmas // *Beilstein J. Nanotechnol.* - 2017. - V. 8. - N. 1. - P. 1658–1670.

91. Cai M., Outlaw R.A., Quinlan R.A., Premathilake D., Butler S.M., Miller J.R. Fast Response, Vertically Oriented Graphene Nanosheet Electric Double Layer Capacitors Synthesized from C_2H_2 // *ACS Nano*. - 2014. - V. 8. - N. 6. - P. 5873–5882.
92. Mironovich K. V., Krivchenko V.A., Voronin P. V., Evlashin S.A. Secondary Nucleation on Nanostructured Carbon Films in the Plasma of Direct Current. - 2014. - V. 5. - N. 1. - P. 172–177.
93. Mao S., Yu K., Chang J., Steeber D.A., Ocola L.E., Chen J. Direct Growth of Vertically-oriented Graphene for Field-Effect Transistor Biosensor // *Sci. Rep.* - 2013. - V. 3. - N. 1. - P. 1696.
94. Shang N.G., Papakonstantinou P., McMullan M., Chu M., Stamboulis A., Potenza A., Dhessi S.S., Marchetto H. Catalyst-Free Efficient Growth, Orientation and Biosensing Properties of Multilayer Graphene Nanoflake Films with Sharp Edge Planes // *Adv. Funct. Mater.* - 2008. - V. 18. - N. 21. - P. 3506–3514.
95. Akhavan O., Ghaderi E., Rahighi R. Toward Single-DNA Electrochemical Biosensing by Graphene Nanowalls // *ACS Nano*. - 2012. - V. 6. - N. 4. - P. 2904–2916.
96. Rider A.E., Kumar S., Furman S.A., Ostrikov K. (Ken). Self-organized Au nanoarrays on vertical graphenes: an advanced three-dimensional sensing platform // *Chem. Commun.* - 2012. - V. 48. - N. 21. - P. 2659.
97. Seo D.H., Rider A.E., Kumar S., Randeniya L.K., Ostrikov K. Vertical graphene gas- and biosensors via catalyst-free, reactive plasma reforming of natural honey // *Carbon N. Y.* - 2013. - V. 60. - P. 221–228.
98. Yang T., Chen H., Yang R., Wang X., Nan F., Jiao K. The effect of material composition of 3-dimensional graphene oxide and self-doped polyaniline nanocomposites on DNA analytical sensitivity // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. - 2015. - V. 133. - P. 24–31.
99. Siuzdak K., Ficek M., Sobaszek M., Ryl J., Gnyba M., Niedziałkowski P., Malinowska N., Karczewski J., Bogdanowicz R. Boron-Enhanced Growth of Micron-Scale Carbon-Based Nanowalls: A Route toward High Rates of Electrochemical Biosensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. - 2017. - V. 9. - N. 15. - P. 12982–12992.
100. Zhang Y.-H., Chen Y.-B., Zhou K.-G., Liu C.-H., Zeng J., Zhang H.-L., Peng Y. Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study // *Nanotechnology*. - 2009. - V. 20. - N. 18. - P. 185504.
101. Bo Z., Yuan M., Mao S., Chen X., Yan J., Cen K. Decoration of vertical graphene with tin dioxide nanoparticles for highly sensitive room temperature formaldehyde sensing // *Sensors Actuators B Chem.* - 2018. - V. 256. - P. 1011–1020.
102. Miller J.R., Outlaw R.A., Holloway B.C. Graphene Double-Layer Capacitor with ac Line-Filtering Performance // *Science (80-.)*. - 2010. - V. 329. - N. 5999. - P. 1637–1639.
103. Ren G., Pan X., Bayne S., Fan Z. Kilohertz ultrafast electrochemical supercapacitors based on perpendicularly-oriented graphene grown inside of nickel foam // *Carbon N. Y.* - 2014. - V. 71. - P. 94–101.
104. Seo D.H., Han Z.J., Kumar S., Ostrikov K.K. Structure-Controlled, Vertical Graphene-Based, Binder-Free Electrodes from Plasma-Reformed Butter Enhance Supercapacitor Performance // *Adv. Energy Mater.* - 2013. - V. 3. - N. 10. - P. 1316–1323.
105. Seo D.H., Yick S., Han Z.J., Fang J.H., Ostrikov K.K. Synergistic Fusion of Vertical Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes for High-Performance Supercapacitor Electrodes //

- ChemSusChem. - 2014. - V. 7. - N. 8. - P. 2317–2324.
106. Xiong G., Hembram K.P.S.S., Reifenger R.G., Fisher T.S. MnO₂-coated graphitic petals for supercapacitor electrodes // *J. Power Sources*. - 2013. - V. 227. - P. 254–259.
 107. Chang H.-C., Chang H.-Y., Su W.-J., Lee K.-Y., Shih W.-C. Preparation and electrochemical characterization of NiO nanostructure-carbon nanowall composites grown on carbon cloth // *Appl. Surf. Sci.* - 2012. - V. 258. - N. 22. - P. 8599–8602.
 108. Dinh T.M., Achour A., Vizireanu S., Dinescu G., Nistor L., Armstrong K., Guay D., Pech D. Hydrous RuO₂/carbon nanowalls hierarchical structures for all-solid-state ultrahigh-energy-density micro-supercapacitors // *Nano Energy*. - 2014. - V. 10. - P. 288–294.
 109. Xiong G., Meng C., Reifenger R.G., Irazoqui P.P., Fisher T.S. Graphitic Petal Electrodes for All-Solid-State Flexible Supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* - 2014. - V. 4. - N. 3. - P. 1300515.
 110. Bo Z., Zhu W., Ma W., Wen Z., Shuai X., Chen J., Yan J., Wang Z., Cen K., Feng X. Vertically Oriented Graphene Bridging Active-Layer/Current-Collector Interface for Ultrahigh Rate Supercapacitors // *Adv. Mater.* - 2013. - V. 25. - N. 40. - P. 5799–5806.
 111. Xiao X., Liu P., Wang J.S., Verbrugge M.W., Balogh M.P. Vertically aligned graphene electrode for lithium ion battery with high rate capability // *Electrochem. commun.* - 2011. - V. 13. - N. 2. - P. 209–212.
 112. Kim H., Wen Z., Yu K., Mao O., Chen J. Straightforward fabrication of a highly branched graphene nanosheet array for a Li-ion battery anode // *J. Mater. Chem.* - 2012. - V. 22. - N. 31. - P. 15514.
 113. Roberts A.D., Li X., Zhang H. Porous carbon spheres and monoliths: morphology control, pore size tuning and their applications as Li-ion battery anode materials // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - V. 43. - N. 13. - P. 4341–4356.
 114. Jin S., Li N., Cui H., Wang C. Growth of the vertically aligned graphene@amorphous GeO_x sandwich nanoflakes and excellent Li storage properties // *Nano Energy*. - 2013. - V. 2. - N. 6. - P. 1128–1136.
 115. Sari F.N.I., Ting J.-M. Direct Growth of MoS₂ Nanowalls on Carbon Nanofibers for Use in Supercapacitor // *Sci. Rep.* - 2017. - V. 7. - N. 1. - P. 5999.
 116. Ren W., Zhang H., Guan C., Cheng C. Ultrathin MoS₂ Nanosheets@Metal Organic Framework-Derived N-Doped Carbon Nanowall Arrays as Sodium Ion Battery Anode with Superior Cycling Life and Rate Capability // *Adv. Funct. Mater.* - 2017. - V. 27. - N. 32. - P. 1702116.
 117. González Z., Vizireanu S., Dinescu G., Blanco C., Santamaría R. Carbon nanowalls thin films as nanostructured electrode materials in vanadium redox flow batteries // *Nano Energy*. - 2012. - V. 1. - N. 6. - P. 833–839.
 118. Bo Z., Hu D., Kong J., Yan J., Cen K. Performance of vertically oriented graphene supported platinum–ruthenium bimetallic catalyst for methanol oxidation // *J. Power Sources*. - 2015. - V. 273. - P. 530–537.
 119. Zhang C., Hu J., Wang X., Zhang X., Toyoda H., Nagatsu M., Meng Y. High performance of carbon nanowall supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation // *Carbon N. Y.* - 2012. - V. 50. - N. 10. - P. 3731–3738.
 120. Imai S., Kondo H., Cho H., Kano H., Ishikawa K., Sekine M., Hiramatsu M., Ito M., Hori M. High-durability catalytic electrode composed of Pt nanoparticle-supported carbon nanowalls

- synthesized by radical-injection plasma-enhanced chemical vapor deposition // *J. Phys. D. Appl. Phys.* - 2017. - V. 50. - N. 40. - P. 40LT01.
121. Maksimov Y.M., Podlovchenko B.I., Gallyamov E.M., Dagesyan S.A., Sen V. V., Evlashin S.A. Galvanic displacement of silver deposited on carbon nanowalls by palladium and the electrocatalytic behavior of the resulting composite // *Mendeleev Commun.* - 2017. - V. 27. - N. 4. - P. 382–384.
 122. Mao S., Wen Z., Ci S., Guo X., Ostrikov K.K., Chen J. Perpendicularly Oriented MoSe₂/Graphene Nanosheets as Advanced Electrocatalysts for Hydrogen Evolution // *Small.* - 2015. - V. 11. - N. 4. - P. 414–419.
 123. Yu K., Wen Z., Pu H., Lu G., Bo Z., Kim H., Qian Y., Andrew E., Mao S., Chen J. Hierarchical vertically oriented graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized solar cells // *J. Mater. Chem. A.* - 2013. - V. 1. - N. 2. - P. 188–193.
 124. Chiu I.-T., Li C.-T., Lee C.-P., Chen P.-Y., Tseng Y.-H., Vittal R., Ho K.-C. Nanoclimbing-Wall-Like CoSe₂/Carbon Composite Film for the Counter Electrode of a Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cell: A Study on the Morphology Control // *Nano Energy.* - 2016. - V. 22. - P. 594–606.
 125. Wei W., Sun K., Hu Y.H. Synthesis of Mesochannel Carbon Nanowall Material from CO₂ and Its Excellent Performance for Perovskite Solar Cells // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2017. - V. 56. - N. 7. - P. 1803–1809.
 126. Wu Y., Yang B., Zong B., Sun H., Shen Z., Feng Y. Carbon nanowalls and related materials // *J. Mater. Chem.* - 2004. - V. 14. - N. 4. - P. 469–477.
 127. Jianjun Wang, Zhu M., Xin Zhao, Outlaw R.A., Manos D., Holloway B.C., Mammana V.P. Synthesis and field emission testing of carbon nanoflake edge emitters // *IEEE/CPMT/SEMI. 28th Int. Electron. Manuf. Technol. Symp. (Cat. No.03CH37479).* Japan Soc. Promotion of Sci, - 2003. - V. 2003–Janua. - N. 2004. - P. 157–158.
 128. Srivastava S.K., Shukla A.K., Vankar V.D., Kumar V. Growth, structure and field emission characteristics of petal like carbon nano-structured thin films // *Thin Solid Films.* - 2005. - V. 492. - N. 1–2. - P. 124–130.
 129. Wang J., Ito T. High-current-density electron emissions from nano-carbon films fabricated by high-power microwave-plasma chemical vapour deposition // *Diam. Relat. Mater.* - 2005. - V. 14. - N. 9. - P. 1469–1473.
 130. Wang J.Y., Teraji T., Ito T. Fabrication of wrinkled carbon nano-films with excellent field emission characteristics // *Diam. Relat. Mater.* - 2005. - V. 14. - N. 11–12. - P. 2074–2077.
 131. Malesevic A., Kemps R., Vanhulsel A., Chowdhury M.P., Volodin A., Van Haesendonck C. Field emission from vertically aligned few-layer graphene // *J. Appl. Phys.* - 2008. - V. 104. - N. 8. - P. 84301.
 132. Belyanin A.F., Borisov V. V., Samoylovich M.I., Bagdasarian A.S. On the effect of laser irradiation and heat treatment on the structure and field-emission properties of carbon nanowalls // *J. Surf. Investig. X-ray, Synchrotron Neutron Tech.* - 2017. - V. 11. - N. 2. - P. 295–304.
 133. Hou K., Outlaw R.A., Wang S., Zhu M., Quinlan R.A., Manos D.M., Kordesch M.E., Arp U., Holloway B.C. Uniform and enhanced field emission from chromium oxide coated carbon nanosheets // *Appl. Phys. Lett.* - 2008. - V. 92. - N. 13. - P. 133112.
 134. Takeuchi W., Kondo H., Obayashi T., Hiramatsu M., Hori M. Electron field emission enhancement of carbon nanowalls by plasma surface nitridation // *Appl. Phys. Lett.* - 2011. - V.

98. - N. 12. - P. 123107.
135. Yang B., Wu Y., Zong B., Shen Z. Electrochemical Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles on Carbon Nanowall Templates // *Nano Lett.* - 2002. - V. 2. - N. 7. - P. 751–754.
 136. Lee S., Choi W.S., Yoo J., Lim D.-G., Kim H.J., Lee J.-H., Hong B. Fabrication of Metal-Coated Carbon Nanowalls Synthesized by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. Nanosci. Nanotechnol.* - 2014. - V. 14. - N. 12. - P. 9189–9193.
 137. Soin N., Roy S.S., Lim T.H., McLaughlin J.A.D. Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation // *Mater. Chem. Phys.* - 2011. - V. 129. - N. 3. - P. 1051–1057.
 138. Machino T., Takeuchi W., Kano H., Hiramatsu M., Hori M. Synthesis of Platinum Nanoparticles on Two-Dimensional Carbon Nanostructures with an Ultrahigh Aspect Ratio Employing Supercritical Fluid Chemical Vapor Deposition Process // *Appl. Phys. Express.* - 2009. - V. 2. - N. 2. - P. 25001.
 139. Hiramatsu M., Machino T., Mase K., Hori M., Kano H. Preparation of Platinum Nanoparticles on Carbon Nanostructures Using Metal-Organic Chemical Fluid Deposition Employing Supercritical Carbon Dioxide // *J. Nanosci. Nanotechnol.* - 2010. - V. 10. - N. 6. - P. 4023–4029.
 140. Suetin N. V., Evlashin S.A., Egorov A. V., Mironovich K. V., Dagesyan S.A., Yashina L. V., Goodilin E.A., Krivchenko V.A. Self-assembled nanoparticle patterns on carbon nanowall surfaces // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2016. - V. 18. - N. 17. - P. 12344–12349.
 141. Komarova N.S., Krivenko A.G., Stenina E.V., Sviridova L.N. Redox Reactions of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ and $\text{Fe}^{2+/3+}$ on Pristine and Electrochemically Modified Carbon Nanowalls under Physical Adsorption of Compounds with the Skeletal and Macro // *J. Electroanal. Chem.* - 2017. - V. 788. - P. 1–6.
 142. Ion R., Vizireanu S., Luculescu C., Cimpean A., Dinescu G. Vertically, interconnected carbon nanowalls as biocompatible scaffolds for osteoblast cells // *J. Phys. D: Appl. Phys.* - 2016. - V. 49. - N. 27. - P. 274004.
 143. Akhavan O., Ghaderi E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria // *ACS Nano.* - 2010. - V. 4. - N. 10. - P. 5731–5736.
 144. Ion R., Vizireanu S., Stancu C.E., Luculescu C., Cimpean A., Dinescu G. Surface plasma functionalization influences macrophage behavior on carbon nanowalls // *Mater. Sci. Eng. C.* - 2015. - V. 48. - P. 118–125.
 145. Prasad K., Bandara C., Kumar S., Singh G., Brockhoff B., Bazaka K., Ostrikov K. Effect of Precursor on Antifouling Efficacy of Vertically-Oriented Graphene Nanosheets // *Nanomaterials.* - 2017. - V. 7. - N. 7. - P. 170.
 146. Yu J., Qin L., Hao Y., Kuang S., Bai X., Chong Y.-M., Zhang W., Wang E. Vertically aligned boron nitride nanosheets: chemical vapor synthesis, ultraviolet light emission, and superhydrophobicity. // *ACS Nano.* - 2010. - V. 4. - N. 1. - P. 414–422.
 147. Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Nakayama T., Golberg D. Boron Nitride Nanosheet Coatings with Controllable Water Repellency // *ACS Nano.* - 2011. - V. 5. - N. 8. - P. 6507–6515.
 148. Pakdel A., Bando Y., Golberg D. Plasma-Assisted Interface Engineering of Boron Nitride Nanostructure Films // *ACS Nano.* - 2014. - V. 8. - N. 10. - P. 10631–10639.
 149. Pakdel A., Wang X., Zhi C., Bando Y., Watanabe K., Sekiguchi T., Nakayama T., Golberg D.

- Facile synthesis of vertically aligned hexagonal boron nitride nanosheets hybridized with graphitic domains // *J. Mater. Chem.* - 2012. - V. 22. - N. 11. - P. 4818.
150. Zhang C., Hao X., Wu Y., Du M. Synthesis of vertically aligned boron nitride nanosheets using CVD method // *Mater. Res. Bull.* - 2012. - V. 47. - N. 9. - P. 2277–2281.
 151. Hoang D.-Q., Pobedinskas P., Nicley S.S., Turner S., Janssens S.D., Van Bael M.K., D’Haen J., Haenen K. Elucidation of the Growth Mechanism of Sputtered 2D Hexagonal Boron Nitride Nanowalls // *Cryst. Growth Des.* - 2016. - V. 16. - N. 7. - P. 3699–3708.
 152. Sankaran K.J., Hoang D.Q., Kunuku S., Korneychuk S., Turner S., Pobedinskas P., Drijkoningen S., Van Bael M.K., D’Haen J., Verbeeck J., Leou K.-C., Lin I.-N., Haenen K. Enhanced optoelectronic performances of vertically aligned hexagonal boron nitride nanowalls-nanocrystalline diamond heterostructures // *Sci. Rep.* - 2016. - V. 6. - N. July. - P. 29444.
 153. Sankaran K.J., Hoang D.Q., Korneychuk S., Kunuku S., Thomas J.P., Pobedinskas P., Drijkoningen S., Van Bael M.K., D’Haen J., Verbeeck J., Leou K.-C., Leung K.T., Lin I.-N., Haenen K. Hierarchical hexagonal boron nitride nanowall–diamond nanorod heterostructures with enhanced optoelectronic performance // *RSC Adv.* - 2016. - V. 6. - N. 93. - P. 90338–90346.
 154. Hoang Q.D., Korneychuk S., Sankaran K.J., Pobedinskas P., Drijkoningen S., Turner S., Bael M.K. Van, Verbeeck J., Nicley S.S., Haenen K. Direct nucleation of hexagonal boron nitride on diamond : Crystalline properties of hBN nanowalls // *Acta Mater.* - 2017. - V. 127. - P. 17–24.
 155. BenMoussa B., D’Haen J., Borschel C., Barjon J., Soltani a, Mortet V., Ronning C., D’Olieslaeger M., Boyen H.-G., Haenen K. Hexagonal boron nitride nanowalls: physical vapour deposition, 2D/3D morphology and spectroscopic analysis // *J. Phys. D. Appl. Phys.* - 2012. - V. 45. - N. 13. - P. 135302.
 156. Sankaran K.J., Hoang D.Q., Srinivasu K., Korneychuk S., Turner S., Drijkoningen S., Pobedinskas P., Verbeeck J., Leou K.C., Lin I.N., Haenen K. Engineering the interface characteristics on the enhancement of field electron emission properties of vertically aligned hexagonal boron nitride nanowalls // *Phys. status solidi.* - 2016. - V. 213. - N. 10. - P. 2654–2661.
 157. Волков В.В., Багрянцев Г.И., Мякишев К.Г. Синтез боразина реакцией борогидрида натрия с хлористым аммонием // *Журнал неорг. химии.* - 1970. - V. 11. - N. 15. - P. 2902–2906.
 158. Niedenzu K., Sawodny W., Watanabe H., Dawson J.W., Totani T., Weber W. The vibrational spectrum of borazine // *Inorg. Chem.* - 1967. - V. 6. - N. 8. - P. 1453–1461.
 159. Сысоев С.В., Титов А.А., Чернявский Л.И. Термодинамическое моделирование процессов осаждения из газовой фазы. Построение CVD-диаграмм // *Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники.* Новосибирск: Изд-во СО РАН, - 2013. - P. 49–69.
 160. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Т. 1. Москва: Металлургия, - 1988. 404 p.
 161. Solozhenko V.L., Turkevich V.Z., Holzapfel W.B. Refined Phase Diagram of Boron Nitride // *J. Phys. Chem. B.* - 1999. - V. 103. - N. 15. - P. 2903–2905.
 162. Соложенко В.Л. Термодинамический аспект полиморфизма нитрида бора. МГУ, - 1993.
 163. Pakdel A., Bando Y., Golberg D. Nano boron nitride flatland. // *Chem. Soc. Rev.* - 2014. - V. 43. - N. 3. - P. 934–959.

164. Samantaray C.B., Singh R.N. Review of synthesis and properties of cubic boron nitride (c-BN) thin films // *Int. Mater. Rev.* - 2005. - V. 50. - N. 6. - P. 313–344.
165. Kuznetsov F.A., Titov V.A., Titov A.A., Chernyavskii L.I. Data Bank of Properties of Microelectronic Materials // *Proc. Int. Symp. Adv. Mater. Japan*, 24-30 Sept. 1995. - 1995. - P. 24–30.
166. Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4 т. Москва: Наука, - 1979.
167. Мякишев К.Г. Механохимический синтез в химии гидридов бора // Дис. д-ра хим. наук 31.17.15 – Новосибирск. - 1993. - P. 372.
168. Суляева В.С., Максимовский Е.А., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. Особенности анализа элементного состава пленок карбонитрида бора методом ЭДС // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* - 2014. - V. 50. - N. 2. - P. 219–224.
169. Jacobson N., Farmer S., Moore A., Sayir H. High-Temperature Oxidation of Boron Nitride. Part I - Monolithic Boron Nitride // *NASA Tech. Reports Serv.* - 1997. - P. 20010064405.
170. Jacobson N., Farmer S., Moore A., Sayir H. High-Temperature Oxidation of Boron Nitride : I , Monolithic Boron Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1999. - V. 82. - N. 6. - P. 393–398.
171. Smirnova T.P., Terauchi M., Sato F., Shibata K., Tanaka M., TERAUCHI T. Structure of the Boron Nitride Films Obtained by RPECVD from Borazine // *sibran.ru.* - 2000. - V. 8. - P. 63–67.
172. Lee C.H., Xie M., Kayastha V., Wang J., Yap Y.K. Patterned Growth of Boron Nitride Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition // *Chem. Mater.* - 2010. - V. 22. - N. 5. - P. 1782–1787.
173. Cumings J., Zettl A. Mass-production of boron nitride double-wall nanotubes and nanococoons // *Chem. Phys. Lett.* - 2000. - V. 316. - N. 3–4. - P. 211–216.
174. Lourie O.R., Jones C.R., Bartlett B.M., Gibbons P.C., Ruoff R.S., Buhro W.E. CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes // *Chem. Mater.* - 2000. - V. 12. - N. 13. - P. 1808–1810.
175. Takahashi T., Itoh H., Takeuchi A. Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride thick film on iron // *J. Cryst. Growth.* - 1979. - V. 47. - N. 2. - P. 245–250.
176. Su C.-Y., Juang Z.-Y., Chen K.-F., Cheng B.-M., Chen F.-R., Leou K.-C., Tsai C.-H. Selective Growth of Boron Nitride Nanotubes by the Plasma-Assisted and Iron-Catalytic CVD Methods // *J. Phys. Chem. C.* - 2009. - V. 113. - N. 33. - P. 14681–14688.
177. Fedoseeva Y. V., Kosinova M.L., Prokhorova S.A., Merenkov I.S., Bulusheva L.G., Okotrub A. V., Kuznetsov F.A. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of boron carbonitride films obtained by chemical vapor deposition on Co/Si and CoO_x/Si substrates // *J. Struct. Chem.* - 2012. - V. 53. - N. 4. - P. 690–698.
178. Kim M.J., Chatterjee S., Kim S.M., Stach E. a, Bradley M.G., Pender M.J., Sneddon L.G., Maruyama B. Double-walled boron nitride nanotubes grown by floating catalyst chemical vapor deposition. // *Nano Lett.* - 2008. - V. 8. - N. 10. - P. 3298–3302.
179. Chatterjee S., Kim M.J., Zakharov D.N., Kim S.M., Stach E. a., Maruyama B., Sneddon L.G. Syntheses of Boron Nitride Nanotubes from Borazine and Decaborane Molecular Precursors by Catalytic Chemical Vapor Deposition with a Floating Nickel Catalyst // *Chem. Mater.* - 2012. - V. 24. - N. 15. - P. 2872–2879.
180. Foxon C.T., Harvey J.A., Joyce B.A. The evaporation of GaAs under equilibrium and non-

- equilibrium conditions using a modulated beam technique // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1973. - V. 34. - N. 10. - P. 1693–1701.
181. Proix F., Akreми A., Zhong Z.T. Effects of vacuum annealing on the electronic properties of cleaved GaAs // *J. Phys. C Solid State Phys.* - 1983. - V. 16. - N. 28. - P. 5449–5463.
 182. Ranke W., Jacobi K. Structure and reactivity of GaAs surfaces // *Prog. Surf. Sci.* - 1981. - V. 10. - N. 1. - P. 1–52.
 183. Givargizov E.I. *The Growth of Whiskers and Plate Crystals from Vapor.* Moscow: Science, - 1977. 304 p.
 184. Cheng W., Ma X. Low temperature synthesis of SiCN nanostructures // *Sci. China Ser. E Technol. Sci.* - 2009. - V. 52. - N. 1. - P. 28–31.
 185. Fainer N.I., Kosyakov V.I., Rumyantsev Y.M. On the formation of the crystalline phases and nanostructure of silicon carbonitride layers grown on gallium arsenide substrates // *J. Struct. Chem.* - 2012. - V. 53. - N. 4. - P. 814–820.
 186. Wilmsen C.W. Chemical composition and formation of thermal and anodic oxide/III-V compound semiconductor interfaces // *J. Vac. Sci. Technol. A.* - 1981. - V. 19. - N. 3. - P. 279–289.
 187. Schwartz G.P., Gualtieri G.J., Griffiths J.E., Thurmond C.D., Schwartz B. Oxide-substrate and oxide-oxide chemical reactions in thermally annealed anodic films on GaSb, GaAs and GaP // *J. Electrochem. Soc.* - 1980. - V. 127. - N. 11. - P. 2488–2499.
 188. Arthur J.R. Vapor pressures and phase equilibria in the Ga-As system // *J. Phys. Chem. Solids.* - 1967. - V. 28. - N. 11. - P. 2257–2267.
 189. Меренков И.С., Касаткин И.А., Максимовский Е.А., Алферова Н.И., Косинова М.Л. Вертикально ориентированные слои гексагонального нитрида бора: PECVD синтез из триэтиламинборана и структурные особенности // *Журн. структур. химии.* - 2017. - V. 58. - N. 5. - P. 1056–1063.
 190. Hiramatsu M., Lau C.H., Bennett A., Foord J.S. Formation of diamond and nanocrystalline diamond films by microwave plasma CVD // *Thin Solid Films.* - 2002. - V. 407. - N. 1–2. - P. 18–25.
 191. Geick R., Perry C.H., Rupprecht G., Rupprecht G., Rupprecht G. Normal Modes in Hexagonal Boron Nitride // *Phys. Rev. B.* - 1966. - V. 146. - N. 2. - P. 543–545.
 192. Shirai K., Emura S., Gonda S. Infrared Study of Amorphous $B_{1-x}C_x$ films // *J. Appl. Phys.* - 1995. - V. 78. - N. 5. - P. 3392–3400.
 193. Sulyaeva V.S., Rumyantsev Y.M., Kesler V.G., Kosinova M.L. Synthesis and optical properties of BC_xN_y films deposited from N-triethylborazine and hydrogen mixture // *Thin Solid Films.* - 2015. - V. 581. - P. 59–64.
 194. Ермакова Е.Н., Кеслер В.Г., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. Исследование типов химических связей в пленках, полученных плазмохимическим разложением паров бис(триметилсилил)этиламина // *Журн. структур. химии.* - 2014. - V. 55. - N. 3. - P. 486–493.
 195. Demin V.N., Asanov I.P., Akkerman Z.L. Chemical vapor deposition of pyrolytic boron nitride from borazine.pdf // *J. Vac. Sci. Technol. A.* - 2000. - V. 18. - N. 1. - P. 94–98.
 196. Jeon J.-K., Uchimaru Y., Kim D.-P. Synthesis of novel amorphous boron carbonitride ceramics from the borazine derivative copolymer via hydroboration. // *Inorg. Chem.* - 2004. - V. 43. - N.

16. - P. 4796–4798.
197. Il'inchik E.A., Merenkov I.S. X-ray photoelectron study of the effect of the composition of the initial gas phase on changes in the electronic structure of hexagonal boron nitride films obtained by PECVD from borazine // *J. Struct. Chem.* - 2016. - V. 57. - N. 4.
198. Kim S.Y., Park J., Choi H.C., Ahn J.P., Hou J.Q., Kang H.S. X-ray photoelectron spectroscopy and first principles calculation of BCN nanotubes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129. - N. 6. - P. 1705–1716.
199. Uddin M.N., Shimoyama I., Baba Y., Sekiguchi T., Nath K.G., Nagano M. B–C–N hybrid synthesis by high-temperature ion implantation // *Appl. Surf. Sci.* - 2005. - V. 241. - N. 1–2. - P. 246–249.
200. Liu L., Wang Y., Feng K., Li Y., Li W., Zhao C., Zhao Y. Preparation of boron carbon nitride thin films by radio frequency magnetron sputtering // *Appl. Surf. Sci.* - 2006. - V. 252. - N. 12. - P. 4185–4189.
201. Wada Y., Yap Y., Yoshimura M., Mori Y., Sasaki T. The control of B-N and B-C bonds in BCN films synthesized using pulsed laser deposition // *Diam. Relat. Mater.* - 2000. - V. 9. - N. 3–6. - P. 620–624.
202. Zhou F., Adachi K., Kato K. Friction and wear behavior of BCN coatings sliding against ceramic and steel balls in various environments // *Wear.* - 2006. - V. 261. - N. 3–4. - P. 301–310.
203. Nansé G., Papirer E., Fioux P., Moguet F., Tressaud A. Fluorination of carbon blacks: An X-ray photoelectron spectroscopy study: I. A literature review of XPS studies of fluorinated carbons. XPS investigation of some reference compounds // *Carbon N. Y.* - 1997. - V. 35. - N. 2. - P. 175–194.
204. Hasegawa T., Yamamoto K., Kakudate Y. Synthesis of B–C–N thin films by electron beam excited plasma CVD // *Diam. Relat. Mater.* - 2002. - V. 11. - N. 3–6. - P. 1290–1294.
205. Wang Y., Trenary M. Surface chemistry of boron oxidation. 2. The reactions of boron oxides B₂O₂ and B₂O₃ with boron films grown on tantalum(110) // *Chem. Mater.* - 1993. - V. 5. - N. 2. - P. 199–205.
206. Guimon C., Gonbeau D., Pfister-Guillouzo G., Dugne O., Guette a., Naslain R., Lahaye M. XPS study of BN thin films deposited by CVD on SiC plane substrates // *Surf. Interface Anal.* - 1990. - V. 16. - N. 1–12. - P. 440–445.
207. Caretti I., Jiménez I. Point Defects in Hexagonal BN, BC₃ and BC_xN Compounds Studied by X-ray Absorption Near-edge Structure // *J. Appl. Phys.* - 2011. - V. 110. - N. 2. - P. 23511.
208. Ray S.C., Tsai H.M., Bao C.W., Chiou J.W., Jan J.C., Kumar K.P.K., Pong W.F., Tsai M.-H., Chattopadhyay S., Chen L.C., Chien S.C., Lee M.T., Lin S.T., Chen K.H. Electronic and bonding structures of B-C-N thin films investigated by x-ray absorption and photoemission spectroscopy // *J. Appl. Phys.* - 2004. - V. 96. - N. 1. - P. 208–211.
209. Franke R., Jungermann H., Kroschel M., Jansen M. The determination of structural units in amorphous Si–B–N–C ceramics by means of Si, B, N and C K – XANES spectroscopy. - 1999. - V. 103. - P. 641–645.
210. Way B.M., Dahn J.R., Tiedje T., Myrtle K., Kasrai M. Preparation and characterization of B_xC_{1-x} thin films with the graphite structure // *Phys. Rev. B.* - 1992. - V. 46. - N. 3. - P. 1697–1702.

211. Gago R., Jiménez I., Albella J.M., Terminello L.J., Jiménez I., Albella J.M., Terminello L.J. Identification of ternary boron–carbon–nitrogen hexagonal phases by x-ray absorption spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* - 2001. - V. 78. - N. 22. - P. 3430.
212. Pease R.S. An X-ray study of boron nitride // *Acta Crystallogr.* - 1952. - V. 5. - N. 3. - P. 356–361.
213. Powder Diffraction Files (PDF) № 34-421 // *Powder Diffr. Files* № 34-421.
214. Wyckoff R.W.G. *Crystal Structures* // *Cryst. Struct.* New York, NY: Interscience Publishers, - 1963. - V. 1. 85-237 p.
215. Jin H., Li Y., Li X., Shi Z., Xia H., Xu Z., Qiao G. Functionalization of hexagonal boron nitride in large scale by a low-temperature oxidation route // *Mater. Lett.* - 2016. - V. 175. - P. 244–247.
216. Cretu O., Lin Y.-C., Suenaga K. Evidence for Active Atomic Defects in Monolayer Hexagonal Boron Nitride: A New Mechanism of Plasticity in Two-Dimensional Materials // *Nano Lett.* - 2014. - V. 14. - N. 2. - P. 1064–1068.
217. Bhimanapati G.R., Kozuch D., Robinson J.A. Large-scale synthesis and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets // *Nanoscale.* - 2014. - V. 6. - N. 20. - P. 11671–11675.
218. Miller M., Owens F.J. Defect induced distortion of armchair and zigzag graphene and boron nitride nanoribbons // *Chem. Phys. Lett.* - 2013. - V. 570. - P. 42–45.
219. Yoon S.J., Jha A. Vapor-phase reduction and the synthesis of boron based ceramic phases. Part I The phase equilibria in the B-C-N-O system // *J. Mater. Sci.* - 1995. - V. 30. - P. 607–614.
220. Moore A.W. Characterization of pyrolytic boron nitride for semiconductor materials processing // *J. Cryst. Growth.* - 1990. - V. 106. - N. 1. - P. 6–15.
221. Salles V., Bernard S., Chiriac R., Miele P. Structural and thermal properties of boron nitride nanoparticles // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 2012. - V. 32. - N. 9. - P. 1867–1871.
222. Gao R., Yin L., Wang C., Qi Y., Lun N., Zhang L., Liu Y.-X.X., Kang L., Wang X. High-Yield Synthesis of Boron Nitride Nanosheets with Strong Ultraviolet Cathodoluminescence Emission // *J. Phys. Chem. C.* - 2009. - V. 113. - N. 34. - P. 15160–15165.
223. Chen Y., Zou J., Campbell S.J., Le Caer G., Caer G. Le. Boron nitride nanotubes: Pronounced resistance to oxidation // *Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V. 84. - N. 13. - P. 2430.
224. Rushton B., Mokaya R. Mesoporous boron nitride and boron-nitride-carbon materials from mesoporous silica templates // *J. Mater. Chem.* - 2008. - V. 18. - N. 2. - P. 235.
225. Jacobson N.S., Morscher G.N., Bryant D.R., Tressler R.E. High-Temperature Oxidation of Boron Nitride: II, Boron Nitride Layers in Composites // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1999. - V. 82. - N. 6. - P. 1473–1482.
226. Tanaike O., Kitada N., Yoshimura H., Hatori H., Kojima K., Tachibana M. Lithium insertion behavior of carbon nanowalls by dc plasma CVD and its heat-treatment effect // *Solid State Ionics.* - 2009. - V. 180. - N. 4–5. - P. 381–385.
227. Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. // *Nat. Mater.* - 2004. - V. 3. - N. 6. - P. 404–409.
228. Jaffrennou P., Barjon J., Lauret J.-S., Attal-Trétout B., Ducastelle F., Loiseau A. Origin of the excitonic recombinations in hexagonal boron nitride by spatially resolved cathodoluminescence

- spectroscopy // *J. Appl. Phys.* - 2007. - V. 102. - N. 11. - P. 116102.
229. Jaffrennou P., Barjon J., Schmid T., Museur L., Kanaev A., Lauret J.-S., Zhi C.Y., Tang C., Bando Y., Golberg D., Attal-Tretout B., Ducastelle F., Loiseau A. Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes: Cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements // *Phys. Rev. B.* - 2008. - V. 77. - N. 23. - P. 235422.
 230. Watanabe K., Taniguchi T. Hexagonal boron nitride as a new ultraviolet luminescent material and its application // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* - 2011. - V. 8. - N. 5. - P. 977–989.
 231. Zhi C., Bando Y., Tang C., Golberg D., Xie R., Sekigushi T. Phonon characteristics and cathodoluminescence of boron nitride nanotubes // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - V. 86. - N. 21. - P. 213110.
 232. Zhang H.Z., Phillips M.R., Fitz Gerald J.D., Yu J., Chen Y. Patterned growth and cathodoluminescence of conical boron nitride nanorods // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 88. - N. 9. - P. 2004–2007.
 233. Zhu Y.-C., Bando Y., Xue D.-F., Sekiguchi T., Golberg D., Xu F.-F., Liu Q.-L. New boron nitride whiskers: showing strong ultraviolet and visible light luminescence. // *J. Phys. Chem. B.* - 2004. - V. 108. - N. 20. - P. 6193–6196.
 234. Han W.Q., Yu H.G., Zhi C., Wang J., Liu Z., Sekiguchi T., Bando Y. Isotope effect on band gap and radiative transitions properties of boron nitride nanotubes // *Nano Lett.* - 2008. - V. 8. - N. 2. - P. 491–494.
 235. Zhi C., Bando Y., Tang C., Golberg D., Xie R., Sekiguchi T. Large-scale fabrication of boron nitride nanohorn // *Appl. Phys. Lett.* - 2005. - V. 87. - N. 6. - P. 63107.
 236. Ciofani G., Danti S., Genchi G.G., D’Alessandro D., Pellequer J.-L., Odorico M., Mattoli V., Giorgi M. Pilot in vivo toxicological investigation of boron nitride nanotubes. // *Int. J. Nanomedicine.* - 2012. - V. 7. - P. 19–24.
 237. Ciofani G., Turco S. Del, Rocca A., de Vito G., Cappello V., Yamaguchi M., Li X., Mazzolai B., Basta G., Gemmi M., Piazza V., Golberg D., Mattoli V. Cytocompatibility evaluation of gum Arabic-coated ultra-pure boron nitride nanotubes on human cells // *Nanomedicine.* - 2014. - P. 1–16.
 238. Horváth L., Magrez A., Golberg D., Zhi C., Bando Y., Smajda R., Horváth E., Forró L., Schwaller B. In Vitro Investigation of the Cellular Toxicity of Boron Nitride Nanotubes // *ACS Nano.* - 2011. - V. 5. - N. 5. - P. 3800–3810.
 239. Ильинчик Е.А., Меренков И.С. Рентгеноэлектронное исследование влияния состава исходной газовой фазы на изменения электронного строения пленок гексагонального нитрида бора, полученных методом PECVD из боразина // *Журн. структур. химии.* - 2016. - V. 57. - N. 4. - P. 709–716.
 240. Soucy G., Jurewicz J.W., Boulos M.I. Parametric study of the decomposition of NH₃ for an induction plasma reactor design // *Plasma Chem. Plasma Process.* - 1995. - V. 15. - N. 4. - P. 693–710.
 241. Zhang Z., Kimura C., Sugino T. Wavelength-dependent effect of ultraviolet irradiation on dielectric constant of boron carbon nitride films // *J. Appl. Phys.* - 2005. - V. 98. - N. 3. - P. 36105.
 242. Olivares O., Likhanova N. V., Gómez B., Navarrete J., Llanos-Serrano M.E., Arce E., Hallen J.M. Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon

- steel in acidic environment // *Appl. Surf. Sci.* - 2006. - V. 252. - N. 8. - P. 2894–2909.
243. Kouvetakis J. Composition and structure of boron nitride films deposited by chemical vapor deposition from borazine // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* - 1990. - V. 8. - N. 6. - P. 3929.
244. Меренков И.С., Косинова М.Л., Ермакова Е.Н., Максимовский Е.А., Румянцев Ю.М. PECVD-синтез наностенок гексагонального нитрида бора из смеси боразина и аммиака // *Неорганические материалы.* - 2015. - V. 51. - N. 11. - P. 1183–1189.
245. Меренков И.С., Касаткин И.А., Косинова М.Л. Рентгенофазовое исследование вертикально ориентированных слоев h-BN, полученных методом PECVD из смесей боразина и аммиака или гелия // *Журн. структур. химии.* - 2015. - V. 56. - N. 6. - P. 1227.
246. Merenkov I.S., Burovihina A.A., Zhukov Y.M., Kasatkin I.A., Medvedev O.S., Zvereva I.A., Kosinova M.L. Thermal stability of UV light emitting boron nitride nanowalls // *Mater. Des.* - 2017. - V. 117. - P. 239–247.
247. Oates W.A., Ericsson G., Wenzl H. Thermodynamic modeling of solid gallium arsenide // *J. Alloys Compd.* - 1995. - V. 220. - P. 48–52.
248. Alkoy S., Toy C., Gönül T., Tekin A. Crystallization behavior and characterization of turbostratic boron nitride // *J. Eur. Ceram. Soc.* - 1997. - V. 17. - N. 12. - P. 1415–1422.
249. Thomas J., Weston N.E., O'Connor T.E. Turbostratic Boron Nitride, Thermal Transformation to Ordered-layer-lattice Boron Nitride // *J. Am. Chem. Soc.* - 1962. - V. 84. - N. 24. - P. 4619–4622.
250. Smirnova T.P., Jakovkina L.V., Jashkin I.L., Sysoeva N.P., Amosov J.I. Boron nitride films prepared by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition from borazine ($B_3N_3H_6$) // *Thin Solid Films.* - 1994. - V. 237. - N. 1–2. - P. 32–37.
251. Kim H.S., Choi I.H., Baik Y.-J. Characteristics of carbon incorporated BN films deposited by radio frequency PACVD // *Surf. Coatings Technol.* - 2000. - V. 133–134. - P. 473–477.
252. Akkerman Z.L., Kosinova M.L., Fainer N.I., Rumjantsev Y.M., Sysoeva N.P. Chemical stability of hydrogen-containing boron nitride films obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition // *Thin Solid Films.* - 1995. - V. 260. - N. 2. - P. 156–160.
253. Ye Y., Graupner U., Krüger R. Hexagonal Boron Nitride from a Borazine Precursor for Coating of SiBNC Fibers using a Continuous Atmospheric Pressure CVD Process // *Chem. Vap. Depos.* - 2011. - V. 17. - N. 7–9. - P. 221–227.
254. Merenkov I.S., Kosinova M.L., Maximovskii E.A. Boron nitride nanowalls: low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition synthesis and optical properties // *Nanotechnology.* - 2017. - V. 28. - N. 18. - P. 185602.
255. Pechentkovskaya L.E., Nazarchuk T.N. Effect of the different crystal structures of boron nitride on its high-temperature stability in oxygen // *Poroshkovaya Metallurgiya.* - 1981. - V. 7. - N. 7. - P. 83–86.
256. Linss V., Rodil S.E., Reinke P., Garnier M.G., Oelhafen P., Kreissig U., Richter F. Bonding characteristics of DC magnetron sputtered B–C–N thin films investigated by Fourier-transformed infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // *Thin Solid Films.* - 2004. - V. 467. - N. 1–2. - P. 76–87.
257. Yamaguchi M., Tang D.-M., Zhi C., Bando Y., Shtansky D., Golberg D. Synthesis, structural analysis and in situ transmission electron microscopy mechanical tests on individual aluminum

- matrix/boron nitride nanotube nanohybrids // *Acta Mater.* - 2012. - V. 60. - N. 17. - P. 6213–6222.
258. Yoshikawa M., Matsuda K., Yamaguchi Y., Matsunobe T., Nagasawa Y., Fujino H., Yamane T. Characterization of silicon dioxide film by high spatial resolution cathodoluminescence spectroscopy // *J. Appl. Phys.* - 2002. - V. 92. - N. 12. - P. 7153.
259. Kalceff M. Cathodoluminescence microcharacterization of the defect structure of irradiated hydrated and anhydrous fused silicon dioxide // *Phys. Rev. B.* - 1998. - V. 57. - N. 10. - P. 5674–5683.
260. McKnight S.W., Palil E.D., Palik E.D. Cathodoluminescence of SiO₂ Films // *J. Non. Cryst. Solids.* - 1980. - V. 40. - P. 595–603.