

УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. Прохорова РАН

На правах рукописи



Арутюнян Наталья Рафаэлевна

ЛАЗЕРНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
МОНО- И ГЕТЕРОФАЗНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ УГЛЕРОДА
И НИТРИДА БОРА

01.04.21 – Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

09 АПР 2009



Москва – 2009

Работа выполнена в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник **Образцова Елена Дмитриевна**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор **Чернозатонский Леонид Александрович**, Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН

доктор физико-математических наук **Ельцов Константин Николаевич**, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

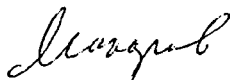
Ведущая организация: Физический факультет Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 27 апреля 2009 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.063.02 при Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. 3, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

Автореферат разослан «24» марта 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Макаров В.П.
тел. +7 (499) 503-83-94

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Нанотрубки, наряду с другими низкоразмерными системами, являются многообещающим материалом для применений в самых различных областях современной науки и техники. Вследствие малости поперечных размеров и циркулярной периодичности, нанотрубки можно рассматривать как одномерные системы с необычными свойствами. Одностенные углеродные нанотрубки (ОУН) [1] обладают рядом уникальных характеристик [2], таких как быстрые времена релаксации электронных возбуждений, низкие пороги включения электронной эмиссии, металлический или полупроводниковый тип проводимости в зависимости от геометрии и т.д. На основе ОУН уже созданы элементы для нано- и оптоэлектроники. Они успешно используются для упорочения материалов и для формирования катодов в плоских дисплеях.

Кроме одностенных углеродных нанотрубок теоретически было предсказано существование нанотрубок на основе других слоистых материалов. Для синтеза одностенных нанотрубок из нитрида бора (ОБННТ) - вещества, близкого по структуре к графиту - был предложен метод лазерной абляции [3]. Гексагональный тип строения и параметры кристаллической решетки графита и гексагонального нитрида бора почти идентичны, однако их электронные и физические свойства сильно различаются. В отличие от углеродных нанотрубок, тип проводимости которых зависит от геометрических параметров, все возможные нанотрубки из нитрида бора (вне зависимости от диаметра и хиральности) являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны более 5 эВ. В связи с этим перспективным направлением представляется применение ОБННТ в нелинейной оптике в ультрафиолетовом диапазоне. ОБННТ могут использоваться как теплостойкие изолирующие оболочки в наноэлектронике.

Свойства ОБННТ мало изучены, а немногие экспериментальные данные по спектроскопии достаточно противоречивы. На данный момент основная задача спектроскопии, связанная с ОБННТ, состоит в выявлении спектральных особенностей, которые можно было бы использовать для их однозначной идентификации.

Наряду с монофазными нанотрубками из углерода и нитрида бора, интересным материалом для исследований являются гетерофазные C:BN нанотрубки, состоящие из кластеров углерода и нитрида бора. Согласно результатам численных расчетов [4,5], такие гетерофазные нанотрубки должны обладать запрещенной зоной, варьируемой в широких пределах - от нуля, соответствующего чистым углеродным нанотрубкам, до нескольких эВ, соответствующих гексагональному BN. Величина запрещенной зоны должна определяться, в основном, количественным соотношением C и BN фаз, а не геометрическими параметрами нанотрубок. Таким образом, выбирая соотношение компонент, можно было бы получить материал с желаемой шириной запрещенной зоны, и, следовательно, с желаемыми электронными свойствами, которые можно контролировать на этапе синтеза. Селективный рост нанотрубок с определенными заранее электронными свойствами важен для

многих промышленных применений, поскольку позволяет избежать трудоемких процедур разделения нанотрубок по ширине запрещенной зоны после синтеза.

Использование оптической диагностики представляется эффективным для проведения анализа моно- и гетерофазных нанотрубок. Можно выделить методы спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света и поглощения света в широком спектральном диапазоне. Комбинационное рассеяние света зарекомендовало себя как один из наиболее информативных методов диагностики углеродных нанотрубок. Были выявлены спектральные особенности [6], дающие информацию о геометрии нанотрубок, о типе их проводимости, о наличии Ван-дер-Ваальсова взаимодействия нанотрубок в пучке, об особенностях структуры электронных уровней ОУН. Для одностенных углеродных нанотрубок наиболее информативными оказались низкочастотная область дыхательных мод ($100-300 \text{ см}^{-1}$) и область тангенциальных мод (1592 см^{-1}).

С развитием методов, обеспечивающих получение водных суспензий оптического качества на основе углеродных нанотрубок, появилась возможность прямого анализа их электронной структуры путем измерения спектров оптического поглощения. По положению максимумов поглощения можно не только определять точные геометрические параметры нанотрубок, содержащихся в материале, но и оценивать ширину распределения нанотрубок по диаметрам.

Для гетерофазных C:BN и чистых BN нанотрубок данные оптической спектроскопии до сих пор малочисленны. Поэтому анализ результатов, полученных при одновременном использовании методов спектроскопии оптического поглощения и КР, является важной задачей, непосредственно связанной с однозначной идентификацией новых нанотрубочных материалов.

В данной работе исследованы особенности оптического поглощения и КР в монофазных одностенных нанотрубках из углерода или нитрида бора, синтезированных методом лазерной абляции. Проанализированы изменения спектров поглощения и КР света в гетерофазных C:BN нанотрубках, синтезированных дуговым методом, вызванные добавлением BN в исходную смесь.

Цель работы

Целью работы являлась разработка основ комплексной оптической диагностики гетерофазных одностенных нанотрубок из углерода и нитрида бора (C:BN), сравнение выявленных для них спектральных особенностей с аналогичными в спектрах КР и оптического поглощения монофазных нанотрубок из углерода или нитрида бора, синтезированных методом лазерной абляции.

В работе решались следующие задачи:

1. Сравнительное исследование методами КР и электронной микроскопии одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных методом лазерной абляции. Выявление корреляций спектральных параметров с ключевыми характеристиками процесса синтеза (состав каталитической смеси, температура мишени) и эффективностью формирования нанотрубочной фракции.

2. Получение водных суспензий на основе ОУН, синтезированных методом лазерной абляции. Анализ возможности их применения в качестве нелинейно-оптических сред на основе полученных данных КР и оптического поглощения света.

3. Поиск характерных особенностей в спектрах КР и оптического поглощения, позволяющих идентифицировать одностенные нанотрубки из BN. Сравнительный анализ спектров гексагонального нитрида бора, одно- и многостенных нанотрубок из нитрида бора.

4. Сравнительный анализ температурных изменений в спектрах КР гексагонального нитрида бора, одно- и многостенных нанотрубок из нитрида бора в диапазоне температур 100 - 600 К.

5. Выявление в спектрах КР и оптического поглощения дуговых гетерофазных BN:C нанотрубок корреляций с содержанием BN фракции в BN:C порошках, используемых как исходный материал для синтеза. Сравнительный анализ данных спектроскопии, электронной микроскопии и низкополевой эмиссии электронов. Определение ширины запрещенной зоны одностенных гетерофазных нанотрубок в зависимости от содержания BN в исходной смеси.

Научная новизна

В работе впервые методами КР и оптического поглощения охарактеризованы ОУН, синтезированные методом лазерной абляции при использовании непрерывного CO₂ лазера. Установлено влияние состава катализатора и температуры мишени на эффективность синтеза и на средние диаметры синтезированных нанотрубок.

Впервые приготовлены суспензии на основе абляционных ОУН, которые могут быть использованы в качестве пассивных насыщающихся поглотителей в лазерных резонаторах.

Впервые измерены спектры КР одностенных нанотрубок из нитрида бора в температурном диапазоне 100-600К. Проведено сравнение температурного поведения линий КР одностенных и многостенных нанотрубок из нитрида бора и гексагонального нитрида бора. Выявлены особенности спектров поглощения ОБННТ. Проведено сравнение со спектрами поглощения гексагонального нитрида бора.

Впервые исследованы спектры КР и оптического поглощения суспензий одностенных гетерофазных нанотрубок и прослежены изменения этих спектров в зависимости от содержания BN в исходной смеси. Экспериментально подтверждено увеличение ширины запрещенной зоны одностенных нанотрубок при внедрении нитрида бора в углеродные нанотрубки.

Практическая ценность

- Развита методика создания суспензий оптического качества на основе одностенных нанотрубок с различным набором средних диаметров, которые могут быть использованы в нелинейной оптике.

- Получены температурные зависимости частотного положения КР одностенных BN нанотрубок, которые могут быть использованы для идентификации фракций ОБННТ непосредственно в камере роста в процессе их формирования.

- Экспериментально обнаружены корреляции между шириной запрещенной зоны и соотношением углерода и нитрида бора в одностенных нанотрубках. Варьирование этого соотношения позволяет получать материал с желаемыми электронными свойствами и дает возможность подбора наиболее эффективного материала для применений в лазерах определенного типа (в качестве насыщающихся поглотителей) и в нанoeлектронике.

Личный вклад диссертанта

Диссертант лично выполнила спектроскопические и микроскопические исследования одностенных моно- и гетерофазных нанотрубок из углерода и нитрида бора, участвовала в постановке задач и анализе полученных результатов.

Работа выполнена совместно со следующими организациями

1. ONERA (Национальный Центр Аэрокосмических Исследований), Шатийон, Франция
2. Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка, Россия

Апробация работы

Основные результаты докладывались на следующих международных конференциях:

1. 23 съезд по спектроскопии, Звенигород (Россия), 16-20 октября, 2005
2. 11th International Ceramic Congress & 4th Forum on New Materials, Acireale (Italy), June 4-9, 2006
3. XX Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 4-11, 2006
4. Nano-E/GDR-E06 Meeting on Science and Applications of Nanotubes, Obernai (France), October 16-19, 2006
5. 8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters"(IWFAC'2007) St Petersburg (Russia), July 2-6, 2007
6. GDR-I Nano-I Annual Meeting on Science and Applications of Nanotubes, Autrans (France), October 15-19th, 2007
7. XXII Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 1-8, 2008
8. International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Polvijärvi (Finland), August 3-9, 2008

Публикации

Основные результаты опубликованы в 21 работе: 6 статей в международных журналах, из них 3 статьи в журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией, и 15 тезисов международных конференций. Список публикаций по теме диссертации приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав и списка основных результатов. Ее объем составляет 121 страницу, включая 51 рисунок и список литературы из 102 наименований.

II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований.

В Главе I приведен обзор литературы, посвященной одностенным нанотрубкам трех типов: из углерода, из нитрида бора и из смеси углерода и нитрида бора (гетерофазные C:BN нанотрубки). Описаны особенности электронной структуры, КР и поглощения света в одностенных нанотрубках на основе углерода и нитрида бора. Глава состоит из трех параграфов.

В *первом параграфе* рассматриваются одностенные углеродные нанотрубки, вводятся основные понятия, способ описания одностенных нанотрубок и их классификация, основанная на способе сворачивания графитовой плоскости [1,2].

Каждая трубка представляет собой цилиндрическую поверхность, образованную полосой конечной ширины идеальной графитовой плоскости, “склеенной” в соответствии с правилами симметрии. Диаметр трубки определяется шириной такой полосы, измеряемой числом n укладываемых в нее гексагональных ячеек, и хиральностью (или спиральностью), возникающей при склеивании концевых ячеек, принадлежащих рядам, отстоящим друг от друга на m гексагонов. Пара индексов (n, m) полностью определяет геометрию трубки. Диаметр ОУН, синтезированных разными способами, варьируется в диапазоне 0.4-2.0 нм. Стабильной формой существования ОУН являются пучки, включающие по 15-100 нанотрубок близкого диаметра.

При синтезе ОУН используют различные методы: дуговой разряд, газофазное разложение СО при высоких давлениях (HiPCO) и др. [2]. Метод лазерной абляции, с помощью которого синтезированы ОУН, изучаемые в данной работе, применяется для синтеза сравнительно давно. Однако, ранее для синтеза всегда использовались импульсные лазеры. В связи с этим невозможно было достичь постоянных температурных условий на поверхности мишени. При применении непрерывного СО₂ лазера можно добиться стабильных температурных режимов, изменяя только один параметр - мощность излучения лазера.

Также в *первом параграфе* приводятся базовые сведения об оптическом поглощении и резонансном комбинационном рассеянии света в ОУН, обсуждается влияние геометрических параметров нанотрубки на форму спектра поглощения и положение линий КР спектра [6]. Проанализированы особенности резонансного рассеяния света в ОУН, плотность электронных состояний которых представляет собой дискретный набор симметрично расположенных относительно энергии Ферми пиков. Энергетический зазор между симметричными максимумами (E_{ij}) определяется геометрией нанотрубки. Для нанотрубок с металлической проводимостью E_{iim} существенно больше, чем для полупроводниковых нанотрубок того же диаметра E_{iis} .

Обсуждаются различные методы создания суспензий ОУН оптического качества. В таких суспензиях нанотрубки оказываются изолированными друг от друга прослойкой из молекул поверхностно-активного вещества. При центрифугировании с высоким ускорением наиболее тяжелые компоненты -

примеси и неразбитые пучки нанотрубок - оседают на дно кюветы, а верхняя часть раствора содержит наиболее легкие одиночные одностенные нанотрубки, окруженные молекулами сурфактанта. Такие суспензии могут быть использованы в качестве слабо рассеивающих оптических сред для создания эффективных насыщающихся поглотителей в резонаторах твердотельных лазеров.

Во *втором параграфе* обсуждаются свойства одностенных нанотрубок из нитрида бора. К настоящему времени известен единственный метод, применение которого привело к успешному синтезу ОБННТ – метод лазерной абляции [3]. Этот метод реализован в Национальном Французском Центре Аэрокосмических Исследований (ONERA). Присутствие фрагментов BN в стенках полученных углеродных нанотрубок было обнаружено с помощью элементного анализа, сопряженного с электронной микроскопией высокого разрешения. Средний диаметр нанотрубок составлял около 2 нм.

Теоретические работы предсказывают величину запрещенной зоны в BN одностенных нанотрубках 5.5.-6.5 эВ при наличии сильных экситонных эффектов [7,8]. Оптический экспериментальный анализ ОБННТ весьма затруднен из-за большого количества примесей в образце и дефектов в стенках нанотрубок. Однако, были получены спектры поглощения, в которых материал характеризуется поглощением в диапазоне более 5.5 эВ [9].

Моделирование фоновой структуры ОБННТ [10,11] позволило рассчитать положения мод в спектрах комбинационного рассеяния света. Согласно этим работам, частоты колебаний атомов в плоскости стенок нанотрубки лежат в диапазоне 1370-1380 см^{-1} . При уменьшении диаметров частота возрастает. Для нанотрубок с диаметром 2 нм сдвиг частоты КР этой моды составляет 1380 см^{-1} . Также предсказано, что в спектрах должны наблюдаться «дыхательные моды» КР с частотами в диапазоне 50 – 200 нм. Однако, следует отметить, что согласие между экспериментальными данными и теоретическими расчетами отсутствует. По данным [12], в спектрах КР (при возбуждении в УФ диапазоне) наблюдается мода, частота которой незначительно (на 3 см^{-1}) сдвинута относительно моды гексагонального нитрида бора, наблюдаемой на 1366 см^{-1} . Экспериментально «дыхательные» моды КР не наблюдались.

В *третьем параграфе* рассматриваются, так называемые, «гетерофазные» одностенные нанотрубки, состоящие из кластеров углерода и нитрида бора. По данным численных расчетов [4,5], электронные свойства таких нанотрубок могут изменяться в зависимости от соотношения фаз в стенке нанотрубки. При увеличении содержания нитрида бора расстояние между первыми сингулярностями Ван-Хова электронной плотности состояний по теоретическим расчетам увеличивается, то есть запрещенная зона таких нанотрубок должна расти. Таким образом, можно было бы создать одностенные нанотрубки с желаемой шириной запрещенной зоны, которая задается соотношением углерода и нитрида бора, а не геометрическими параметрами. Возможность изменения соотношения фракций на этапе синтеза открывает перспективу получения нанотрубок с заданными электронными характеристиками. До

настоящего времени оптических исследований подобных структур не проводилось, поскольку выход материала был слишком мал. Однако, принципиальная возможность существования гетерофазных C:BN нанотрубок была продемонстрирована в работе [13], в которой одностенные нанотрубки были синтезированы методом лазерной абляции.

В Главе 2 представлены схемы экспериментальных установок, и описана методологическая часть работы.

В работе исследовались одностенные нанотрубки из углерода или из нитрида бора, полученные методом лазерной абляции. Гетерофазные одностенные нанотрубки из смеси углерода и нитрида бора были получены методом дугового разряда. В каталитической смеси анода часть углеродного порошка заменялась на гексагональный нитрид бора.

Образцы нанотрубочного материала исследовалась методом комбинационного рассеяния света, в микро-конфигурации, в геометрии обратного рассеяния. Использовался тройной монохроматор *Jobin Yvon S-3000*. Спектры были зарегистрированы при возбуждении излучением ионных *Ar* и *Kr* лазеров с рабочими длинами волн 457.9 нм, 488.0 нм, 501.7 нм, 514.5 нм, 568.2 нм и 647.1 нм. Для температурных измерений использовалась вакуумируемая оптическая печь с возможностью стабилизации температуры в области 80 - 650 К.

Спектры оптического поглощения измерялись на двухлучевом спектрофотометре *Lambda-950 (Perkin Elmer)* в широком спектральном диапазоне (190-2000 нм). В процессе приготовления суспензий ультразвуковая обработка производилась на приборе *Hielsher UP200H* (1 час, 450 Вт). Ультрацентрифугирование выполнялось на центрифуге *Beckman-Coulter Maxima-E* (140 000 g, 1 час). Измерение оптического поглощения водных суспензий углеродных и C:BN нанотрубок производилось в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Для измерения поглощения нитрида бора и одностенных нанотрубок из нитрида бора образцы из суспензий этанола или воды наносились на сапфировые подложки и медленно высушивались при комнатной температуре.

Получение изображений нанотрубок с высоким разрешением осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе *Phillips CM20* с управляющим напряжением 200 кВольт.

Глава 3 посвящена анализу одностенных углеродных нанотрубок, полученных методом лазерной абляции. Особенность этого метода заключается в использовании для испарения мишени

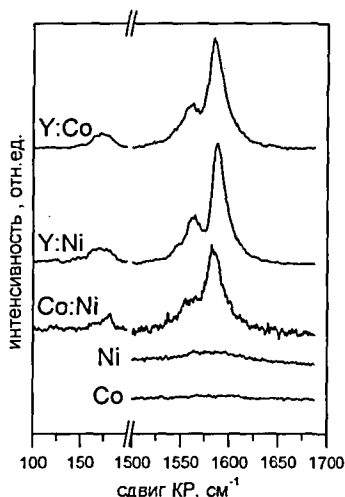


Рис. 1. Спектры КР ОУН, синтезированных при использовании различных катализаторов.

непрерывного CO₂ лазера высокой мощности (1500 Вт). Для синтеза ОУН были использованы различные катализаторы и температурные режимы. Полученные ОУН были впервые охарактеризованы оптическими методами: КР и поглощением света. Таким образом, из спектров КР и поглощения была получена информация об эффективности синтеза и геометрических параметрах ОУН, их фоновой и электронной структуре в зависимости от типа используемого катализатора и от температуры мишени.

Для определения наиболее благоприятных условий для формирования ОУН были измерены спектры КР материала, полученного при использовании каталитических смесей *C:Co*, *C:Ni*, *C:Co:Ni*, *C:Y:Co* и *C:Y:Ni*.

Спектр КР одностенных нанотрубок имеет характерные особенности в диапазоне 100-300 см⁻¹ (дыхательные моды, соответствующие радиальным колебаниям нанотрубки, как целого) и 1592 см⁻¹ (тангенциальные моды, соответствующие колебаниям атомов углерода параллельно поверхности нанотрубки). Интенсивность мод КР пропорциональна количеству нанотрубок в материале, поэтому интенсивность неизменной по форме полосы с частотным положением 1592 см⁻¹ была использована для количественной оценки выхода ОУН при синтезе.

На рис.1 приведены спектры КР ОУН, синтезированных при использовании монометаллических катализаторов Co и Ni и биметаллических катализаторов Co:Ni, Y:Co и Y:Ni. Видно, что использование монометаллических катализаторов не приводит к образованию ОУН (тангенциальные моды в спектрах КР почти отсутствуют), тогда как при использовании биметаллических катализаторов в спектрах КР проявляются характерные особенности, свидетельствующие о присутствии ОУН.

Для наиболее активных катализаторов было исследовано влияние температуры синтеза на эффективность формирования нанотрубок и на их диаметр. Было обнаружено, что для смеси *C:Co:Ni* интенсивность тангенциальной моды резко возрастает при температуре вблизи 3500 К. Это означает, что нанотрубки формируются в узком температурном окне около 3500 К (рис.2). Для каталитических смесей *C:Y:Co* и *C:Y:Ni* влияние температуры на интенсивность тангенциальной моды, и, следовательно, на эффективность синтеза мало существенно (Рис.3). Это объясняется способностью смеси иттрий-металл-катализатор оставаться в жидком состоянии

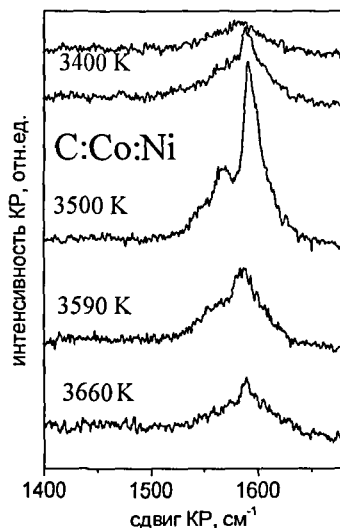


Рис.2. Спектры КР ОУН, синтезированных методом лазерной абляции с использованием каталитической смеси Ni:Co при различных температурах.

при более низких температурах, чем температура плавления чистых никеля и кобальта.

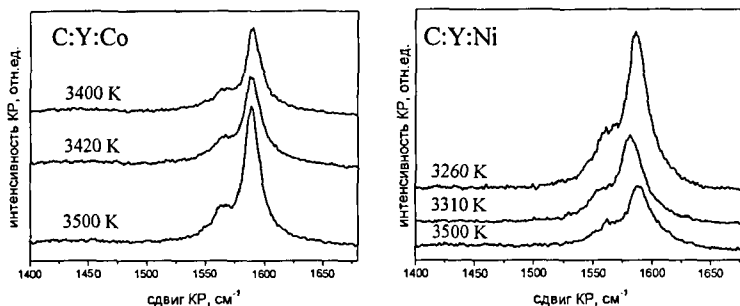


Рис.3. Спектры КР ОУН, синтезированных методом лазерной абляции с использованием каталитической смеси Y:Ni и Y:Co при различных температурах.

Для определения влияния температуры синтеза и состава катализатора на диаметры нанотрубок были измерены спектры КР в низкочастотном диапазоне. Положения дыхательных мод ОУН (радиальные колебания НТ как целого) напрямую связаны с их диаметрами. На рис. 4 представлены КР спектры ОУН в низкочастотном диапазоне. Согласно эмпирической формуле (1), частоты дыхательных мод одностенных нанотрубок обратно пропорциональны их диаметрам [14]:

$$\omega = \frac{C_1}{d} + C_2, \quad (1)$$

где ω - частота КР в см^{-1} , d – диаметр нанотрубки (в нм), значения $C_1 = 234$ и $C_2 = 10 \text{ см}^{-1}$.

Видно, что при уменьшении температуры мишени положение доминирующей моды в полосе дыхательных мод сдвигается в сторону меньших частот (от 172 до 164 см^{-1}) (рис.4). При этом, по формуле (1), средний диаметр нанотрубок увеличивается от 1.45 до 1.52 нм. При добавлении иттрия также происходит изменение частотного положения максимума в полосе дыхательных мод (от 185 до 172 см^{-1}) и увеличение средних диаметров от 1.34 до 1.45 нм.

На основе ОУН, синтезированных методом лазерной абляции, были приготовлены водные суспензии. На рис. 5 приведены спектры оптического поглощения суспензий ОУН, синтезированных методом дугового разряда и лазерной абляции при использовании одинакового катализатора Y:Ni.

Полосы поглощения абляционных нанотрубок E_{11}, E_{22}, \dots , соответствующие переходам между первыми, вторыми, ... сингулярностями Ван-Хова, сдвинуты в сторону больших длин волн (меньших частот). При этом диаметр нанотрубок, полученных методом лазерной абляции, составляет 1.5 нм, ширина распределения по диаметрам ± 0.3 нм.

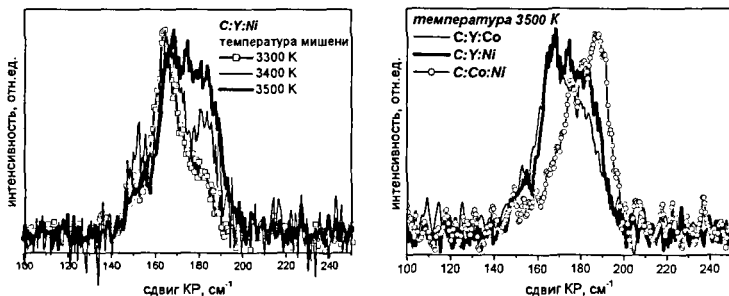


Рис. 4. Низкочастотная область КР спектров ОУН: влияние катализатора и температуры на диаметр ОУН.

Одним из применений полученных пленок и суспензий является использование их в качестве насыщающихся поглотителей для реализации режима синхронизации мод в твердотельных лазерах при получении пикосекундных и субпикосекундных импульсов. Набор диаметров ОУН, синтезированных методом лазерной абляции, отличается от ОУН, получаемых другими методами, поэтому можно получить среду, более эффективно поглощающую на определенной длине волны излучения. Поскольку спектр поглощения абляционных нанотрубок сдвинут в ИК-область, они могут быть более эффективными, чем дуговые, например, для Тm лазера, длина волны излучения которого составляет 1.93 мкм.

В Главе 4 представлены результаты исследования температурных эффектов в спектрах КР материалов на основе нитрида бора: гексагонального нитрида бора (*h-BN*), многостенных и одностенных нанотрубок из нитрида бора. Также обсуждаются спектры поглощения материала, содержащего одностенные нанотрубки из нитрида бора, полученные методом лазерной абляции.

На Рис.6 приведены термические зависимости спектров КР гексагонального нитрида бора, многостенных и одностенных нанотрубок из нитрида бора. Частотные положения тагенциальной моды при комнатной температуре составляют, соответственно, 1366, 1368 и 1365.5 см⁻¹. Сдвиг линии

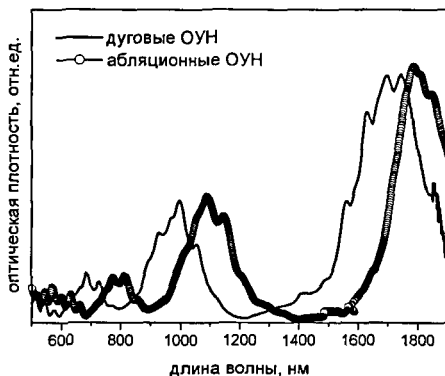


Рис.5. Спектры оптического поглощения суспензий ОУН, синтезированных методом дугового разряда и лазерной абляции при использовании одинакового катализатора.

многостенных нанотрубок относительно линии гексагонального нитрида бора интерпретирован в рамках размерных эффектов (модель пространственной локализации фононов “phonon confinement”). При малых размерах L кристаллов в процессе рассеяния участвуют не только фононы с $k=0$ (что соответствует центру зоны Бриллюэна), но и с $|k| \leq \pi/L$. Результатом вклада дополнительных фононов является асимметричное уширение линии КР, ширина и положение которой зависят от размеров кристалла. Чем меньше размер кристалла, тем сильнее уширение и сдвиг результирующей линии КР. В случае нормальной дисперсии происходит сдвиг линии КР в сторону меньших частот. Особенностью дисперсионной кривой фононов гексагонального нитрида бора является более низкая частота ТО-моды в центре зоны Бриллюэна (при $k=0$), чем в точках, соответствующих $k \neq 0$. Поэтому при уменьшении размеров кристаллов нитрида бора ТО-линия КР сдвигается в сторону больших частот.

В случае многостенных нанотрубок наблюдается увеличение частоты ТО-моды на 2 см^{-1} . Такая величина сдвига по расчетам работ [10,11] соответствует размерам кристаллов BN около 20 нм. Эта величина хорошо согласуется с диаметрами многостенных нанотрубок, определенными методом просвечивающей электронной микроскопии.

Во всех трех случаях температурная зависимость сдвига линии КР 1366 см^{-1} является нелинейной.

Существует два подхода к интерпретации температурной зависимости позиции линий КР. В линейном приближении температурные изменения фоновых частот определяются термическим изменением параметров решетки вещества. В нелинейном приближении также принимаются в расчет эффекты фонон-фононных взаимодействий. В нашем случае термические зависимости положения линий КР были аппроксимированы следующими нелинейными зависимостями:

$$\omega_{\text{hBN}} = 1367.6 - 9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 5.8 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$\omega_{\text{МБННТ}} = 1369.11 - 9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 7.5 \cdot 10^{-9} T^3$$

$$\omega_{\text{ОБННТ}} = 1367.3 - 9 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 25.8 \cdot 10^{-9} T^3$$

Таким образом, нелинейность третьего порядка, отвечающая за ангармонизм высших порядков, в одностенных нанотрубках существенно выше,

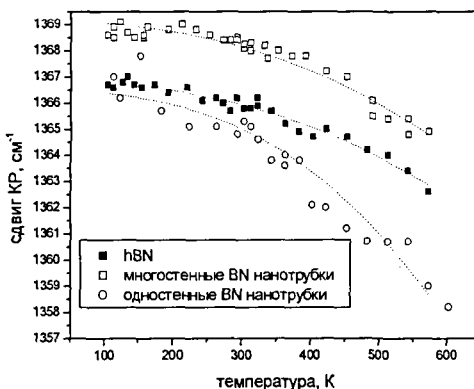


Рис.6. Термические зависимости спектров КР гексагонального нитрида бора, многостенных и одностенных нанотрубок из нитрида бора.

чем в многостенных нанотрубках и нитриде бора. Этот факт может быть объяснен наличием более сильного фонон-фононного взаимодействия в одностенных нанотрубках, поскольку их размер существенно меньше, чем размер внешних стенок МБННТ или кристаллитов нитрида бора, а кривизна поверхности значительно больше.

Спектры оптического поглощения ОБННТ были также исследованы на предмет обнаружения уникальных особенностей, характерных для ОБННТ (рис.7).

Материал, синтезированный методом лазерной абляции, представляет собой смесь следующих компонент:

- *структур на основе нитрида бора*
 - o ОБННТ со средним диаметром 2 нм и длиной от 100 нм до 1 мкм;
 - o частиц *h-BN* диаметром от 2 до 50 нм;
 - o пластинок *h-BN* толщиной в несколько слоев, длиной и шириной от 100 нм до нескольких мкм;
 - o концентрических сферических оболочек («луковиц») BN (от 1 до 5 слоев), некоторые из которых содержат внутри частицы бора диаметром от 2 до 20 нм;
- борной кислоты,
- оксида бора.

Спектр поглощения материала, содержащего одностенные BN нанотрубки, без очистки представляет собой широкополосный «фон» поглощения, возрастающий в УФ диапазоне. Ввиду отсутствия каких-либо спектральных особенностей, которые могли бы характеризовать ОБННТ, потребовалось разделение материала на фракции, в одной из которых превалировал бы определенный тип структур на основе нитрида бора – нанотрубки.

Поскольку борная кислота и оксид бора вступают в селективную реакцию со спиртом (например, с этанолом), они могут быть удалены из материала. Проблема дальнейшего разделения на фракции, содержащие отдельно нанотрубки из нитрида бора, сферические оболочки, частицы BN и тонкие пластинки, может быть разрешена с помощью центрифугирования суспензий в этаноле и микро-фильтрация.

Из материала, содержащего ОБННТ, были выделены две фракции. Одна состояла, в основном, из концентрических сферических оболочек BN, а вторая – из ОБННТ. Измеренные спектры (рис.7) сравнивались со спектром поглощения исходного порошка *h-BN*, производимого компанией *Sigma Aldrich*, из которого методом лазерной абляции и были синтезированы BN нанотрубки.

Аналогично одностенным углеродным нанотрубкам, в спектре поглощения которых в видимом и ИК диапазоне видно несколько полос, соответствующих переходам E_{11} , E_{22}, \dots , спектр поглощения одностенных нанотрубок из нитрида бора должен тоже представлять собой ряд полос поглощения, характеризующих переходы между соответствующими сингулярностями Ван Хова.

Согласно численным расчетам [7,8], запрещенная зона для одностенных нанотрубок из нитрида бора сильно зависит от хиральности только для

нанотрубок с диаметром менее 0.6 нм, тогда как средний диаметр нанотрубок, синтезируемых методом лазерной абляции, составляет около 2 нм [3]. Для нанотрубок с диаметрами более 1 нм запрещенная зона составляет от 5.5 до 6.5 эВ.

Из рис.7 видно, что ширина запрещенной зоны нитрида бора составляет около 6 эВ. Полоса поглощения на 6.1 эВ присутствует во всех трех спектрах, соответствующих поглощению *h*-BN, ОБННТ и концентрических сферических оболочек BN. Таким образом, можно заключить, что эта линия связана с наличием гексагональной структуры BN.

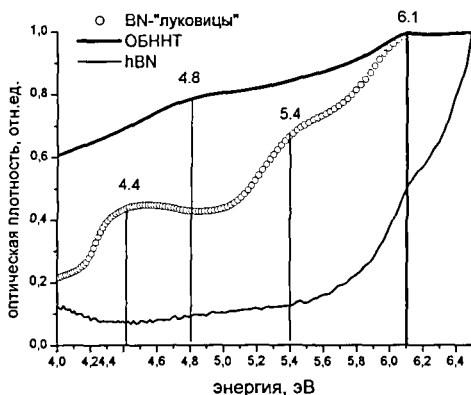


Рис.7. Спектры оптического поглощения ОБННТ, «луковицы» BN и гексагонального нитрида бора, зарегистрированные в УФ спектральном диапазоне. Спектры отнормированы на оптическую плотность, наблюдаемую при энергии возбуждения 6.5 эВ.

Полосы поглощения с максимумами на 4.4 и 5.4 эВ связаны с дефектной структурой BN. Аналогичные линии наблюдались в спектрах оптического поглощения дефектного ромбоэдрического нитрида бора *rh*-BN [15], который отличается от *h*-BN взаимным расположением листов BN. Такие полосы (4.4 и 5.4 эВ) были обнаружены также в спектрах поглощения фракции концентрических сферических оболочек BN.

В работе экспериментально обнаружено, что ширина запрещенной зоны ОБННТ составляет более 6 эВ. Основной особенностью спектра поглощения ОБННТ по сравнению со спектрами поглощения других материалов на основе BN является наличие максимума поглощения на 260 нм (4.8 эВ). Возникновение этой дополнительной широкой полосы, по-видимому, связано с наличием примесей в образце.

Показано, что в спектрах оптического поглощения наблюдаются особенности, соответствующие различным структурам на основе нитрида бора (*h*-BN, концентрическим сферическим BN-оболочкам и ОБННТ).

Глава 5 посвящена исследованию эффектов изменения ширины запрещенной зоны одностенных гетерофазных нанотрубок, синтезированных из смеси углерода и нитрида бора. В главе описываются изменения, наблюдаемые

в резонансных спектрах КР одностенных C:BN нанотрубок и в их спектрах оптического поглощения, вызванные добавлением нитрида бора в исходную смесь материалов, используемую при синтезе.

Оптимизирована методика приготовления оптических суспензий на основе одностенных нанотрубок, получены спектры поглощения. Выявлено, что при увеличении содержания нитрида бора в исходной смеси наблюдается сдвиг полос поглощения в коротковолновую область, то есть ширина запрещенной зоны увеличивается.

Образцы нанотрубок, полученные из смесей C:BN методом дугового разряда (содержание BN в исходной смеси от 0 до 50%), были охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Во всех случаях, независимо от содержания нитрида бора, наблюдались одностенные нанотрубки. Их длина и количество нанотрубок в пучке уменьшались при увеличении содержания BN. Однако, диаметр нанотрубок оставался неизменным (от 1.1 до 1.5 нм).

Для прямого измерения ширины запрещенной зоны необходимо было приготовить слабо рассеивающую оптическую среду, обладающую достаточным коэффициентом пропускания. Для подобных сред возможно наблюдение полос поглощения, соответствующих отдельным нанотрубкам. Для этого был развит и оптимизирован метод получения суспензий на основе одностенных нанотрубок с использованием поверхностно-активных веществ. Такой метод позволяет получать суспензии одиночных нанотрубок, окруженных молекулами сурфактанта, отделять их от примесей и пучков нанотрубок.

Были проведены исследования влияния мощности и времени ультразвукового воздействия на эффективность выделения фракции одиночных одностенных нанотрубок. Также были испробованы различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), и наиболее эффективные из них были выбраны для приготовления суспензий. Оптимизированная процедура состояла в следующем: 1 мг нанотрубок подвергался ультразвуковому воздействию в 1% растворе ПАВ - SDBS (Sodium dodecyl benzene sulfonate) в течение 40 минут. Мощность ультразвука составляла 450 Вт. Затем полученные суспензии были отцентрифугированы при ускорении 140 000 g в течение 1 часа. Верхняя фракция (3 мл из 4 мл) использовалась для измерения оптического поглощения нанотрубок.

Спектр оптического поглощения одностенных углеродных нанотрубок представлен на рис.8. Полосы E_{11} , E_{22} соответствуют переходам между первыми, вторыми сингулярностями Ван-Хова.

Для того, чтобы облегчить сравнение спектров нанотрубок с различным содержанием BN, была произведена нормировка спектров на максимум полосы поглощения.

Монотонные изменения ширины запрещенной зоны, коррелирующие с изменением концентрации BN фазы в исходной смеси, используемой при синтезе, наблюдались для всех регистрируемых полос поглощения, соответствующих полупроводниковым и металлическим нанотрубкам. На рис.9 приведены трансформации наиболее интенсивных полос поглощения E_{11} , E_{22}

для полупроводниковых нанотрубок. Изменения поглощения полос E_{11} , E_{22} ... коррелируют между собой. Как видно из приведенных спектров, при увеличении содержания нитрида бора происходит монотонный сдвиг поглощения в «синюю» спектральную область. Для E_{11} перехода полупроводниковых нанотрубок центр полосы поглощения сдвигается от 1730 нм до 1590 нм при изменении содержания нитрида бора в исходной смеси от 0 до 50%.

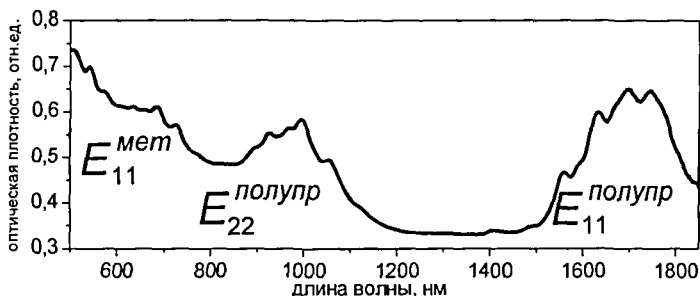


Рис.8. Спектр оптического поглощения одностенных углеродных нанотрубок в широком спектральном диапазоне.

Подобные сдвиги свидетельствуют об изменении ближайшего окружения углеродных атомов в стенке нанотрубки, то есть о замещении атома углерода атомом бора или азота. Возможно также встраивание «островков» гексагонального нитрида бора в графитовую стенку трубки. В любом случае, появление неуглеродных вкраплений должно приводить к именно такому сдвигу полос поглощения.

Спектроскопия КР также может являться эффективным косвенным методом регистрации изменения ширины запрещенной зоны при добавлении нитрида бора. При возбуждении в видимом диапазоне КР в нанотрубках является резонансным, поскольку нанотрубки поглощают видимый свет. Наибольший вклад в интенсивность сигнала КР будет внесен теми нанотрубками, для которых энергия одного из переходов между сингулярностями Ван Хофа электронной плотности состояний близка к энергии квантов возбуждающего излучения. При возбуждении в видимом диапазоне можно селективно возбудить полупроводниковые и металлические нанотрубки. Так, при длине волны возбуждающего света 514.5 нм в резонансных условиях находятся полупроводниковые нанотрубки, а при длине волны возбуждения 647 нм – металлические. Таким образом, можно селективно отследить влияние добавления VN на формирование металлических и полупроводниковых нанотрубок.

На рис.10 представлены спектры полосы «дыхательных» мод одностенных нанотрубок, синтезированных из смесей углерода и нитрида бора (содержание нитрида бора изменялось от 0 до 50 %). Видно, что при увеличении содержания нитрида бора дыхательные моды сдвигаются в сторону больших

частот. Для полупроводниковых нанотрубок центр полосы дыхательных мод сдвигается от 179 до 188 см^{-1} , а для металлических – от 177 до 198 см^{-1} . Таким образом, для металлических нанотрубок (при возбуждении 647 нм) влияние BN выражено сильнее, чем для полупроводниковых.

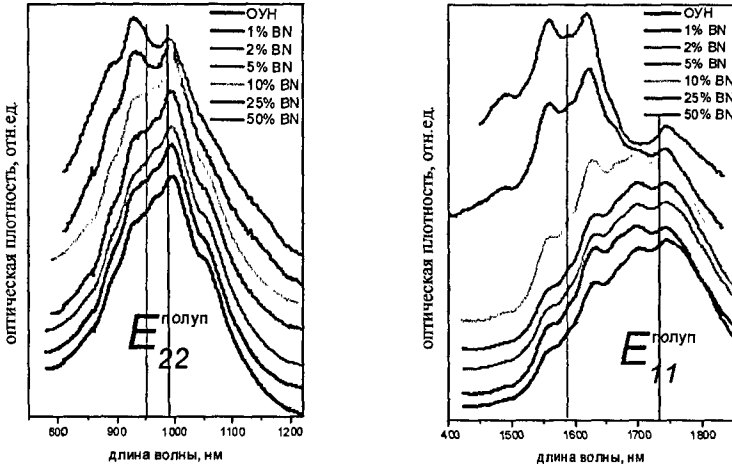


Рис. 9. «Синий» сдвиг полос поглощения E₁₁ и E₂₂ одностенных нанотрубок, синтезированных из смесей C:BN с содержанием нитрида бора от 0 до 50%.

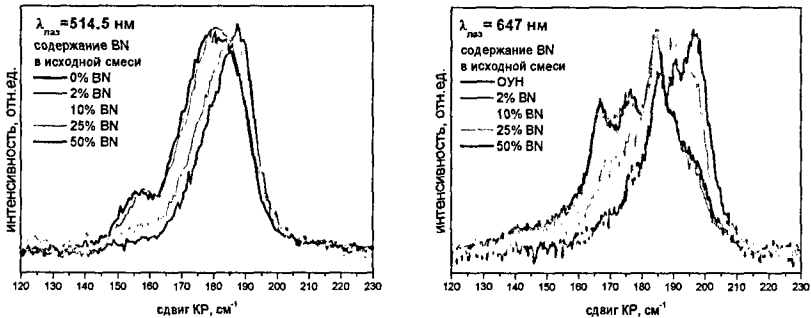


Рис. 10. Спектры полосы «дыхательных» мод КР, зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением 514.5 нм и 647 нм, для одностенных нанотрубок, синтезированных из смесей с различным содержанием углерода и нитрида бора.

Таким образом, можно заключить, что при повышении содержания нитрида бора происходит интегральное изменение электронной структуры набора нанотрубок, участвующих в процессе резонансного комбинационного рассеяния. Средняя ширина запрещенной зоны нанотрубок увеличивается, и в

результатирующем резонансном спектре моды, сдвинутые в “синюю” спектральную область, имеют большую интенсивность.

Еще один механизм, который может приводить к увеличению ширины запрещенной зоны – это уменьшение среднего диаметра нанотрубок. При этом в спектрах КР будет наблюдаться перераспределение интенсивностей «дыхательных» мод нанотрубок. Оптические методы не могут дать однозначный ответ на вопрос, чем именно обусловлен механизм увеличения ширины запрещенной зоны. Однако, ни прямые измерения диаметров на микроскопических изображениях высокого разрешения, полученных на просвечивающем электронном микроскопе, ни измерения электронной эмиссии C:BN нанотрубок не свидетельствуют в пользу гипотезы об изменении диаметров. Следовательно, можно заключить, что основной причиной коротковолнового спектрального сдвига полос поглощения является второй возможный механизм – встраивание B, N, или BN- кластеров в стенки нанотрубок.

Эффект увеличения ширины запрещенной зоны одностенных нанотрубок вследствие добавления нитрида бора в исходную смесь C:BN дает возможность подбирать материал с полосой поглощения, зависящей от содержания нитрида бора. Таким образом, еще на этапе синтеза можно задать электронные свойства получающихся одностенных нанотрубок, что очень важно для некоторых практических применений.

Суспензии нанотрубок могут быть использованы в качестве насыщающегося поглотителя для получения суб-пикосекундных импульсов в твердотельных лазерах. При этом появляется возможность подстраивать максимум полосы поглощения материала под рабочую длину волны лазера в диапазоне 1.5-1.6 мкм за счет сдвига максимума полосы поглощения E_{11} нанотрубок, синтезированных из смеси с различным содержанием C:BN фаз.

III. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В результате анализа интенсивностей и положений полос в спектрах КР и содержания нанотрубочной фракции в соответствующих электронно-микроскопических изображениях выявлено, что эффективность синтеза ОУН методом лазерной абляции максимальна при использовании каталитических смесей $C:Y:Co$, $C:Y:Ni$ и $C:Co:Ni$. В последнем случае синтез нанотрубок осуществляется в узком температурном диапазоне вблизи 3500 К. Понижение температуры синтеза и присутствие иттрия в каталитической смеси приводит к увеличению среднего диаметра нанотрубок.
2. Оптимизированы процессы изготовления водных суспензий оптического качества с диспергированными ОУН, синтезированными методом лазерной абляции. На основе анализа зарегистрированных спектров КР и оптического поглощения определены средние диаметры ОУН, полученных с использованием каталитической смеси $C:Y:Ni$ (1.5 ± 0.3 нм).
3. Получены спектры КР и спектры оптического поглощения одностенных нанотрубок из нитрида бора (ОБНТ). Установлено, что ширина запрещенной зоны ОБНТ составляет 6.1 эВ. При комнатной температуре ОБНТ характеризуются колебаниями в плоскости листа нитрида бора с частотой 1365.5 см^{-1} . Измерена характерная частота КР для многостенных нанотрубок из нитрида бора, составившая 1368 см^{-1} . Различия в положении и полуширинах линий интерпретированы как размерные эффекты, рассмотренные в рамках модели пространственной локализации фононов.
4. Зарегистрированы нелинейные температурные зависимости положения линии $\sim 1366 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР нитрида бора, ОБНТ и МБНТ в диапазоне температур 100-600К. Обнаружено, что нелинейность температурного сдвига линии КР максимальна для ОБНТ, имеющих наибольшую кривизну поверхности.
5. Обнаружено, что при одинаковых условиях синтеза одностенные нанотрубки, полученные из смесей $C:BN$, демонстрируют полосы оптического поглощения, сдвинутые в синюю спектральную область по отношению к соответствующим полосам в спектрах одностенных нанотрубок, синтезированных из чистого углерода. При соотношении фракций $C:BN$ 1:1 в исходной смеси сдвиг в видимую область спектра достигает 140 нм. В соответствующих спектрах резонансного КР обнаружено перераспределение интенсивностей дыхательных мод в сторону увеличения интенсивности мод, соответствующих нанотрубкам, обладающим большей величиной запрещенной зоны. Зарегистрированные изменения в спектрах КР и оптического поглощения интерпретированы как увеличение ширины запрещенной зоны при частичном внедрении BN в стенки углеродных нанотрубок.

Цитируемая литература.

1. S. Iijima, T. Ichinashi, "Single-shell Carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* 363 (1993) 603.
2. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", *New York: Academic Press (1996) p. 912*
3. R. S. Lee, J. Gavillet, M.Lamy Chapellet et al., "Catalyst-free synthesis of boron nitride single-wall nanotubes with a preferred zig-zag configuration", *Phys. Rev. B* 64, (2001) 121405.
4. P.de Paiva, J.R.Cachny, S. Azevedo, "Stability and electronic structure of $B_xN_xC_x$ Nanotubes", *JACS Phys: Condens.* 18 (2006) p.10871 – 10879.
5. J. Choi, Y.-H. Kim, K.J.Chang and D.Tomanek, "Itinerant ferromagnetism in heterostructured C/BN nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 67 (2003) 125421.
6. A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow et al., "Diameter-Selective Raman scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", *Science* 275 (1997) p.187.
7. C. Attacalite, L. Wirtz, A. Marini and A. Rubio, "Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field", *Phys. stat. sol. (b)* 244 (2007) p.4288–4292.
8. L. Wirtz, A. Marini, and A. Rubio, "Excitons in Boron Nitride Nanotubes: Dimensionality Effects", *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) p.126104.
9. J. S. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle et al., "Optical Transitions in Single-Wall Boron Nitride Nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) p.037405.
10. L. Wirtz, A. Rubio, R. Arenal de la Concha and A.Loiseau, "Ab initio calculations of the lattice dynamics of boron nitride nanotubes", *Phys. Rev. Lett.* 68 (2003) p.045425.
11. L. Wirtz, M.Lazzeri, F.Mauri and A. Rubio, "Raman spectra of BN nanotubes: Ab initio and bond-polarizability model calculations", *Phys. Rev. Lett.* 71 (2005) p.241402(R).
12. R. Arenal, A. C. Ferrari, S. Reich et al., "Raman spectroscopy of Single-wall boron nitride nanotubes", *NanoLetters* 6 (2006) p.1812-1816.
13. S. Enouse, O.Stephan, M.Clerup et al., "C-BN Patterned SWNT synthesized by laser vaporization", *Nanoletters* 7 (2007) p.1856 – 1862.
14. H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, et al., "Determination of single-wall carbon nanotube diameters from the Raman response of the radial breathing mode", *Eur.Phys. J. B.* 22 (2001) 307-320.
15. P.Gevko, L.Bulusheva, A. Oktorub et al., "Optical absorption of boron nitride nanomaterials", *Phys.Stat.Solidi (b)* 245 (2008) p.2107–2110 .

Список публикаций по теме диссертации:

1. N. R. Arutyunyan , E. D. Obratsova , M. Silly, P. Jaffrennou , B. Attal-Tretout , A. Loiseau and A. L. Chuvilin , " Thermal effects in Raman spectra of hexagonal boron nitride and nanotube-containing boron nitride soot ", *Phys. Stat. Sol. (b)*, 243 (2006) p.3316-3319.
2. M. Cau , N. Dorval , B. Attal-Tretout , J. L. Cochon , D. Pigache , A. Loiseau , N. R. Arutyunyan et.al., " Synthesis of single-walled carbon nanotubes with the laser vaporization method: Ex situ and in situ measurements ", *Phys. Stat. Sol. (b)*, 243 (2006) p.3063-3068.
3. F. V. Golikov , A. S. Pozharov , E. D. Obratsova , N. R. Arutyunyan et.al., " Synthesis and characterization of single-walled carbon nanotubes grown by chemical deposition of ethanol vapor ", *Advances in Science and Technology* , 48 (2006) p.31-36.
4. N.R.Arutyunyan, V.V.Grebenyukov, E.D.Obratsova et.al., «Complex study of single-wall nanotubes synthesized from C:BN mixtures», *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 16 (2008), p.100–105.
5. V.V.Grebenyukov, E.D.Obratsova, A.S.Pozharov, N.R.Arutyunyan, A.A.Romeikov, I.A.Kozyrev, "Arc-synthesis of single-walled carbon nanotubes in nitrogen atmosphere", *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 16 (2008), p.62-66.
6. V.I. Kleshch, E.D. Obratsova, N.R. Arutyunyan et al., "Field emission from single-wall nanotubes synthesized from C:BN mixtures", *Phys. Stat. Sol. (b)*, 1-4 (2008), p.3316-3319.
7. Н.Р. Арутюнян, С.В. Терехов, Е.Д. Образцова и др., "Комбинационное рассеяние света как метод диагностики одностенных углеродных нанотрубок, синтезированных различными методами", 23 съезд по спектроскопии, Звенигород, 2005, Тезисы докладов, стр. 167.

8. E.D. Obratsova, S.N. Bokova, N.R. Arutyunyan, A.V. Osadchy, M.Fujii, S.Hayashi, F.Simon, R.Pfeiffer, H.Kuzmany "Complex optical spectroscopy of nanostructures based on single-wall carbon nanotubes", Abstracts of 11th International Ceramic Congress & 4th Forum on New Materials, Acireale, Sicily, Italy, June 4-9, 2006, p. 161.
9. F.V. Golikov, A.S. Pozharov, E.D. Obratsova, N.R. Arutyunyan, S.V. Terekhov, A.I. Chernov, L.D. Iskhakova, A.V. Lobach, Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotubes growth by chemical deposition of ethanol vapor, Abstracts of 11th International Ceramic Congress & 4th Forum on New Materials, Acireale, Sicily, Italy, June 4-9, 2006, p.160.
10. N.R. Arutyunyan, E.D. Obratsova, M.G.Silly et. al., "Thermal effects in Raman spectra of hexagonal boron nitride and nanotube-containing boron nitride soot", Book of abstracts of XX Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 4-11, 2006, p.42.
11. E.D. Obratsova, F.V. Golikov, L.D. Iskhakova, A.S. Pozharov, N.R. Arutyunyan, A.I. Chernov, S.V. Terekhov, V.I.Konov, A.V. Lobach "Thin films of individual single-wall carbon nanotubes for non-linear optical applications", Book of abstracts of XX Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 4-11, 2006, p. 89.
12. N.R. Arutyunyan, A.I. Chernov, V.V. Grebenyukov, A.S. Pozharov, E.D. Obratsova "Optical Investigations of Single-Wall Nanotubes Synthesized by arc-discharge technique from BN:C mixture", Book of abstracts of Nano-E/GDR-E06 Meeting on Science and Applications of Nanotubes, Obernai (France), October, 16-19 (2006), p. P3 .
13. V.V. Grebenyukov, A.S. Pozharov, N.R. Arutyunyan et al., "Arc-synthesis of single-walled nanotubes from BN:C mixture", Book of abstracts of Nano-E/GDR-E06 Meeting on Science and Applications of Nanotubes, Obernai (France), October, 16-19 (2006), p. P27.
14. N.R.Arutyunyan, V.V.Grebenyukov, E.D.Obratsova et al., «Complex study of single-wall nanotubes synthesized from C:BN mixtures», Book of Abstracts of 8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters'2007", St.-Petersburg (Russia), July 2-6, 2007, p.201
15. V.V.Grebenyukov, E.D.Obratsova, A.S.Pozharov, N.R.Arutyunyan, A.A.Romeikov, I.A.Kozyrev, "Arc-synthesis of single-walled carbon nanotubes in nitrogen atmosphere", Book of Abstracts of 8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters'2007", St.-Petersburg (Russia), July 2-6, 2007, p.2035.
16. S.N.Bokova, A.I.Chernov, N.R.Arutyunyan, E.D.Obratsova "Comparison of different regimes of ultrasonic treatment in process of formation of nanotube-based optical media", Book of Abstracts of GDR-I Nano-I Annual Meeting on Science and applications of Nanotubes, October 15-19th 2007, Autrans (France), p. 2.16.
17. V.Klesch, E.D. Obratsova, N.R. Arutyunyan, V.V. Grebenyukov, A.S. Pozharov, A.N. Obratsova, "Field emission properties of single-wall nanotubes synthesized from C:BN mixtures", Book of Abstracts of GDR-I Nano-I Annual Meeting on Science and applications of Nanotubes, October 15-19th 2007, Autrans (France), p.9.1.
18. V.I. Kleshch, E.D. Obratsova, N.R. Arutyunyan et.al., "Field emission from single-wall nanotubes synthesized from C:BN mixtures", Book of abstracts of XX Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 1-8, 2008, p. 90.
19. A. Lobach, N. Spitsina, E. Obratsova, N. Arutyunyan et al., "Novel approaches to purification of single-wall boron nitride nanotubes", Book of abstracts of XXII Int. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg (Austria), March 1-8, 2008, p. 128.
20. N. Arutyunyan, E. Obratsova, V. Grebenyukov et.al., "Bandgap "blue" shift of single-wall nanotubes grown by arc-discharge from C:BN mixtures", Book of Abstracts of International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Polvijärvi (Finland), August 3-9, 2008, p.19.
21. V. Grebenyukov, S. Bokova, A. Pozharov, N. Arutyunyan, "Arc-discharge synthesis of single-wall nanotubes from C:BN:B₄C catalytic mixture", Book of Abstracts of International Workshop "Nanocarbon Photonics and Optoelectronics", Polvijärvi (Finland), August 3-9, 2008, p.28.

Бумага для множительных аппаратов. Печать офсетная.

Формат 60x84/16. Тираж 100 экз. Заказ №869

Типография ООО "ФЭД+", Москва, ул. Кедрова, д. 15, тел. 774-26-96